

Міністерство освіти і науки України
Інженерний інститут Запорізького національного університету

Т.М. Нестеренко

ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСІВ ВИРОБНИЦТВА КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ

Конспект лекцій
для здобувачів ступеня вищої освіти магістра
спеціальності 136 “Металургія”
освітньо-професійної програми “Металургія кольорових металів”

Затверджено
Вченою радою ЗНУ
Протокол № 10 від 14.06.2019 р.

Запоріжжя
2019

УДК 669.2/8(075)
Н561

Нестеренко Т.М. Технологічні особливості процесів виробництва кольорових металів : конспект лекцій для здобувачів ступеня вищої освіти магістра спеціальності 136 “Металургія” освітньо-професійної програми “Металургія кольорових металів”. Запоріжжя : ЗНУ, 2019. 79 с.

Конспект лекцій містить теоретичні основи і особливості технологій основних процесів виробництва кольорових металів, методики технологічних розрахунків металургійних процесів, питання для самоконтролю, перелік ключових термінів і понять, список літератури.

Призначено для здобувачів ступеня вищої освіти магістра спеціальності 136 “Металургія” освітньо-професійної програми “Металургія кольорових металів”, які вивчають дисципліну “Технологічні особливості процесів виробництва кольорових металів”.

Рецензент

М.Ю. Пазюк, д.т.н., проф., завідувач кафедри автоматизованого управління технологічними процесами

Відповідальний за випуск

Ю.Ф. Терновий, д.т.н., проф., завідувач кафедри металургії

ЗМІСТ

Вступ.....	5
Розділ 1. Виробництво кольорових металів з рудної сировини.....	7
Тема 1. Загальна характеристика процесів виробництва кольорових металів.....	7
1.1 Класифікація і характеристика кольорових металів, металургійних процесів виробництва кольорових металів.....	7
1.2 Сировинні джерела кольорової металургії, їх підготовка до металургійної переробки.....	9
1.3 Методологія складання матеріальних балансів металургійного процесу виробництва кольорових металів.....	11
Питання для самоконтролю.....	13
Тема 2. Вилуговування в металургії кольорових металів.....	14
2.1 Класифікація процесів вилуговування.....	14
2.2 Методи вилуговування.....	16
2.3 Технологічні особливості вилуговування бокситів за способом Байєра.....	18
Питання для самоконтролю.....	20
Тема 3. Випалювання в металургії кольорових металів.....	21
3.1 Технологічні особливості випалювання молібденітового концентрату.....	21
3.2 Технологічні особливості спікання боксито-содово-вапнякової шихти.....	24
Питання для самоконтролю.....	25
Тема 4. Рудні плавки в металургії кольорових металів.....	26
4.1 Технологічні особливості електролітичного виплавлення алюмінію.....	26
4.2 Технологічні особливості електролітичного виплавлення магнію.....	28
Питання для самоконтролю.....	31
Розділ 2. Виробництво кольорових металів із вторинної сировини.....	32
Тема 5. Первинна обробка вторинної сировини кольорових металів.....	32
5.1 Принцип створення і елементи побудови технологічної схеми переробки вторинної сировини кольорових металів.....	32
5.2 Технологічні особливості сортування вторинної алюмінієвої сировини.....	34
5.3 Технологічні особливості розбирання вторинної алюмінієвої сировини.....	35
Питання для самоконтролю.....	
Тема 6. Плавлення вторинної сировини кольорових металів у полумєневих печах.....	37
6.1 Теоретичні основи плавлення вторинної алюмінієвої сировини.....	37
6.2 Технологічні особливості плавлення вторинної алюмінієвої сировини у двокамерній відбивній печі.....	39
6.3 Технологічні особливості плавлення вторинної алюмінієвої	

сировини в короткобарабанній печі.....	40
6.4 Технологічні особливості плавлення вторинної алюмінієвої сировини у шахтних печах та під час комбінування плавильних агрегатів.....	41
Питання для самоконтролю.....	41
Тема 7. Плавлення вторинної сировини кольорових металів в електропечах.....	42
7.1 Технологічні особливості плавлення вторинної алюмінієвої сировини в індукційній тигельній печі.....	42
7.2 Технологічні особливості плавлення вторинної алюмінієвої сировини в індукційній каналній печі.....	44
7.3 Переробка вторинної магнієвої сировини в печах з сольовим обігрівом.....	45
Питання для самоконтролю.....	46
Тема 8. Гідрометалургійна переробка вторинної сировини кольорових металів.....	47
8.1 Гідрометалургійні способи переробки сольових алюмінієвих шлаків.....	47
8.2 Гідрометалургійні способи переробки відходів виробництва тетрахлориду титану.....	50
Питання для самоконтролю.....	51
Розділ 3. Рафінування кольорових металів.....	53
Тема 9. Електролітичне рафінування кольорових металів.....	53
9.1 Електролітичне рафінування алюмінію.....	53
9.2 Електролітичне рафінування титану та його відходів.....	55
Питання для самоконтролю.....	57
Тема 10. Хроматографічні та екстракційні методи поділу та очищення кольорових металів.....	58
10.1 Здійснення сорбційного процесу та його розрахунок.....	58
10.2 Йonoобмінна хроматографія.....	62
10.3 Здійснення екстракційного процесу та його розрахунок.....	64
Питання для самоконтролю.....	67
Тема 11. Рафінування кольорових металів дистиляцією та ректифікацією.....	68
11.1 Технологічні особливості очищення алюмінію дистиляцією.....	68
11.2 Технологічні особливості очищення тетрахлориду титану ректифікацією.....	69
Питання для самоконтролю.....	70
Тема 12. Кристалізаційні методи отримання надчистих металів.....	71
12.1 Загальна характеристика кристалізаційних методів отримання надчистих металів.....	71
12.2 Технологічні особливості отримання особливо чистого алюмінію.....	74
Питання для самоконтролю.....	75
Використана література.....	76

ВСТУП

Дисципліна “Технологічні особливості процесів виробництва кольорових металів” входить до циклу професійної підготовки здобувачів ступеня вищої освіти магістра спеціальності 136 “Металургія” освітньо-професійної програми “Металургія кольорових металів”. Вона є дисципліною за вибором закладу вищої освіти.

Дисципліна “Технологічні особливості процесів виробництва кольорових металів” є комплексною, ґрунтується як на загальноосвітніх (загальна хімія, математика, фізика), так і на спеціальних (“Металургія кольорових металів”, “Конструкції технологічних агрегатів кольорової металургії” та ін.) дисциплінах. Вона тісно пов’язана з фаховою дисципліною “Фізико-хімічні процеси виробництва кольорових металів”, передуює вивченню дисциплін “Нанотехнології в кольоровій металургії”, “Плазмові процеси в кольоровій металургії”, “Інноваційні методи виробництва кольорових металів”, “Виробництво спеціальних матеріалів в кольоровій металургії” та ін.

Для виробництва кольорових металів слід створювати і використовувати такі технологічні схеми переробки металургійної сировини, які забезпечують її комплексне використання, відсутність або мінімальну кількість токсичних викидів і відвальних продуктів, високу інтенсивність процесів, не порушують екологічну рівновагу в навколишньому природному середовищі, мають мінімальну енергомісткість, використовують сучасне обладнання.

Під час проектування нових виробництв кольорових металів та аналізу роботи наявних складають матеріальні баланси металургійних процесів. За даними матеріальних балансів відповідних процесів розраховують теплові баланси, вибирають обладнання, обчислюють витратні коефіцієнти, вихід продукту та інші показники металургійних процесів.

Метою викладання дисципліни «Технологічні особливості процесів виробництва кольорових металів» є формування у студентів професійних знань з теоретичних основ і практичного здійснення сучасних процесів виробництва кольорових металів з рудної і вторинної сировини, необхідних для пошуку оптимальних технологічних схем та обладнання для виробництва кольорових металів, формування навичок оцінювати різні способи вдосконалення відповідних процесів.

Завданням дисципліни є вивчення теоретичних основ та технологічних особливостей процесів виробництва кольорових металів з рудної і вторинної сировини, оволодіння методиками проведення технологічних розрахунків металургійних процесів, а також аналізу технологічних схем виробництва кольорових металів.

У результаті вивчення навчальної дисципліни студент повинен

знати:

- класифікацію, властивості й області застосування кольорових металів різного ступеня чистоти;
- основні види сировини для виробництва кольорових металів, сучасні

технологічні схеми переробки рудної і вторинної сировини кольорових металів;
– класифікацію металургійних процесів, фізико-хімічну суть і технологічні особливості основних металургійних процесів виробництва кольорових металів сучасними способами;

– основні стадії технологічного процесу металургійної переробки сировини;

– будову, принцип дії типового металургійного обладнання;

– методики проведення технологічних розрахунків металургійних процесів виробництва кольорових металів та їх сполук;

– заходи щодо заощадження енергії і металу, подання шкідливих дій на навколишнє середовище;

уміти:

– аналізувати останні досягнення науки і техніки, передовий світовий досвід щодо виробництва кольорових металів та їх сполук;

– оцінювати переваги та недоліки металургійних технологій, що використовуються при виробництві кольорових металів;

– виконувати технологічні розрахунки процесів виробництва кольорових металів,

– використовувати методики обчислення параметрів і показників металургійних процесів виробництва кольорових металів та їх сполук;

– знаходити оптимальні режими проведення металургійних процесів виробництва кольорових металів;

– розробляти оптимальні технологічні схеми для виробництва кольорових металів з рудної і вторинної сировини.

Набуті магістрами знання та навички з дисципліни “Технологічні особливості процесів виробництва кольорових металів” будуть необхідні їм при написанні кваліфікаційної роботи магістра, у подальшій професійній діяльності.

Розділ 1. ВИРОБНИЦТВО КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ З РУДНОЇ СИРОВИНИ

Тема 1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕСІВ ВИРОБНИЦТВА КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ

Мета вивчення теми: вивчити класифікацію кольорових металів і металургійних процесів їх виробництва, види металургійної сировини, методологію складання матеріальних балансів процесів виробництва кольорових металів.

План

- 1.1 Класифікація і характеристика кольорових металів, металургійних процесів виробництва кольорових металів.
- 1.2 Сировинні джерела кольорової металургії, їх підготовка до металургійної переробки.
- 1.3 Методологія складання матеріальних балансів металургійного процесу виробництва кольорових металів.

Ключові терміни і поняття: кольорові метали, металургійні процеси, руда, концентрат, хвости, промпродукт, рентабельний мінімум, збагачення, вторинна сировина, первинна обробка, потенційні вторинні ресурси, відходи виробництва, відходи споживання, поточні відходи, зворотні відходи, відвальні відходи, безповоротні втрати, випал, рудні плавки, рафінувальні плавки, вилуговування, повний матеріальний баланс, поелементний баланс, вилучення, витратні коефіцієнти, ступінь перетворення, вихід продукту.

1.1 Класифікація і характеристика кольорових металів, металургійних процесів виробництва кольорових металів

Завдяки унікальному поєднанню властивостей кольорові метали є одними з найважливіших конструкційних матеріалів сучасної цивілізації. Вони дозволяють ефективно вирішувати глобальні проблеми світового суспільства, що стосуються екології та енергозбереження.

Загальними ознаками металевого стану є металевий блиск і непрозорість, висока електро- та теплопровідність, висока пластичність (ковкість), кристалева структура, сірий коляр із забарвленням від світло-сірого до темно-сірого (за винятком червоної міді і жовтого золота).

Класифікація кольорових металів. Кольорові метали умовно поділяють на чотири групи: легкі, важкі, рідкісні, благородні.

До легких металів належать Al, лужні (Li, Na, K, Rb, Cs), лужноземельні (Mg, Be, Ba, Ca, Sr), тугоплавкий Ti, металоїди (Si, B).

Важкі метали поділяють на:

- а) основні – Cu, Ni, Zn, Sn, Pb;

б) малі – Co, As, Cd, Sb, Hg, Bi.

Рідкісні метали поділяють на:

а) легкі рідкісні – (Li), (Rb), (Cs), (Be);

б) тугоплавкі рідкісні – W, Mo, Ta, Nb, (Ti), Zr, V, Hf, Re;

в) розсіяні рідкісні – Ga, In, Tl, Ge, Se, Te;

г) рідкісноземельні () – Sc, Y, La, лантаноїди;

д) радіоактивні – Ra, Th, U, актиноїди.

До благородних металів належать Au, Ag, Pt, платиноїди (Ru, Rh, Pd, Os, Ir).

Класифікація металургійних процесів. Металургійні процеси, що використовують для виробництва кольорових металів, за умовами перебігу поділяють на піро-, гідро- та електрометалургійні.

До пірометалургійних процесів належать випал та плавлення.

Розрізняють такі види випалу: а) кальцинуючий; б) окислювальний; в) агломеруючий; г) відновлювальний; д) хлоруючий і фторуючий.

Металургійне плавлення за призначенням поділяють на рудне та рафінувальне. До рудного плавлення належать: а) відновлювальне; б) плавлення на штейн; в) електролітичне (електроліз розплавлених середовищ); г) металотермічне; д) реакційне.

Рафінувальне плавлення поділяють на: а) ліквацийне рафінування; б) окислювальне (вогневе) рафінування; в) сульфідуюче рафінування; г) хлорне рафінування; д) карбонільне рафінування; е) дистиляційне рафінування; є) кристалофізичне рафінування.

До гідрометалургійних процесів належать вилуговування, очищення розчинів від домішок та осадження металу з розчину.

Розрізняють вилуговування з хімічною реакцією та звичайне розчинення.

До процесів очищення розчинів від домішок належать такі: а) осадження малорозчинних сполук; б) кристалізація; в) цементация; г) екстракція; д) йонний обмін.

До процесів осадження металу з розчину належать: а) осадження малорозчинних сполук; б) кристалізація; в) цементация; г) відновлення газоподібними реагентами; д) електроліз водних розчинів.

До електрометалургійних процесів належать електролітичне осадження (електроліз з нерозчинним анодом) та електролітичне рафінування (електроліз з розчинним анодом). Розрізняють електролітичне осадження металів з водних розчинів та з розплавлених середовищ. Електролітичне рафінування відповідно поділяють на електрорафінування з водних розчинів та з розплавлених середовищ.

Основними вимогами до сучасного металургійного процесу виробництва кольорових металів є:

– максимальне вилучення цільового продукту, що наближається до теоретичного;

– комплексна переробка металургійної сировини з видобуванням усіх її складових (металів, елементів, сполук);

- використання сучасного технологічного обладнання з великою питомою продуктивністю;
- мінімальна енергомісткість;
- максимальне використання вторинних енергоресурсів;
- мінімальна собівартість цільових продуктів;
- максимальна механізація і автоматизація процесів;
- створення безпечних і безшкідливих умов праці та охорони навколишнього середовища.

Слід мати на увазі, що вимоги до сучасного металургійного процесу змінюватиметься в часі одночасно з підвищенням рівня розвитку науки і техніки. Тому можливе безперервне удосконалення технологічних процесів для досягнення граничних значень критеріїв їх завершеності.

1.2 Сировинні джерела кольорової металургії, їх підготовка до металургійної переробки

Сировиною для виробництва кольорових металів є руди та вторинна сировина (відходи виробництва і споживання).

Руда складається з мінералів (природних хімічних сполук) і порожньої породи (мінералів, що не містять метал, що вилучають, та інші корисні компоненти).

Руди поділяють на моно- і поліметалеві. Комплексна переробка руди передбачає вилучення всіх цінних компонентів.

За типом металвмісних мінералів руди кольорових металів поділяють на: сульфідні, окислені, самородні, змішані, хлоридні .

Рентабельний мінімум – мінімальний вміст основного металу, що визначає можливість і доцільність металургійної переробки даної руди. Його величина постійно знижується.

Вміст металів у рудній сировині підвищують збагаченням (видалення з неї порожньої породи). Розрізняють два різновиди процесів збагачення:

а) колективне збагачення – цінні компоненти руди залишаються в продукті збагачення;

б) селективне збагачення – кожний метал видаляють в окремий продукт, придатний до металургійної переробки.

Збагачення – сукупність процесів механічної переробки мінеральної сировини для підвищення концентрації цінних компонентів шляхом відокремлення від них порожньої породи і шкідливих домішок.

Процес збагачення складається з підготовки руди до збагачення, збагачення та попередньої підготовки концентрата до металургійної переробки.

Підготовка руди до збагачення складається з дроблення, подрібнення, сортування за розмірами грохоченням (розсіванням) і класифікації.

Збагачувальні процеси призначені для розділення мінеральних зерен на концентрат і відходи. Найбільше застосування мають гравітаційні, магнітні, флотаційні методи, методи електро- та фотометричної сепарації та ін. Метод

збагачення вибирають залежно від мінералогічного складу руди і фізичних властивостей мінералів, що розділяють.

Отриманий концентрат готують до металургійної переробки зневодненням. Метод зневоднення вибирають залежно від характеристики матеріалу, що зневоднюють, та вимог до залишкової вологості продукта.

Збагачення здійснюють методами механічної обробки, не зв'язаними з хімічними перетвореннями мінералів. До збагачення також можна віднести процеси первинної металургійної переробки рудної сировини, спрямовані на виділення з неї цінного компонента методами хімічної дії. Наприклад, отримання глинозему з бокситових руд, вольфрамового ангідриду з вольфрамових руд та ін. [1,2].

В результаті збагачення рудної сировини отримують концентрат, проміжний продукт і хвости (відходи). Якщо руда містить декілька цінних компонентів, то з неї отримують декілька концентратів.

Концентрат – продукт, у якому сконцентровано основну кількість цінного компонента.

Хвости (відходи) – продукти, у яких сконцентровано основну кількість порожньої породи та їх зростки.

Проміжний продукт (промпродукт) – механічна суміш вільних зерен корисних компонентів, порожньої породи та їх зростків. Промпродукти характеризуються нижшим порівняно з концентратом і більшим порівняно з відходами вмістом корисних компонентів.

Залучення вторинної сировини у металургійну переробку дозволяє зберігати (або економно витратити) природну рудну сировину, отримувати кольорові метали простішими і дешевшими металургійними методами, додатково збільшувати обсяг їх виробництва.

Вторинні ресурси – весь об'єм відходів, що утворюються в сфері матеріального виробництва й у невиробничій сфері. Відходи залучають в кругообіг безпосередньо в місцях їх утворення та через систему заготівлі, що поставляє вторинні ресурси у виробництво.

Потенційні вторинні ресурси – весь об'єм відходів, що утворюються в сферах виробництва і споживання, крім безповоротних втрат.

Відходи виробництва – залишки сировини, матеріалів і напівфабрикатів, що утворилися в процесі виробництва і частково або цілком втратили початкові споживчі якості та не відповідають стандартам.

Відходи споживання – це колишня готова продукція, яка була в споживанні або експлуатації і через фізичне чи моральне зношення втратила свої споживчі якості і не використовується за прямим призначенням.

Відходи виробництва і споживання поділяють на:

а) відходи, що утилізуються, – відходи, для яких існує технологія переробки, залучення їх в колообіг;

б) відходи, що не утилізуються, – відходи, для яких відсутня технологія переробки або за наявності технології утилізації залучати їх в колообіг економічно недоцільно.

Брухт кольорових металів – вироби й матеріали, що стали непридатними або втратили експлуатаційну цінність.

Відходи кольорових металів – відходи при виробництві виробів, а також непоправний брак.

Брутто брухту і відходів кольорових металів – загальна маса брухту і відходів із засміченістю.

Нетто брухту і відходів кольорових металів – маса брухту і відходів без засміченості.

Низькоякісні брухт і відходи – брухт і відходи, що не відповідають вимогам сортів основних груп.

Складний брухт – брухт з'єднаних виробів або їхніх частин із двох або більше кольорових металів і сплавів.

Грудковий брухт – оброблений брухт кольорових металів і сплавів, а також виробів із них, габарити яких не перевищують установлених нормами.

За способом використання відходи поділяють на поточні, зворотні, відвальні відходи та безповоротні втрати.

Відвальні відходи – відходи, що утворюються у виробництві, подальша переробка яких економічно недоцільна.

Підготовка вторинної сировини кольорових металів до металургійної переробки полягає у первинній обробці. Сутністю первинної обробки вторинної сировини кольорових металів є збагачення її для підготовки до металургійної переробки. Первинна обробка брухту і відходів – сортування, розбирання, приведення брухту і відходів до габаритних розмірів і відповідної маси, обробка стружки, (грохочення, дроблення, знежирювання, сушіння, магнітна сепарація), збагачення шлаків тощо. Ретельна підготовка вторинної сировини, яку здійснюють механічним, термічним і хімічним способами, визначає якість кольорових металів і сплавів, що отримують.

Для організації збирання, здавання та промислової переробки вторинної сировини кольорових металів потрібно виконувати такі організаційні заходи:

- а) визначати кількості та види відходів за джерелами утворення;
- б) класифікувати відходи, визначати норми повернення відходів;
- в) встановлювати ціни на відходи;
- г) розробляти інструктивні матеріали щодо збирання, зберігання і первинної обробки брухту та відходів.

1.3 Методологія складання матеріальних балансів металургійного процесу виробництва кольорових металів

Під час проектування нових виробництв та аналізу роботи наявних для визначення витрат сировинних матеріалів і реагентів, виходу цільових і побічних продуктів, стічних вод і газоподібних викидів, а також визначення матеріальних потоків у відповідних металургійних процесах складають матеріальний баланс. Дані матеріальних балансів необхідні для розрахунку теплового балансу, матеріальних потоків, вибору обладнання, енергетичних

установок, екологічних об'єктів.

Матеріальний баланс є речовинним вираженням закону збереження мас, відповідно до якого в будь-якій замкнутій системі маса речовин, що вступають у взаємодію, $\Sigma m_{в}$, дорівнює масі речовин, які утворилися в результаті взаємодії, $\Sigma m_{к}$. Однак за реальних умов неминучі безповоротні втрати речовин $\Sigma m_{вт}$. Тому загальний вираз для матеріального балансу матиме вигляд

$$\Sigma m_{в} = \Sigma m_{к} + \Sigma m_{вт}. \quad (1.1)$$

Баланс складають для всього металургійного процесу в цілому або для його окремих стадій. Баланс можна скласти для всіх речовин (*повний матеріальний баланс*), для однієї або кількох із них з урахуванням основної, паралельних і побічних реакцій (*поелементний баланс*).

Матеріальний баланс безперервно діючих реакторів складають, як правило, для усталеного (стаціонарного) режиму. При цьому маса речовин, які надходять в апарат за певний період часу, $\Sigma m_{п}$, дорівнює масі речовин, що вийшли з апарата за цей період часу, $\Sigma m_{в}$. Зазвичай збалансовують маси речовин твердої, рідкої і газоподібної фаз:

$$m_{т} + m_{р} + m_{г} = m_{т}' + m_{р}' + m_{г}', \quad (1.2)$$

де $m_{т}$, $m_{р}$, $m_{г}$ – відповідно маси твердих, рідких і газоподібних речовин, які надходять в апарат; $m_{т}'$, $m_{р}'$, $m_{г}'$ – відповідно маси твердих, рідких і газоподібних продуктів реакції.

Найбільшого поширення набув варіант розрахунку матеріального балансу операції, заснований на рівнянні хімічної реакції. В цьому разі записують схему реакції, що відображує кількісні співвідношення між реагуючими речовинами, і задають склад реагентів, вилучення елементів за хімічною реакцією, величини розподілу і втрат реагуючих речовин. Результати розрахунку подають у формі таблиці (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Структура матеріального балансу операції

Стаття	Кількість		Елемент			
	кг	%	Ме ₁	Ме ₂	Ме ₃	Ме _п
Надходження						
1. Сировина						
2. Матеріали						
3. Реагенти						
Усього		100,00				
Витрачання						
1. Тверді залишки						
2. Розчин						
3. Парогазова суміш						
4. Втрати						
Усього		100,00				

На основі матеріальних балансів операцій складають матеріальний баланс технологічної схеми. Форма запису матеріального балансу схеми складається з

таблиць матеріальних балансів операцій і включає всі вихідні матеріали та кінцеві продукти технології.

На основі матеріального балансу схеми складають баланс матеріального потоку (наприклад, за годину), необхідний надалі для вибору і розрахунку обладнання.

Важливими факторами, що визначають досконалість металургійного процесу, є *витратні коефіцієнти* (кг/кг цільового продукту) – величини, що характеризують ступінь витрати різних видів сировини, води, енергії на одиницю виробленої продукції. Розрізняють теоретичні і практичні витратні коефіцієнти.

Ступінь перетворення (або міру повноти перебігу реакції) α (%) можна виразити через відношення зміни кількості речовини, що зазнає перетворення, до початкової кількості цієї речовини:

$$\alpha = 100 \cdot (m_1 - m_2) / m_1, \quad (1.3)$$

де m_1, m_2 – маса вихідної речовини до і після перетворення, кг.

Важливою характеристикою металургійного процесу є *вихід продукту* V_T (%), під яким розуміють відношення кількості фактично отриманого продукту m_ϕ до максимальної кількості його m_m , яку можна було б дістати із заданої кількості вихідної речовини за умови повного її перетворення (максимального ступеня перетворення):

$$V_T = 100 \cdot m_\phi / m_m. \quad (1.4)$$

Для хімічних реакцій максимальну кількість продукту визначають за кількістю основної вихідної речовини, виходячи з рівняння реакції. Як основну речовину переважно беруть найцінніший компонент, якого в реакційній суміші, як правило, недостатньо порівняно зі стехіометричною кількістю.

Питання для самоконтролю

1. На які групи поділяють кольорові метали? Що покладено в основу класифікації кольорових металів?
2. Як класифікують металургійні процеси?
3. Які процеси відносять до гідрометалургійних?
3. Що таке вторинні ресурси кольорової металургії?
4. Що таке потенційні вторинні ресурси?
5. Які відходи є відвальними?
6. Що таке безповоротні втрати?
7. Як класифікують відходи за способом використання?
8. Як класифікують відходи за джерелом утворення?
9. Для чого складають матеріальні баланси металургійного процесу?
10. Як визначають вихід продукту?

Тема 2. ВИЛУГОВУВАННЯ В МЕТАЛУРГІЇ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ

Мета вивчення теми: вивчити типи розчинників, види вилуговування, методи вилуговування, хімізм і технологію процесу вилуговування бокситів.

План

2.1 Класифікація процесів вилуговування.

2.2 Методи вилуговування.

2.3 Технологічні особливості вилуговування бокситів за способом Байера.

Ключові терміни і поняття: вилуговування, вибірковість, розчинник, просте розчинення, перколяція, бактеріальне вилуговування, гетеротрофні та автотрофні бактерії, підземне вилуговування, чанове вилуговування, автоклавне вилуговування, агітаційне вилуговування, купчасте вилуговування, гостра пара, глуха пара, алюмінатний розчин, загальний модуль, каустичний модуль, хімічний вихід глинозему, теоретичний вихід оксиду алюмінію.

2.1 Класифікація процесів вилуговування

Вилуговування – процес вибіркового вилучення у водний розчин одного або кількох компонентів з руди, рудного концентрату, напівпродукту (недогарки, штейни, анодні шлами тощо) або іншого виду металовмісної сировини.

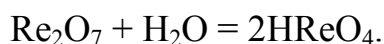
Вибірковість вилуговування досягають відповідним добором реагентів і створенням умов, за яких швидкості вилуговування різних компонентів неоднакові. До таких умов належать природа і концентрація реагенту, температура й тиск у процесі вилуговування, а також апаратурне оформлення процесу.

Так, під час вилуговування окиснених мідних руд ступінь розчинення супутніх мінералів можна регулювати, змінюючи кислотність розчину. В літній період розчини охолоджують до 29,5 °С. Підвищення температури понад цю межу мало впливає на вилуговування міді, але значно збільшує перехід у розчин домішок. Під час вилуговування окиснених мідних руд із розбавленою сульфатною кислотою насамперед реагують окиснені мінерали міді. Мінерали заліза і алюмінію (польовий шпат і серицит) вступають у взаємодію із сульфатною кислотою повільно. Тому для того, щоб досягти максимального вилучення міді при мінімальному переведенні в розчин домішок, тривалість вилуговування вибирають невеликою [3].

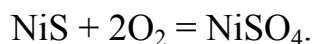
Вибір розчинника для вилуговування залежить від багатьох чинників, основними з яких є: хімічна й фізична природа матеріалу, який вилуговують; вартість розчинника; корозійна дія розчинника на апаратуру; селективність дії розчинника щодо матеріалу, який вилуговують; можливість регенерації розчинника. Найпоширенішими розчинниками, які застосовують у процесі вилуговування, є вода, водні розчини солей, кислоти, луги.

Воду використовують для вилуговування недогарків сульфатизуючого і

хлоруючого випалювання, а також для вилуговування Re_2O_7 з пилю, утвореного під час випалювання MoS_2 , з отриманням ренієвої кислоти:



Під час окиснення сульфідів у водному середовищі під тиском повітря або кисню за температури близько $150\text{ }^\circ\text{C}$ вода є розчинником сульфатів, що утворюються:

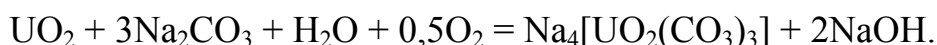


Водні розчини солей. Сульфат оксиду феруму (III) використовують для вилуговування сульфідних мінералів:



Сульфат феруму (II), що утворюється, можна окиснити повітрям і знову використовувати для вилуговування.

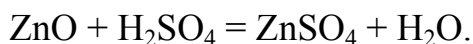
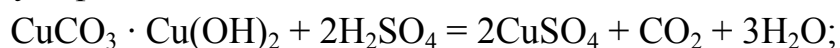
Карбонат натрію (сода) використовують для вилуговування уранових руд:



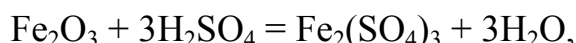
Хлорид натрію застосовують для вилуговування PbSO_4 :



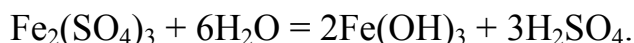
Кислоти. Сульфатна кислота, що є добрим розчинником при вилуговуванні багатьох руд, відрізняється низькою вартістю і чинить порівняно слабку корозійну дію на гідрометалургійну апаратуру. У багатьох випадках використовують відпрацьовані кислі електроліти після відповідного коригування концентрації кислоти. Окиснені руди легко вилуговуються розбавленою сульфатною кислотою:



Домішки, такі як оксид феруму (III), також розчиняються:



однак, знижуючи кислотність, їх можна осадити гідролітично:



Інші кислоти, такі як хлоридна і нітратна, використовують обмежено. Сірчисту кислоту почали недавно застосовувати для вилуговування бідних манганових руд. «Царську горілку» застосовують для вилуговування платинових руд, а також при рафінуванні золота і срібла.

Луги. Гідроксид натрію використовують в основному для вилуговування алюмінію і бокситів, розкриття монацитових пісків, а також для вилуговування вольфрамітових і шеелітових руд. Гідроксид амонію застосовують для вилуговування з мідних і нікелевих руд, які утворюють розчинні аміакати.

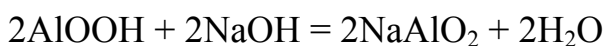
Переваги вилуговування лугами: незначна корозія апаратури, можливість вилуговування руд з високим вмістом карбонатів, висока селективність (унаслідок хімічної інертності оксидів феруму щодо лугів).

Залежно від характеру фізико-хімічних процесів, що відбуваються при вилуговуванні, розрізняють два його види: просте вилуговування та вилугову-

вання з хімічною реакцією.

Просте розчинення. В цьому випадку цінний компонент вилучається в розчин у складі сполуки, наявної у вихідному матеріалі (тобто вилуговування не супроводжується хімічною реакцією). В природі трапляється порівняно мало мінералів, добре розчинних у воді: це переважно хлориди лужних і лужноземельних металів: NaCl, KCl, MgCl₂. Тому розчиненню, як правило, передують підготовчі операції переведення металу в розчинну форму – випалювання, спікання та ін. До простого розчинення належить процес вилуговування сольових алюмінієвих шлаків.

Вилуговування з хімічною реакцією. В цьому разі метал, наявний у вихідній сировині у складі малорозчинної сполуки, переводять у добре розчинну форму попередньою підготовкою сировини або використанням реагентів, розчинних у воді. Розчин для вилуговування є розчином кислоти, лугу або солі, у процесі вилуговування відбуваються реакції між оксидами або солями вихідної сировини і кислотами, лугами чи солями розчину. Зазвичай це обмінні або окисно-відновні реакції:



або



В реакторах для вилуговування пульпу підігривають або безпосереднім подаванням нагрівної водяної пари в пульпу (так звана *гостра пара*), або за допомогою змішувачів чи парових сорочок (так звана *глуха пара*), якщо розбавлення пульпи конденсатом неприпустиме.

За характером завантаження твердої речовини і рідини в часі розрізняють три *режими вилуговування*: періодичний, безперервний і напівбезперервний. За *безперервного режиму* здійснюється безперервне подавання в апарат або систему апаратів вихідних речовин і безперервне вивантаження продуктів реакції. Використовують проточний апарат або каскад з послідовно сполучених апаратів, у яких здійснюється прямотечійне або протитечійне вилуговування.

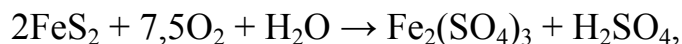
2.2 Методи вилуговування

Вибір методу вилуговування визначається характером руди і здатністю цільового компонента розчинятися в тому чи іншому розчиннику. До основних методів відносять вилуговування просочуванням (перколяцію), бактеріальне вилуговування, підземне і купчасте вилуговування руди у відвалах і купах, агітаційне вилуговування (вилуговування перемішуванням), автоклавне вилуговування (вилуговування в автоклавах під тиском).

Вилуговування просочуванням (*перколяція*). Матеріал, що підлягає вилуговуванню, завантажують у чан з несправжнім днищем, покритим фільтрувальною тканиною. Розчин, який подають зверху, просочується крізь матеріал. Зазвичай чани працюють за принципом протитечії. Переваги методу: невелика витрата розчинника, можливість отримання концентрованих розчинів і відсутність дорогих операцій згущення та фільтрування. Процес придатний

для пористих і зернистих матеріалів і не застосовується для матеріалів, схильних до злежування та утворення шару, що не фільтрується.

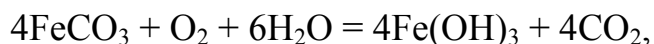
Бактеріальне вилуговування. Біогідрометалургійна технологія заснована на тому, що під впливом автотрофних бактерій типу *Thiobacillus ferrooxidans* (Th. fer.), які окиснюють сірку і залізо, сульфіди (пірит, арсенопірит та ін.), що містять благородні метали, окиснюються в слабкокислому водному середовищі за такими сумарними реакціями:



Бактерії, що беруть участь у процесах вилуговування, поділяють на два класи: гетеротрофні і автотрофні. *Гетеротрофні бактерії* використовують готові органічні речовини (жири, вуглеводи, протеїн), тоді як *автотрофні бактерії* існують за рахунок споживання неорганічних речовин. До класу автотрофних належать бактерії, які використовують у процесах вилуговування:

а) тіонові бактерії, наприклад типу *Thiobacillus thiooxidans* (Th. th.), здатні окиснювати сірку і тіосульфати до сульфатної кислоти;

б) залізобактерії (*Ferrobacillus*), джерелом енергії яких є реакції окиснення сполук двовалентного Феруму, зокрема реакція



гідроксид Феруму виділяється з клітин і відкладається на їхній поверхні;

в) тіонові залізобактерії *Thiobacillus ferrooxidans* (Th. fer.), що мають властивості як тіонових, так і залізобактерій. Цей тип бактерій широко використовують у процесах вилуговування. Вони здатні окиснювати сульфіди металів, сульфат феруму (II), тіосульфати, елементну сірку.

Метод біохімічного окиснення характеризується повнотою розкриття сульфідів, що містять благородні метали, простотою апаратурного оформлення і технічного обслуговування процесу, відносною безпекою і меншим ступенем впливу на довкілля. Проте метод має істотний недолік – його екстенсивність. Для інтенсифікації процесу використовують апарати з перемішуванням.

Бактеріальне вилуговування руд поділяють на купчасте і чанове.

Для *купчастого вилуговування* відвали складають на підготовленому цементованому майданчику, який повинен мати односторонній ухил для збирання розчинів у спеціальних збірниках. Так, мідь у результаті окиснення перетворюється на мідний купорос і переходить у розчин, потім її виділяють з водного розчину.

Чанове вилуговування застосовують для переробки концентратів. Доцільно застосовувати культури бактерій, що заздалегідь привчені до високих концентрацій міді, арсену та інших елементів. Так, під час чанового вилуговування успішно відбувається процес звільнення від арсену олов'яних концентратів і концентратів, що містять золото. У цих концентратах арсен міститься переважно у вигляді арсенопіриту – сульфіду, що легко окиснюється бактеріями типу Th. fer. Процес очищення концентратів, що містять 4–6 % арсену, триває близько п'яти діб.

Якщо мінералогічний склад відвалів і рельєф місцевості дозволяють, то іноді можна організувати процес перколяції на укосі, на якому розташовано відвал.

Підземне вилуговування полягає в подаванні вилуговувального розчину під землю безпосередньо в рудне тіло або в шар спеціально підготовленої руди і викачуванні розчину, що просочився крізь шар руди на поверхню. Відомо два основні варіанти підземного вилуговування – свердловинний (позашахтний) і шахтний [3]. Підземне вилуговування, яке використовують зазвичай при глибині залягання рудного тіла не більш як 600 м, дає змогу різко скоротити обсяги капітальних вкладень і терміни будівництва підприємств, підвищити у 2–4 рази продуктивність праці, значно зменшити шкідливий вплив на природу.

Автоклавне вилуговування знаходить усе ширше застосування під час переробки руд і концентратів кольорових металів, а також промпродуктів (штейнів, концентратів від розділення файнштейну тощо). Розрізняють два основні методи автоклавного вилуговування: а) за відсутності кисню; б) за наявності кисню. У першому випадку для підвищення швидкості процесу вилуговування здійснюють за температури, що перевищує температуру кипіння розчину. Процес слід проводити в герметичних апаратах, здатних витримати тиск пари розчину за цієї температури. Прикладом такого процесу є вилуговування бокситів розчинами каустичної соди. У другому випадку тиск в автоклаві складається з тиску пари розчину і кисню (або повітря, якщо його використовують замість кисню). Метод застосовують для вилуговування сульфідних і окиснених руд. Окисне вилуговування характеризується підвищеною витратою кисню і високим вмістом вільної кислоти в кінцевих розчинах, тому необхідна додаткова операція – нейтралізація кислоти.

2.3 Технологічні особливості вилуговування бокситів за способом Байєра

Найпростішою і розповсюднішою технологією переробки бокситів є спосіб Байєра, що являє собою замкнутий цикл, в основу якого покладено оборотну хімічну реакцію:



Попередньо подрібнений боксит (до 10 % розміром понад 110 мкм) піддають вилуговуванню впродовж 1–2 год оборотним лужним розчином з каустичним модулем $a_k = 3,5$. Для гібситових бокситів, які легко рокладаються, вилуговування відбувається впродовж 1 год за температури близько 100 °С розчинами з концентрацією Na_2O не більш як 150 г/л. Для бокситів, що важко розкладаються, до складу яких входить беміт або діаспор, необхідні жорсткіші умови вилуговування: вилуговування в автоклавах за температури 230 °С, концентрація оборотного розчину 300 г/л Na_2O , добавляння 3–5 % вапна від маси бокситу.

Вилуговування відбувається для переведення оксиду алюмінію з бокситів у розчин у вигляді алюмінату натрію. При вилуговуванні бокситів оборотними

лужними розчинами можливий перебіг хімічних реакцій:

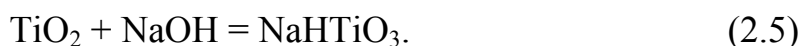
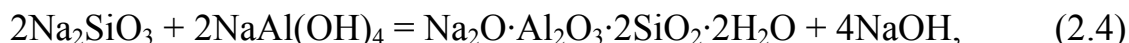
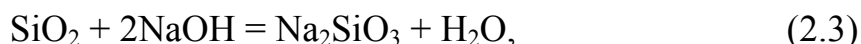
а) для гібситового бокситу



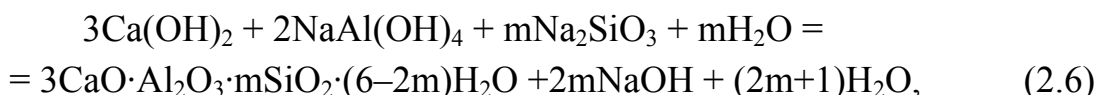
б) для бемітового й діаспорового бокситів



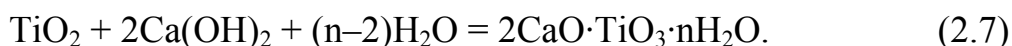
Поряд з основними реакціями (2.1) і (2.2) відбуваються й побічні, зумовлені наявністю у бокситі розчинних домішок та таких, що спричиняють у підсумку втрати алюмінію і лугу у вигляді гідроалюмосилікату натрію (ГАСН):



У зв'язку з тим, що вилуговування бокситів, які важко розкладаються, відбувається за наявності вапна, частина кремнезему зв'язується в гідрогранат, зменшуючи втрати лугу з червоним шламом:



інші домішки, взаємодіючи з вапном, також утворюють нерозчинні сполуки:



Вилуговування бокситу є гетерогенним процесом, що відбувається на межі поділу рідкої і твердої фаз. На швидкість і ступінь вилуговування глинозему з бокситу впливають такі чинники: температура вилуговування; концентрація лугу; каустичні модулі оборотного й алюмінатного розчинів; розмір часточок бокситу після розмелювання; швидкість перемішування пульпи; добавка вапна. З підвищенням температури збільшується швидкість хімічної реакції лугу з мінералами бокситу, зменшується тривалість процесу, забезпечуються умови розкривання мінералів, що важко розкладаються, також може бути знижена концентрація оборотних розчинів.

Вилуговування бокситу за низьких температур відбувається в кінетичній області. За високих температур (понад 200 °С) залежність швидкості від температури виражена значно слабкіше, оскільки вирішальне значення мають дифузійні чинники.

Технологію, апаратуру, схему, режими вилуговування передусім визначає якість бокситу, в остаточному підсумку – техніко-економічні показники. Температурний режим процесу змінюватиметься в межах від 100 °С до 300 °С. Низькотемпературне (100–110 °С) агітаційне вилуговування здійснюють для вилуговування легкорозкривних гібситових бокситів на підприємствах Індії, Гвінеї, Казахстану, Ямайки.

Отриманий алюмінатний розчин відокремлюють від нерозчинного залишку (червоного шламу) і піддають його декомпозиції.

Важливим показником, що характеризує алюмінатний розчин, є його *модуль* – молярне відношення концентрацій Na_2O і Al_2O_3 в розчині. Розрізняють загальний $\alpha_{\text{заг}}$ і каустичний $\alpha_{\text{к}}$ модулі розчину.

Загальний модуль – молярне відношення концентрацій загального лугу і глинозему в розчині, *каустичний модуль* – молярне відношення концентрацій каустичного лугу і глинозему в розчині:

$$\alpha_{\text{заг}} = 102 \cdot \text{Na}_2\text{O}_{\text{заг}} / (62 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) = 1,645 \cdot \text{Na}_2\text{O}_{\text{заг}} / \text{Al}_2\text{O}_3,$$

$$\alpha_{\text{к}} = 102 \cdot \text{Na}_2\text{O}_{\text{к}} / (62 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) = 1,645 \cdot \text{Na}_2\text{O}_{\text{к}} / \text{Al}_2\text{O}_3,$$

де 102 і 62 – молекулярні маси відповідно Al_2O_3 і Na_2O .

Хімічний вихід глинозему (вилучення, %) характеризує ступінь вилучення Al_2O_3 з бокситу в розчин, обчислюють як відношення кількості Al_2O_3 , що перейшов з бокситу в розчин, до його кількості у вихідному бокситі.

Теоретичний вихід оксиду алюмінію (%) при вилуговуванні бокситу – хімічний вихід, що був би досягнутий, якби втрати Al_2O_3 з червоним шламом точно відповідали утворенню гідроалюмосилікату натрію (ГАСН):

$$\eta_{\text{Al}_2\text{O}_3, \text{T}} = 100 - 85 \cdot \frac{\text{SiO}_{2(6)}}{\text{Al}_2\text{O}_{3(6)}},$$

де $\text{Al}_2\text{O}_{3(6)}$, $\text{SiO}_{2(6)}$ – вміст відповідно Al_2O_3 і SiO_2 в бокситі, %.

Питання для самоконтролю

1. У чому сутність процесу вилуговування? Як досягається його вибірковість?
2. Як вибирають розчинник для вилуговування?
3. Які рідкі реагенти використовують для вилуговування? Наведіть приклади.
4. Які види вилуговування розрізняють залежно від характеру фізико-хімічних процесів, що відбуваються при цьому?
5. Як активують вихідні речовини перед вилуговуванням?
6. Які апарати використовують для вилуговування металвмісної сировини у безперервному режимі?
7. В яких випадках застосовують вилуговування просочуванням?
8. У чому сутність бактеріального вилуговування? Які переваги має цей метод?
9. Які особливості характерні для підземного вилуговування?
10. Які основні реакції відбуваються при вилуговуванні бокситів за способом Байера?
11. Які основні сполуки, що утворюються під час вилуговування, є джерелом втрат глинозему і лугу?
12. Чому висококременисті боксити недоцільно переробляти за способом Байера?
13. Які чинники впливають на швидкість вилуговування бокситів?
14. За яких технологічних умов вилуговують боксити?
15. Як впливає концентрація оборотного розчину, величина каустичного модуля оборотного й алюмінатного розчинів, тривалість процесу на швидкість і повноту вилуговування?
16. Як впливає розмір часточок бокситу після розмелювання, добавляння вапна і температура вилуговування на швидкість і повноту вилуговування?

Тема 3. ВИПАЛЮВАННЯ В МЕТАЛУРГІЇ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ

Мета вивчення теми: вивчити хімізм і технологію окислювального випалювання молібденітового концентрату та спікання боксито-содово-вапнякової шихти.

План

3.1 Технологічні особливості випалювання молібденітового концентрату.

3.2 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, сублімація, вилучення, каустичний модуль, вапняний модуль.

3.1 Технологічні особливості випалювання молібденітового концентрату

Вміст молібдену в рудах складає всього 0,01 %. При збагаченні флотацією отримують молібденітові концентрати, які містять 85–95 % MoS_2 та є основною сировиною для виробництва феромолібдену і хімічних сполук різної чистоти: триоксиду молібдену MoO_3 , молібдату натрію Na_2MoO_4 і молібдату кальцію 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) сублімація 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.

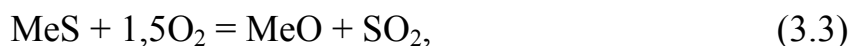
За температури 550–600 °С оболонка MoO_3 стає пористою і не чинить істотного дифузійного опору. Окиснення відбувається в часі з постійною швидкістю, процес характеризується кінетичним режимом. Відсутність або обмежений доступ повітря за температур 550–600 °С створюють умови взаємодії між триоксидом молібдену і молібденітом з утворенням діоксиду молібдену:



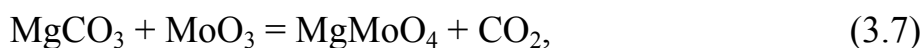
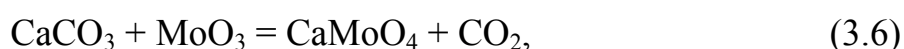
Оскільки діоксид молібдену малорозчинний в розчинах аміаку або соди, які використовують для вилуговування молібдену з недогарків, випалювання слід проводити за температури не більше 600 °С і наявності надлишку повітря з хорошим перемішуванням концентрату, щоб запобігти спіканню матеріалу і перебігу реакції (3.2).

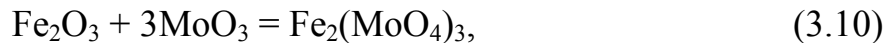
Інтенсивний масообмін і надлишок повітря в умовах киплячого шару (КШ) забезпечують якнайповніше окиснення молібденіту. Залишковий вміст сірки в недогарку в основному визначається часом перебування часточок в киплячому шарі. За рахунок високої швидкості масообміну в шарі можливо проскакування часточок 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:



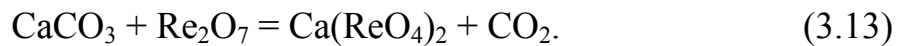
Триоксид молібдену MoO_3 , що утворюється, може вступати у взаємодію з оксидами, карбонатами і сульфатами деяких домішок з утворенням молібдатів:





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 Re_2O_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 м^2 площі; б) відсутність в недогарках діоксиду молібдену; в) значно

менший вміст молібдатів; г) видалення з газами понад 90 % ренію у вигляді Re_2O_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 MoO_3 , Na_2MoO_4 і CaMoO_4 .

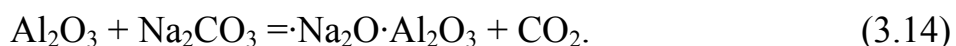
3.2 Технологічні особливості спікання боксито-содово-вапнякової шихти

Для виробництва глинозему з висококременистих бокситів застосовують спосіб спікання, основною стадією якого є спікання боксито-содово-вапнякової шихти. Шихту готують з тонкоподрібнених бокситів, вапняку, соди й оборотних продуктів.

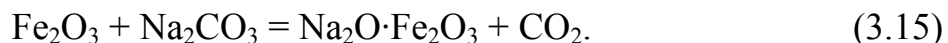
Сутність процесу спікання полягає в переведенні силіцію із сировини в малорозчинну в лужних розчинах сполуку – ортосилікат кальцію $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, а алюмінію і феруму – у розчинний алюмінат натрію $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ і ферит натрію $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, 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: Al_2O_3 , $\text{Na}_2\text{O}\cdot(\text{Na}_2\text{CO}_3)$, Fe_2O_3 , SiO_2 , CaO (CaCO_3), TiO_2 .

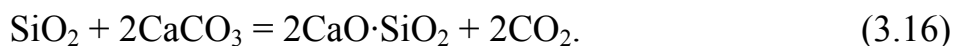
Взаємодія оксиду алюмінію із содою починається за температури 700 °С і закінчується при 1150 °С утворенням алюмінату натрію за реакцією:



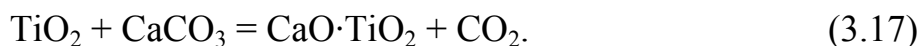
Перебіг взаємодії оксиду феруму з содою під час спікання відбувається з більшою швидкістю, ніж між Al_2O_3 і Na_2CO_3 , і закінчується за температури 1100 °С з утворенням фериту натрію за реакцією:



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 Al_2O_3 і Fe_2O_3 на алюмінат і ферит натрію, то таку шихту називають «стехіометрично ненасиченою».

Основними компонентами спека є алюмінат натрію $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (NaAlO_2), ферит натрію $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (NaFeO_2), ортосилікат кальцію $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (Ca_2SiO_4), титанат кальцію $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ (CaTiO_3). Отриманий спек вилуговуюють для переведення корисних компонентів (алюмінату натрію і луку) в алюмінатний розчин, відокремлення червоного шламу від розчину, подальшого очищення алюмінатного розчину від кремнезему (знекремнювання).

Питання для самоконтролю

1. Якими способами в промисловості переробляють молибденітові концентрати?
2. Які процеси відбуваються під час окислювального випалювання молибденітового концентрату?
3. Як змінюється механізм окиснення часточок молибденіту з підвищенням температури?
4. У яких апаратах випалюють молибденітові концентрати?
5. У яких випадках в недогарках утворюються CuMoO_4 і MoO_2 ?
6. Чому температуру випалювання слід підтримувати в межах 560–570 °С?
7. Чому з недогарків печей КШ не можна виплавляти феромолибден?
8. Чому процес спікання може бути використаний для переробки на глинозем будь-якого виду алюмінієвої сировини?
9. Яку шихту називають «стехіометрично ненасиченою»?
10. З яких основних компонентів складається спек? За яких температур завершується їхнє утворення?

Тема 4. РУДНІ ПЛАВКИ В МЕТАЛУРГІЇ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ

Мета вивчення теми: вивчити електрохімічний механізм і технологію електролітичного виплавлення алюмінію та магнію.

План

- 4.1 Технологічні особливості електролітичного виплавлення алюмінію.
- 4.2 Технологічні особливості електролітичного виплавлення магнію.

Ключові терміни і поняття: електроліз, кріоліт, кріолітове відношення, температура початку кристалізації, напруги розкладання, сила струму, вторинні реакції, анодний ефект, електрохімічний еквівалент металу, вихід за струмом, вихід за енергією, вихід речовини на одиницю енергії, щільність струму.

4.1 Технологічні особливості електролітичного виплавлення алюмінію

Електролітичним плавленням (електролізом) глинозему, розчиненого в розплавленому кріоліті за температури 950–965 °С, отримують технічний алюміній. Кріоліто-глиноземні розплави дуже агресивні, тому футеровку електролізера виконують з вуглецевих блоків і плит. Черинь електролізера з розташованим на ньому шаром розплавленого алюмінію є катодом. Над алюмінієм знаходиться шар рідкого електроліту з частково зануреним у нього вуглецевим анодом (що самообпалюється або попередньо обпаленим). Оксиген окислює вуглець анода з утворенням CO і CO₂. Алюміній, що виділяється на катоді, періодично видаляють за допомогою вакуум-ковша.

Кріоліт є комплексною сполукою Na₃AlF₆ або 3NaF·AlF₃, що конгруентно (без розкладання) плавиться за температури 1009 °С. Молярне відношення NaF/AlF₃ називають *кріолітовим відношенням* (к.в.). На практиці воно є основною характеристикою складу електроліту. Кріоліт є розчинником глинозему, не піддається електролізу та утворює з 8–10 % Al₂O₃ евтектику за температури 963 °С.

Глинозем, що надходить на електроліз, є сумішшю α- і γ-Al₂O₃, яка містить 25–30 % α-Al₂O₃ (корунду). Такий склад суміші забезпечує швидке розчинення глинозему в електроліті і оберігає його від поглинання вологи при транспортуванні і збереженні.

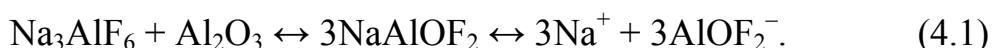
Промислові електроліти містять невеликий надлишок фториду алюмінію проти формули кріоліту. Для зниження температури плавлення електроліту, збільшення його електропровідності, поліпшення змочуваності електролітом анода і додання йому інших позитивних властивостей в електроліт вводять сольові добавки (CaF₂, MgF₂, LiF, NaCl), сума яких не має перевищувати 7–10 %. Електроліт промислових електролізерів зазвичай перегрітий порівняно з температурою початку кристалізації приблизно на 20–30 °С.

Температуру початку кристалізації промислового електроліту обчислюють за рівнянням:

$$t_{\text{пк}} = 1011,7 - 0,1453 \cdot (\text{AlF}_{3\text{надл}})^2 - 1,94 \cdot 10^{-4} \cdot (\text{AlF}_{3\text{надл}})^4 - 7,088 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3) + 0,214 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)^2 - 2,898 \cdot (\text{CaF}_2) - 5,167 \cdot (\text{MgF}_2),$$

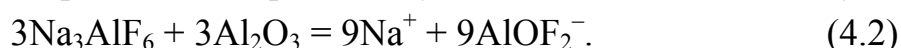
де $(\text{AlF}_{3\text{надл}})$, (Al_2O_3) , (CaF_2) , (MgF_2) – масові частки компонентів у складі електроліту, %.

Кріоліто-глиноземні розплави в загальному вигляді складаються з катіонів натрію та оксифторидних аніонів:

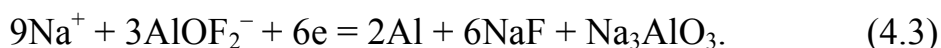


Струм в електроліті переноситься переважно йонами, що наявні у великих концентраціях і мають велику рухливість. У кріоліто-глиноземних розплавах майже весь струм переноситься йонами натрію, і тільки близько 1 % струму переноситься складними оксидно-фторидними аніонами.

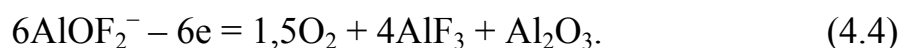
В елементарний електрохімічний процес залучаються 3 моль глинозему:



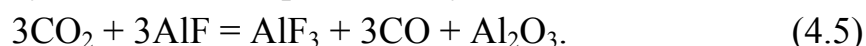
Незважаючи на те, що йони Al^{3+} є центрами комплексних йонів і тому їхня активність мала, катодний процес зводиться до відновлення йонів Al^{3+} з виділенням металевого алюмінію:



Потенціал виділення натрію на 0,2–0,3 В негативніше потенціала окислювання йонів фтору, тому розкладається глинозем, а не кріоліт. На вугільному аноді відбувається руйнування оксифторидних аніонів з утворенням CO_2 :



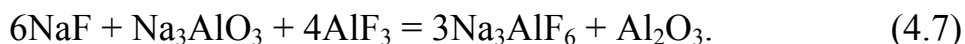
У промислових ваннах з електроліту виходить суміш, що містить у середньому 60 % CO_2 і 40 % CO . Основною причиною появи CO в анодних газах є взаємодія субфториду алюмінію з первинним вуглекислим газом:



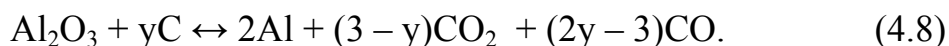
Крім того, можливий перебіг вторинної реакції CO_2 з часточками вуглецю анода, що обсіпався в електроліті:



При інтенсивному перемішуванні електроліту відбувається взаємодія:



Таким чином, в результаті перебігу електрохімічного процесу з трьох введених у процес моль глинозему залишилося два моль. Сумарна реакція, що відбувається в алюмінієвому електролізері, має вигляд:



Катодний процес ускладнюється двома явищами:

а) розчиненням одержаного алюмінію в електроліті:

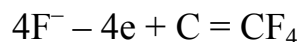
- у кислих електролітах $2\text{Al} + \text{AlF}_3 = 3\text{AlF}$,
- у нейтральних і лужних електролітах $\text{Al} + 3\text{NaF} = 3\text{Na} + \text{AlF}_3$;

б) розрядом натрію з алюмінієм.

Втрати алюмінію в кріоліто-глиноземних розплавах залежать від складу електроліту. При $k.v.=2,7$ втрати алюмінію мінімальні.

Спільний розряд йонів алюмінію і натрію відбувається при роботі з катодними щільностями струму, що перевищують граничні щільності струму.

В міру збідніння розплаву глиноземом потенціал анода зміщується в область позитивних значень і стає можливою реакція:



або



і спостерігають *анодний ефект* – періодично виникаючий іскровий анодний розряд. Додавка нової порції глинозему усуває анодний ефект і відновлює нормальний перебіг електролізу.

Основними показниками процесу електролітичної виплавки є вихід за струмом, вихід речовини на одиницю енергії, вихід за енергією.

Вихід за струмом (%) характеризує частку струму, витраченого на одержання металу, і визначається за формулою:

$$\eta_T = 100 \cdot m_{Me(\Phi)} / m_{Me(T)}, \quad (4.9)$$

де $m_{Me(\Phi)}$, $m_{Me(T)}$ – маса відповідно металу, отриманого практично і теоретично можливого, г.

Вихід речовини на одиницю енергії (теоретичний $\eta_{e(T)}$ і практичний $\eta_{e(\Phi)}$) розраховують за формулами:

$$\eta_{e(T)} = \gamma \cdot I / (I \cdot U_{розкл}) = \gamma / U_{розкл}, \text{ г/(Вт}\cdot\text{год.)}, \quad (4.10)$$

$$\eta_{e(\Phi)} = \gamma \cdot I \cdot \eta_T / (I \cdot U_{cp}) = \gamma \cdot \eta_T / U_{cp}, \text{ г/(Вт}\cdot\text{год.)}, \quad (4.11)$$

де γ – електрохімічний еквівалент металу, г/(А·год); I – сила струму, А; η_T – вихід за струмом, частки; U_{cp} – середня напруга на електролізері, В.

Вихід за енергією (%), дорівнює відношенню $\eta_{e(\Phi)} / \eta_{e(T)}$ і відповідає корисній витраті енергії на отримання металу, яку розраховують за формулою:

$$\eta_e = 100 \cdot U_{розкл} \cdot \eta_T / U_{cp}. \quad (4.12)$$

Обслуговування алюмінієвих електролізерів складається з таких операцій: живлення глиноземом; догляд за анодами; видалення алюмінію з ванн; коректування складу та рівня електроліту.

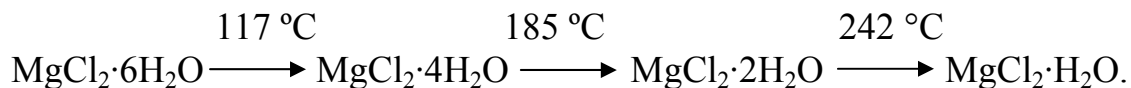
Промисловий електроліз алюмінію відбувається в електролізерах за робочої напруги 4,0–4,3 В в електролітах (кріолітове відношення 2,6–2,8) за температури 950–965 °С, міжполюсна відстань між електродами становить 2–5 см.

4.2 Технологічні особливості електролітичного виплавлення магнію

Металевий магній отримують електролітичним виплавленням (електролізом) з розплавлених хлоридів, що містять $MgCl_2$. Сировиною для виробництва магнію в основному є карналіт $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, рідше бішофіт $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, що попередньо зневоднюють до масової частки вологи не більше 0,1 %. Під час виробництва титану магнієтермічним способом отримують як

побічний продукт безводний хлорид магнію, який використовують для отримання магнію електролізом.

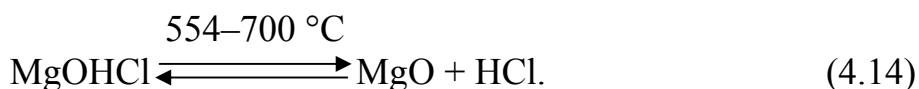
Отриманий з водних розчинів хлорид магнію утворює низку кристалогідратів з різним числом молекул кристалізаційної води. Під час нагрівання кристалогідрати MgCl_2 перетворюються з однієї гідратної форми на іншу:



Повного зневоднення MgCl_2 під час нагрівання на повітрі досягти неможливо, оскільки процес дегідратації супроводжується гідролізом хлориду магнію за реакцією:



За температури $554\text{ }^\circ\text{C}$ починається термічне розкладання гідроксохлориду магнію:



Для запобігання гідратації MgCl_2 необхідна наявність у газовій фазі хлороводню (об'ємна концентрація HCl 10–12 %).

Отримати безводний MgCl_2 безпосередньо з $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ технічно складно через сильну корозію апаратури, великі втрати MgCl_2 при гідролізі. Тому зневоднення карналітів здійснюють у дві стадії. На першій стадії карналіт зневоднюють у печах киплячого шару на 94–95 % при ступені гідролізу MgCl_2 7–8 %. Другу стадію зневоднення проводять у хлораторі. У хлораторі сполучені процеси розплавлення карналіту і його хлорування. Хлорування розплавленого карналіту відбувається за температури $750\text{--}820\text{ }^\circ\text{C}$ за наявності відновника – карбону. При цьому забезпечується остаточне зневоднення і перетворення MgO на MgCl_2 за реакцією:



Отриманий безводний карналіт, що містить 49–52 % MgCl_2 і 0,65–0,80 % Mg , надходить на електроліз.

Для електролітичного виплавлення магнію застосовують два види електролітів: калієвий і натрієво-калієвий (табл. 4.1). Калієвий електроліт використовують при живленні електролізера зневодненим карналітом, а натрієво-калієвий – при завантаженні в електролізер безводного хлориду магнію, що надходить з титанового виробництва.

Порівняно невисока температура початку плавлення електроліту дозволяє здійснювати процес електролізу магнію за $680\text{--}720\text{ }^\circ\text{C}$. Оптимальна різниця між щільностями електроліту і розплавленого магнію ($1,53\text{ г/см}^3$ за температури $700\text{ }^\circ\text{C}$) становить $0,03\text{--}0,15\text{ г/см}^3$. Для збільшення щільності електроліту в нього додають сольові добавки CaCl_2 або BaCl_2 .

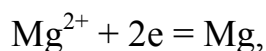
У магнієвому електролізері відбувається реакція розкладання:



Таблиця 4.1 – Характеристика електролітів

Характеристика	Електроліт			
	калієвий	натрієво-калієвий	натрієво-кальцієвий	натрієво-барієвий
Хімічний склад, %:				
MgCl ₂	5–12	10–20	7–13	15–20
NaCl	10–20	35–50	45–55	55–60
KCl	65–85	30–45	4–8	10–15
CaCl ₂	1–5	до 10	30–40	–
BaCl ₂	–	до 5	–	15–30
Температура початку кристалізації, °С	650–660	625–650	575–625	675–700
Щільність, г/см ³	1,56	1,59–1,63	1,73	1,83–1,90
Питома електропровідність, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	1,70–1,73	2,00–2,15	2,05–2,10	2,30–2,32
В'язкість, кПа·с	1,35	1,60–1,61	2,10	1,60
Вихід за струмом, %	76,0–80,0	84,5–85,9	77,5–83,2	81,0–83,0

Напруга розкладання MgCl₂ в електроліті, що містить 10–20 % MgCl₂, дорівнює 2,7–2,8 В. Рідкий магній виділяється на сталевому катоді:

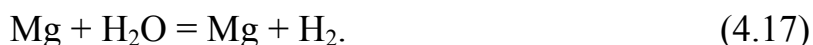


а хлор-газ – на графітовому аноді:



Волога, що потрапила в електроліт, через погано зневоднену сировину та внаслідок взаємодії розплаву з вологою повітря спричинює ряд шкідливих побічних процесів: вода піддається електролітичному розкладанню; Оксиген, що виділяється на аноді, вступає у взаємодію з Карбоном анода з утворенням СО і СО₂, спричинює швидке спрацювання анодів. На розкладання води витрачається додаткова електроенергія.

Однак негативний вплив вологи полягає в тому, що вона, вступаючи у взаємодію з магнієм на катоді, покриває його поверхню плівкою з оксиду магнію, яка його пасивує:



Це погіршує змочування сталевого катода розплавленим магнієм, що приводить до утворення на катоді дрібних крапель магнію – “ікри”. Магнієві “ікринки” легко переносяться в зону анода, де магній вступає в реакцію з хлором, що різко знижує вихід за струмом. Крім того, вони обволікаються оксидом магнію, збільшують вагу й осідають на черинь та утворюють шлам, спричинюючи додаткові втрати металу.

Промисловий електроліз магнію відбувається в електролізерах з силою струму 75–120 кА за напруги на ванні 4,4–6,4 В. Вихід за струмом й енергією становить відповідно 82–86 % і 40–65 %. На 1 т магнію виділяється 2,5–2,7 т

хлору. Питома витрата електроенергії дорівнює 15–16 тис. кВт·год/т магнію.

Питання для самоконтролю

1. У чому сутність процесу електролітичного виплавлення алюмінію?
2. Для чого необхідний кріоліт під час електролізу алюмінію?
3. Який склад має електроліт при електролітичному виплавленні алюмінію?
4. Яка кількість глинозему має міститися в свіжому і відпрацьованому електроліті?
5. Що таке кріолітове відношення? Яка його величина в промисловому електроліті для отримання алюмінію?
6. Які основні реакції відбуваються на електродах при електролізі алюмінію?
7. Який склад мають анодні газі під час електролітичної виплавки алюмінію?
8. Які матеріали витрачаються при отриманні алюмінію електролізом кріоліто-глиноземних розплавів?
9. Які основні причини зниження виходу алюмінію за струмом?
10. Чим шкідлива волога, що потрапила в електроліт?
11. Які види електролітів застосовуються для електролізу магнію?
12. З яких матеріалів виготовлено електроди магнієвого електролізера?
13. Які електродні реакції відбуваються при електролітичному отриманні магнію?
14. Які величини напруги розкладання хлориду магнію в електроліті і напруга на ванні під час електролітичного виплавлення магнію?
15. Який механізм втрат магнію при електролізі?
16. Які типи електролізерів використовують для отримання магнію?

Розділ 2. ВИРОБНИЦТВО КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ ІЗ ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ

Тема 5. ПЕРВИННА ОБРОБКА ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ

Мета вивчення теми: вивчити класифікацію вторинної сировини кольорових металів, принцип створення і елементи побудови технологічної схеми переробки вторинної сировини кольорових металів, операції первинної обробки вторинної сировини кольорових металів.

План

- 5.1 Принцип створення і елементи побудови технологічної схеми переробки вторинної сировини кольорових металів.
- 5.2 Технологічні особливості сортування вторинної алюмінієвої сировини.
- 5.3 Технологічні особливості розбирання вторинної алюмінієвої сировини.

Ключові терміни і поняття: вторинна сировина, клас, група, сорт, приробки, вибухонебезпечні відходи, знешкоджені відходи, піротехнічний контроль, первинна обробка, металургійна переробка, приймання сировини, сортування, розбирання, пакетування.

5.1 Принцип створення і елементи побудови технологічної схеми переробки вторинної сировини кольорових металів

Класифікація відходів кольорових металів. Брухт і відходи кольорових металів поділяють за фізичними, хімічними властивостями і якістю. Вторинну сировину поділяють на класи, групи і сорти.

Клас – класифікаційна група, що об'єднує відходи за фізичними ознаками. Наприклад, для вторинної алюмінієвої сировини: клас А – брухт і кускові відходи, клас Б – стружка, клас Г – шлаки.

Група – об'єднує відходи за хімічним складом та марками сплавів. Наприклад, для вторинної алюмінієвої сировини: група І – алюміній нелегований, група ІІ – сплави алюмінієві, що деформуються, з низьким вмістом магнію.

Сорт – об'єднує відходи за ознаками якості.

За фізичними ознаками відходи поділяють на:

- а) вибухонебезпечні відходи – відходи з вибуховими і легкозаймистими речовинами, а також будь-які відходи, що не пройшли піротехнічний контроль;
- б) знешкоджені відходи – відходи, звільнені від вибухонебезпечних предметів, отруйних і шкідливих речовин;
- в) габаритні відходи – відходи, габарити яких відповідають вимогам завантаження металургійних печей;
- в) легковагі відходи – відходи з низькою об'ємною щільністю (фольга й ін.);

г) грудкові відходи, одержувані при литті, прокатування, кування, штампування та обрізування;

д) стружка – відходи, що утворюються у процесі обробки напівфабрикатів і виробів на металорізальних верстатах.

Стружка розподіляється на в'юноподібну (з довжиною витка понад 0,1 м), сипку (із довжиною витка менш як 0,1 м) і змішану, низькоякісну, що складається із суміші в'юноподібної та сипкої стружки і стружки, що містить сторонні вclusions.

Принцип створення і елементи побудови технологічної схеми переробки вторинної сировини кольорових металів. Вторинна сировина кольорових металів дуже різноманітна і включає десятки видів найменувань. Так, вторинна алюмінієва сировина включає 76 видів найменувань. Для комплексного використання сировини і зниження втрат під час її переробки застосовують складні, багатостадійні технологічні схеми. Компонування конкретної технологічної схеми переробки вторинної сировини кольорового металу визначається видами використовуваної сировини та застосовуваних плавильних агрегатів.

В основу створення технологічних схем переробки брухту і відходів кольорових металів покладено принцип максимального поліпшення якості під час первинної обробки для досягнення найвищої ефективності при металургійних операціях.

У загальному випадку технологічна схема переробки вторинної сировини охоплює процеси приймання, первинної обробки, металургійної переробки і відвантаження готової продукції.

Під час приймання сировину зважують, піддають піротехнічному і радіаційному контролю; виконують операції розподілу сировини за окремими видами, визначають сортність і ступінь засміченості.

Випробування брухту і відходів – добір і підготовка проби для визначення засміченості, металургійного виходу і хімічного складу брухту і відходів.

Первинна обробка складається з таких основних технологічних процесів: сортування й розбирання брухту та відходів; приведення брухту до габаритного стану; обробка стружки (грохочення, дроблення, знежирювання, сушіння, магнітна сепарація); збагачення шлаків.

Сортування – поділ брухту і відходів на класи, групи, сорти, марки сплавів.

Розбирання брухту і відходів – звільнення основного металу від засміченості, а також приведення до маси і розмірів, зручних для подальшої переробки.

Готовою продукцією первинної обробки є брухт і відходи, підготовлені до металургійної переробки у вигляді партій, що містять сплави одного найменування, однієї групи й одного сорту.

Металургійна переробка підготовленої сировини включає підготовку шихти; плавлення шихти; рафінування сплавів; розливання сплавів у чушки,

злитки, напівфабрикати з наступним укладанням у пакети; зважування, маркування та складування готової продукції.

При переплавлянні низькоякісного брухту й відходів отримують *підготовчий сплав* – сплав, призначений для підшихтовки при виробництві стандартних сплавів.

Готовою продукцією підприємств з переробки вторинної сировини кольорових металів є метали чи сплави у вигляді пакетів чушок, злитків, заготовок та ін.

5.2 Технологічні особливості сортування вторинної алюмінієвої сировини

Сортування починається з визначення місця вивантаження сировини з вагонів. Наприклад, матеріали для пакетування вивантажують на майданчиках біля пакетувальних пресів, нерозібраний брухт – біля місць розбирання, змішаний брухт – біля сортувальних конвеєрів.

Сортування брухту і відходів полягає в розподілі сировини за зовнішніми ознаками, за маркуванням і за допомогою спектрального аналізу. Видове сортування проводиться переважно вручну; механізовані лише такі операції, як транспортування сировини, відсівання дрібняку, відокремлення залізних приробок. На цих операціях застосовуються обертові столи, конвеєри і спеціалізовані конвеєрні лінії. Сортування брухту за крупністю і магнітна сепарація здійснюються на автоматизованих установках.

Розбирання брухту і відходів полягає в звільненні основного металу або сплаву від засміченості іншими металами чи неметалевими матеріалами. До основних операцій розбирання відносяться різання на ножицях, вогневе різання, дроблення провідників струму в гумовій і полімерній ізоляції, дроблення кабельного брухту, обробка літакового та іншого брухту.

Для відокремлення визначеного матеріалу з механічної суміші подрібненого продукту використовуються різні типи сепараторів. Якщо продукти сепарації нерозчинні у воді, то найраціональніші розділяти їх на важку і легку фракції в гравітаційних водних сепараторах. Так, ливарний брухт і брухт алюмінієвих сплавів, що деформуються, сортують за групами сплавів у важкосередовищних колісних сепараторах. Якщо поділювані матеріали еквівалентні за гравітаційними характеристиками, потрібно використовувати електродинамічні сепаратори (біжуче магнітне поле), де поділ ведеться за електропровідністю. Для поділу подрібнених провідників струму на металеві продукти й органічну масу необхідно використовувати електростатичні сепаратори. Для виділення залізних приробок із брухту і відходів слід використовувати електромагнітні сепаратори (залізовідокремлювачі).

Приробки – деталі з інших матеріалів, металів, сплавів, що відрізняються за хімічним складом від алюмінієвого брухту, з яким вони з'єднані механічними конструкційними елементами (болти, гайки, шпильки й ін.).

Приведення брухту і відходів до габаритного стану здійснюється пакетуванням на гідравлічних пресах. Завантаження середніх пресів здійснюється грейферним краном. Для завантаження дрібних пресів розроблений гідравлічний маніпулятор із багатощелепним грейфером. Для забирання пакетів від пресів установлюються консольно-поворотні крани вантажопідйомністю 0,5 т.

Іноді для полегшення сортування брухту за сплавами на виробках при їх виготовленні наносять умовний знак, що позначає хімічний склад сплаву, із якого виготовлена ця деталь або напівфабрикат. На листах, наприклад, друкують марку сплаву, плакування позначають літерою «Б» та ін.

Сортування за сплавами здійснюють за результатами виміру деяких фізичних властивостей: електропровідності, термоелектричного потенціалу, е.р.с. елемента тощо. Дуже поширений метод швидкого визначення вмісту в сплаві магнію або феруму за допомогою стилоскопа. Метод краплинного випробування простий у застосуванні на виробництві, і за його допомогою розпізнають не тільки цинкові й магнієві сплави, а й, застосовуючи гаму реактивів, виявляють більш тонку різницю у хімічному складі сплавів.

Напівмеханізованими методами брухт сортують на сортувальних конвеєрах або столах карусельного типу. Максимальну механізацію й автоматизацію процесу забезпечує технологія сортування грудкового брухту у важких середовищах – суспензіях. За цією технологією алюмінієвий брухт і грудкові відходи розділяють на групи сплавів сепарацією за щільністю різних грудкових матеріалів у водяній магнетитовій суспензії. До складу важких суспензій входять наступні матеріали: силікат натрію (скло натрієве рідке), алкіларілсульфонат малорозчинних кислот (ДС-РАС), бентонітова глина, магнетитовий концентрат, феросиліцій гранульований.

Нині широко застосовують рентгенометричний метод сортування сировини за сплавами. Цей процес ведеться в безперервному автоматизованому режимі, що забезпечує високу продуктивність за малого числа обслуговуючого персоналу (2–3 особи).

Відокремлення часточок різних немагнітних металів здійснюється у полі обертових постійних магнітів, що індуктують у них вихрові струми. Магнітні поля, утворені цими струмами, взаємодіють із магнітними полями постійних магнітів, і рівнодіючі сили забезпечують сепарацію кусків різних металів: за найменших значеннях напруженості магнітного поля та його частоти відокремлюються алюмінієві куски, потім мідні відходи й куски інших металів.

5.3 Технологічні особливості розбирання вторинної алюмінієвої сировини

Під розбиранням брухту і відходів розуміють операції з приведення сировини до габаритів, зручних для подальшої переробки, відокремлення механічно зв'язаних з алюмінієм деталей із різних сплавів, видалення приробок з інших металів і матеріалів. До операцій розбирання відносяться подрібнення

та різання, пакетування й брикетування, обробка таких видів відходів як електродвигуни, кабель та інші специфічні види алюмінієвої сировини.

Машинний і моторний брухт (великі предмети), габарити яких перевищують допустимі для завантаження в прийомні бункери дробарок або для різання на алігаторних чи гільйотинних ножицях, іноді розбирають вручну автогеном, бензорізами, руйнують копрами (копровими установками). Літаковий брухт, наприклад, фюзеляжі, крила, великогабаритні ємності, ріжуть на куски вогневим різанням. Істотний недолік вогневого різання – значні втрати металу внаслідок його окиснення. Одночасно, наскільки можливо, під час різання видаляють механічно зв'язані з алюмінієм деталі з чорних і кольорових металів і сплавів, а також неметалевих матеріалів.

Пакетування брухту. Мета операції – ущільнення некомпактної сировини в пакети визначеної маси, габаритів і щільності. Щільність пакета, зумовлена розміром пресового зусилля і товщиною матеріалу, що пресується, для алюмінію становить 900–1500 кг/м³. Найчастіше усього пакетують брухт і відходи деформівних сплавів, такі як літаковий брухт, що розібраний на куски розміром 1,2x0,5x0,4 м, відходи тонкостінних труб, прутків, обрізки, кручена стружка, обпалений або кабельний брухт, розібраний на верстатах, провідники струму, «плутанка», висічка, виштамповка, побутовий брухт. Для пакетування алюмінієвих відходів застосовують пакетувальні преси різних типів.

Дроблення брухту. Машинний, моторний брухт піддають дробленню на куски різного розміру в поперечнику. Метою дроблення, крім подрібнення, є руйнування механічних зв'язків між алюмінієвими та неалюмінієвими елементами машин.

Для дроблення алюмінієвого брухту застосовують дробарки різних потужностей і конструкцій (молоткові, роторні, ножові, конусні та ін.), а також млини. Відходи або брухт залежно від конструкції дробарки руйнуються під впливом молотків, ножів, плит, куль та інших робочих тіл.

Для розбирання кабельного брухту і відходів провідників струму, електродвигунів, автомобільних і побутових приладів розроблено кріогенний метод. Сутність способу полягає в обробці брухту і відходів охолодними агентами. При цьому ізоляційні матеріали, чорні метали, цинк та його сплави, стають крихкими і легко подріюються. Мідь і алюміній залишаються пластичними. Магнітною сепарацією, просіванням, гідравлічною класифікацією, збагаченням у важких середовищах подрібнений матеріал розділяють на відповідні продукти. Як охолодні агенти застосовують рідкий азот, суміші твердого діоксиду карбону (сухий лід) із деякими рідинами (хлоретан, метанол, етанол та ін.).

Перевагою кріогенних установок також є відсутність викидів і газів, що забруднюють навколишнє середовище. Широке впровадження цього способу стримується високою вартістю рідкого азоту, необхідністю ретельної термоізоляції апаратури та використання спеціальних сталей, придатних для роботи за низьких температур.

Питання для самоконтролю

1. Як класифікують вторинну сировину кольорових металів?
2. Як класифікують брухт і відходи кольорових металів за фізичними ознаками?
3. За яким принципом створюють технологічні схеми переробки брухту і відходів кольорових металів?
4. З яких процесів складаються технологічні схеми переробки брухту і відходів кольорових металів?
5. З яких операцій складається первинна обробка вторинної сировини?
6. Як здійснюють сортування вторинної алюмінієвої сировини за типами сплавів?
7. Які операції відносяться до розбирання вторинної алюмінієвої сировини?
8. Для чого алюмінієвий брухт пакетують?

Тема 6. ПЛАВЛЕННЯ ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ У ПОЛУМЕНЕВИХ ПЕЧАХ

Мета вивчення теми: вивчити технологічні особливості плавлення вторинної алюмінієвої сировини у полумєневих печах.

План

- 6.1 Теоретичні основи плавлення вторинної алюмінієвої сировини.
- 6.2 Технологічні особливості плавлення вторинної алюмінієвої сировини у двокамерній відбивній печі.
- 6.3 Технологічні особливості плавлення вторинної алюмінієвої сировини в короткобарабанній печі.
- 6.4 Технологічні особливості плавлення вторинної алюмінієвої сировини у шахтних печах та під час комбiнування плавильних агрегатiв.

Ключові терміни і поняття: шлакування, охолодь, флюс, хiмiчні втрати, механiчні втрати, шлак, зйоми, приробки, шихта, засміченість, плавлення, осадження завантаження, накопичувач, експрес-аналіз, коректування, легуючі матеріали, вихід металу, принцип комбiнування плавильних агрегатiв.

6.1 Теоретичні основи плавлення вторинної алюмінієвої сировини

Під час плавлення вторинної алюмінієвої сировини, що складається з багатьох марок алюмінієвих сплавів, відбуваються процеси, які визначаються переважно теплофізичними і фізико-хімічними властивостями алюмінію.

Про великі витрати теплоти на нагрівання і розплавлення алюмінію свiдчить такий факт: щоб нагріти алюміній до 700 °С потрібно вдвічі більше теплоти, ніж для розплавлення такої самої кількості міді, або приблизно стільки, як і для нагрівання сталі до 1600 °С (табл. 6.1).

Таблиця 6.1 – Деякі теплофізичні характеристики елементів, що входять до складу алюмінієвих сплавів

Характеристика	Елемент					
	Sn	Zn	Al	Cu	Ni	Fe
Температура плавлення, °С	232	419	660	1083	1455	1540
Молярна теплоємність, Дж/(г·град)	29,8	27,2	29,4	32,6	37,2	39,8
Питома теплоємність, Дж/(г·град)	0,25	0,42	1,09	0,51	0,63	0,71
Молярна теплота плавлення, кДж/моль	7,0	6,8	10,7	12,8	17,5	13,9
Питома теплота плавлення, Дж/г	59	105	389,7	201	297	247

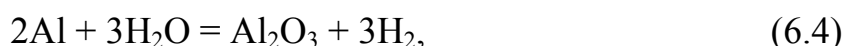
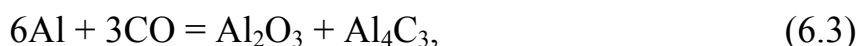
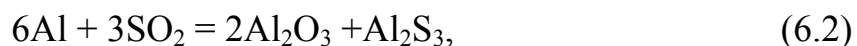
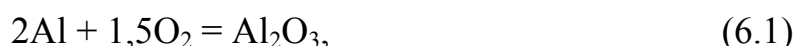
Для розплавлення покривного флюсу (суміші NaCl:KCl = 1:1) витрачається приблизно стільки теплоти, скільки потрібно для розплавлення такої самої кількості алюмінію. Крім того, інтенсивне випаровування флюсів спричинює додаткову витрату теплоти. Отже, можна дійти висновку, що плавлення алюмінію є енергоємним процесом.

Алюміній і компоненти його сплавів вступають у взаємодію з киснем, воднем, азотом, парами води, сірчистим і вуглекислим газами, оксидом карбону, з різними вуглеводнями. Найінтенсивніше ці взаємодії відбуваються з розплавленим металом, забруднюючи його продуктами взаємодії. Інтенсивність окиснення залежить від вологості навколишнього середовища, температури нагрівання та складу сплаву.

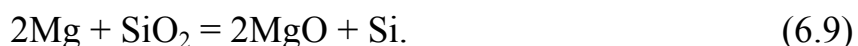
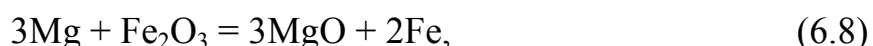
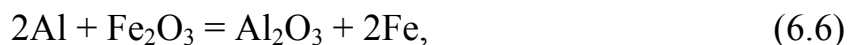
Основні джерела втрат металу під час плавлення вторинної алюмінієвої сировини поділяють на хімічні й механічні.

Хімічні втрати зумовлені:

– взаємодією розплаву з пічними газами, що призводить до окиснення й ошлакування металу:



– металотермічними реакціями у рідкій ванні:



Механічні втрати металу зумовлені проникненням рідкого металу у шлак через поверхневі і в'язкісні явища та просоченням футеровки ванни внаслідок капілярних ефектів.

Основні напрямки зниження втрат металу з шлаками: а) зменшувати

засміченість шихти, що надходить на плавлення; б) підвищувати рідкоплинність шлаків; в) організувати переробку власних шлаків.

6.2 Технологічні особливості плавлення вторинної алюмінієвої сировини у двокамерній відбивній печі

У відбивних полуменевих печах плавлять практично будь-які види сировини: грудкову із залізними приробками, відходи у вигляді висічки, стружки і дрібнішої фактури тощо. Універсальність печі забезпечується її конструкцією: при похилому черені залізні приробки видаляють негайно після розплавлення алюмінію, дрібну шихту легко занурюють під дзеркало розплаву. Конструкція печі – відкрита, отже, атмосфера в плавильному просторі переважно окисна. Шихта нагрівається полум'ям пальників, спрямованих на шихту, що оплавляється, і теплотою, відбитою від склепіння та стін печі, тому плавку ведуть під шаром флюсу.

Перед плавленням шихту розраховують за заданим хімічним складом сплаву. За даними розрахунку шихтові компоненти зважують і відповідно до технологічних вимог завантажують у піч.

Під час плавлення великокускової шихти дотримують наступної послідовності операцій: на «сухий» черінь плавильної камери, нагрітий до 1000–1100 °С, завантажують першу порцію сировини, яка за масою не перевищує 15–20 % від загальної маси шихти. Осередки загоряння металу, що виникають, покривають флюсом, великі сталеві деталі видаляють із ванни при їх звільненні від алюмінію.

Знімати багатий металом шар в'язкого шлаку недоцільно, тому в піч завантажують свіжий флюс ($KCl:NaCl=1:1$) у кількості приблизно 7 % від маси розплаву і доводять його до рідкого стану. Доведення шлаку проводять за температури розплаву 670–680 °С. Потім із череня печі видаляють дрібні залізні приробки. Після повного видалення заліза в піч завантажують наступну порцію сировини. Шихту на плавлення завантажують у 3–4 прийоми. Після розплавлення чергового завантаження і свіжої порції флюсу з розплаву видаляють залізо. Цю операцію роблять 3–4 рази за плавку. Повністю наплавлену ванну перемішують, шлак видаляють через пороги завантажувальних вікон у спеціальні коробки, попередньо відбираючи проби на вміст металу в шлаку. В піч завантажують додаткову порцію флюсу, якщо в зламі сольової проби присутні корольки металу. Розплавлений флюс перемішують із металом і після відстоювання при відсутності в зламі проби корольків металу шлак готовий до видалення. З чистого дзеркала розплаву беруть пробу для експрес-аналізу на хімічний склад, потім відчиняють перепускную лютку, і метал самопливом перетікає в накопичувач. Стіни і черінь плавильної камери очищують від шлаку, охолоді і починають завантаження шихти для наступного плавлення.

Обробку металу флюсом перед переливанням у накопичувач називають *шлакуванням*.

У накопичувачі за результатами аналізу коректують хімічний склад сплаву додаванням відповідних лігатур, легуючих або розшихтувальних матеріалів. Готовий сплав розливають. Під час плавлення грудкової шихти витрачають звичайно не більше 7–10 % флюсу. Вихід металу залежно від ступеня забруднення сировини коливається зазвичай від 84 % до 96 %.

На практиці рідко підготовлюють шихту тільки з грудкової сировини, оскільки це не вигідно. Складають звичайно змішану шихту, до якої входять: зйоми, литий грудковий брухт, пакети м'якої висічки або обрізи, стружка та ін. Завантаження шихти і плавлення ведуть у такій послідовності: у нагріту піч завантажують підігріті зйоми, масу рівномірно розподіляють по площі череня, завантажуючи грудковий брухт на зйоми до повного їх розплавлення. Шихту цілком розплавляють, дзеркало розплаву покривають флюсом, видаляють залізні приборки. На рідку ванну завантажують стружку, примусово занурюють її під дзеркало розплаву, покривають флюсом. Одночасне завантаження стружки в обидва вікна допускається в кількості до 30 % маси рідкої ванни. Після повного розплавлення всієї шихти здійснюють шлакування, збирання шлаку, відбір проб, переливання сплаву в накопичувач та ін.

6.3 Технологічні особливості плавлення вторинної алюмінієвої сировини в короткобарабанній печі

Завантаження сировини у короткобарабанну піч проводять у два прийоми. Спочатку завантажують шихту (близько 70 % загальної кількості) для заповнення печі до рівня вантажного отвору, який розташовано у торці печі. Далі піч нагрівається 30–45 хв для осадження завантаження (без підплавлення), а потім завантажується решта сировини. Після закінчення завантаження лотковий живильник відводиться в вихідну позицію, зачинається поворотна кришка з вбудованим топковим пристроєм і запалюється факел.

Під час завантаження і до повного розплавлення шихти для поліпшення перемішування брухту з флюсом, рівномірного “розтягання” завантаження по печі, прискорення процесу плавлення і більш повного видалення магнію з печі, забезпечується підвищена швидкість обертання печі – 2,72 об./хв. Після повного розплавлення шихти піч переключується на робочу швидкість обертання – 1,4 об./хв. Температура плавлення дорівнює 850 °С, загальне завантаження печі складає 40 т (30 т брухту і 10 т флюсу), а під час плавлення окиснених зйомів співвідношення сировина : флюс змінюється до 1 : 1.

Після завершення плавлення барабан зупиняється, відбирають пробу металу на експрес-аналіз, далі відкривається лютка для випускання металу і повертанням печі розплавлений метал зливається у жолоб, по якому самопливом надходить у відбивну піч-міксер або у ківш. Зливають метал до «проскакування» сольового шлаку. Після повного зливання металу відкривають отвір зливання шлаку. Шлак повертанням печі зливається у шлаківниці.

6.4 Технологічні особливості плавлення вторинної алюмінієвої сировини у шахтних печах та під час комбінування плавильних агрегатів

Плавлення брухту в *шахтних печах* є найперспективнішим. У шахтну піч можна завантажувати великогабаритну, а також вологу (без підсушування) шихту й отримувати істотну економію на процесах різання, оброблення. Під час шахтного плавлення максимально використовується теплота газів, що рухаються назустріч шихті, яка опускається зверху вниз.

Сировину швидко оплавляють потужними високонапірними пальниками, і рідина, що утворилася, майже миттєво стікає на похилий черінь і далі по жолобу потрапляє в накопичувач. Такий рух металу виключає його перегрівання, забезпечує низьку окисненість і газонасиченість. Короткочасність контактування рідкого алюмінію із залізними приробками практично запобігає небезпеці забруднення сплаву розчиненим залізом, що вигрібають із похилого череня шахти. Плавлення ведеться безперервно без флюсу.

Перспективним є принцип *комбінування плавильних агрегатів*, який дає можливість компенсувати недоліків одного типу печей перевагами інших. Наприклад, доцільно поєднувати шахтну піч з обертовою короткобарабанною або з індукційною тигельною, або навіть із полуменевою відбивною піччю. У шахтній печі відбувається плавлення тільки частково розібраної шихти з великою кількістю залізних приробок. Оплавлений алюмінієвий сплав стікає в короткобарабанну піч, у яку довантажують стружку, обрізки, а потім коректують склад сплаву і рафінують.

Комбінація шахтної печі з індукційною тигельною ефективніша, ніж перший варіант. Зберігаючи переваги попереднього варіанта, потужність тигельної печі використовують на 100 %, а не на 75 %, як при роботі в звичайному режимі. Після проведення всіх необхідних операцій метал повністю зливають у ківш для розливання в чушки і переходять до наступного циклу.

Питання для самоконтролю

1. Чому плавлення алюмінію є енергоємним процесом?
2. Чим пояснюється захисна дія окисної плівки, що покриває поверхню алюмінієвого розплаву?
3. Що є основним джерелом насичення алюмінію воднем?
4. Які основні джерела втрат алюмінію під час плавлення?
5. У чому сутність шлакування?
6. Як відбувається плавлення змішаної вторинної алюмінієвої сировини в двокамерній відбивній печі?
7. Які особливості має переплавлення стружки у відбивній печі?
8. Які особливості характерні для плавлення зйомів?
9. Які переваги має плавлення алюмінієвого скрапу в обертових короткобарабанних печах порівняно зі стаціонарними?

10. Як відбувається плавлення вторинної алюмінієвої сировини в обертовій короткобарабанній печі?
11. Чому шахтні печі придатні для переплавлення непідготовленої шихти?
12. Як відбувається плавлення вторинної алюмінієвої сировини в шахтних печах?

Тема 7. ПЛАВЛЕННЯ ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ В ЕЛЕКТРОПЕЧАХ

Мета вивчення теми: вивчити технологічні особливості плавлення вторинної алюмінієвої і магнієвої сировини в електричних печах.

План

- 7.1 Технологічні особливості плавлення вторинної алюмінієвої сировини в індукційній тигельній печі
- 7.2 Технологічні особливості плавлення вторинної алюмінієвої сировини в індукційній каналній печі
- 7.3 Переробка вторинної магнієвої сировини в печах з сольовим обігрівом.

Ключові терміни і поняття: шихта, приробки, засміченість, “болото”, пускова садка, чушка, підготовчі сплави, неметалеві включення, плавлення, вилучення, експрес-аналіз, індуктор, канал, сольова піч.

7.1 Технологічні особливості плавлення вторинної алюмінієвої сировини в індукційній тигельній печі

Принцип індукційного нагрівання полягає в перетворенні енергії електричного поля, що поглинається електропровідним матеріалом, який нагрівається, на теплову. Нагріванням у такий спосіб можна: а) передати електричну енергію індуктора в матеріал, що нагрівається, не вдаючись до контактів; б) виділити теплоту безпосередньо в матеріалі, що нагрівається. У результаті теплову енергію використовують ефективніше, збільшуючи швидкість розплавлення металу.

З погляду технології індукційні печі характеризуються такими позитивними особливостями: 1) нагрівання металу в таких печах відбувається всередині й дозволяє проводити плавлення за достатньо низької температури в печі; 2) відсутність димових газів сприяє проведенню плавлення з мінімальним окисненням металу; 3) можна плавити легковагові відходи (фольгу, відсіви, стружку тощо); 4) витрата флюсів знижується до значно меншої величини, димові возгони майже повністю відсутні; 5) знижується газонасиченість металу; 6) рідкий метал безперервно рухається, що забезпечує одержання більш рівномірного за складом сплаву і виключає можливість місцевих перегрівань; 7) температура металу добре піддається регулюванню; 8) плавлення можна

проводити під вакуумом або в нейтральній атмосфері; 9) піч займає меншу площу, ніж полуменева.

До шихти для індукційних печей ставлять жорсткі вимоги: а) брухт та відходи алюмінію, які переплавляють, не повинні містити залізних приробок; б) засміченість (волога, мастило) має становити не більше як 0,5 % сировини, що переплавляється; в) габарити сировини, що завантажується, не повинні перевищувати 250x50x250 мм [4].

Для плавлення в індукційних тигельних печах як шихту використовують суху сипучу стружку, пакетовану без залізних деталей сировину, грудковий брухт без залізних приробок, а також чушки первинного алюмінію, підготовчих сплавів, лігатур.

Під час пуску печі або після її капітального ремонту в тигель завантажують матеріал у вигляді чушок (наприклад, первинний алюміній) і укладають так, щоб утворилася більш щільна монолітна маса. Потім вмикають первинну обмотку печі (індуктор) в електричну мережу через автотрансформатор. Після розплавлення пускової садки в тигель завантажують стружку, що поступово занурюється під дзеркало розплаву. Потім завантажують грудкову сировину, а завершують плавлення завантаженням чушок підшихтовочних металів.

Під час плавлення метал рухається під дією сил електромагнітного поля, що створюється струмом первинної обмотки, по еліптичній траєкторії, паралельно вертикальній осі тигля. В результаті дзеркало металу в тиглі набуває опуклої форми. Захист такої поверхні флюсом важкий, тому що флюс стікає до стінок тигля. Виникаючі під час такого руху металу відцентрові сили відкидають оксиди алюмінію (неелектропровідні частки) на стінки тигля, і вони міцно прилипають до матеріалу тигля, збільшуючи товщину стінки і зменшуючи його об'єм. Крім того, збільшується товщина прошарку між внутрішньою поверхнею індуктора і зовнішньою поверхнею металу, що виконує роль вторинної обмотки повітряного трансформатора, і електричні характеристики печі погіршуються. Крім негативних наслідків описаного вище процесу є і корисні: у результаті відбувається очищення металу від твердих неметалевих включень (оксидів).

Перед зливанням готового розплаву сталевими піками сколюють шар оксидів, що утворився та у вигляді безформних брил спливає на поверхню розплаву, їх потім після обробки флюсом видаляють дірчастими ложками. Вміст металу в цьому продукті не перевищує 22–25 %. За результатами експрес-аналізу коректують хімічний склад сплаву. У разі потреби рафінують розплав від магнію.

Після завершення цих операцій нахилом печі метал зливають в ковші, із котрих його розливають у чушки. Метал із тигля печі зливають на три чверті. Залишок створює короткозамкнений ланцюг вторинної обмотки. В цих печах, як і в каналних, необхідність залишку від попереднього плавлення спричинює певні технологічні труднощі при переході на сплав із відмінним хімічним складом.

Під час плавлення вторинної алюмінієвої сировини в індукційних тигельних печах вилучення металу змінюється від 91–92 % (для стружки) до 97–98 % (для брухту та грудкових відходів). Витрата флюсу становить 20–25 кг/т стружки (залежно від її засміченості) або 0,5–3 % від маси шихти. Витрата електроенергії на розплавлення брухту і грудкових відходів становить 550–650 кВт·год/т, під час плавлення стружки – близько 750–800 кВт·год/т.

7.2 Технологічні особливості плавлення вторинної алюмінієвої сировини в індукційній каналній печі

Індукційні каналні печі завантажують через вікно, розмішене у верхній частині корпусу печі. У печі перед завантаженням звичайно зберігається залишок від попередньої плавки (більше 25 % від загальної маси плавки – “болото”).

Плавлення алюмінієвих відходів починають з підготовки “болота”. За потреби у піч заливають 3 т рідкого алюмінієвого сплаву певного складу. Після заливання “болота” піч підігрівують до 780 °С, потім у шахту до повної місткості завантажують шихту. Піч вмикають на повну потужність. Висока швидкість руху металу в каналах забезпечує інтенсивне перемішування розплаву і швидке нагрівання всього об’єму металу у ванні печі. При сприятливому співвідношенні поверхні розплаву і глибини ванни втрати тепла мінімальний (к.к.д. близько 70 %).

Після розплавлення шихти у піч завантажують флюс. Як флюс застосовують суміш 64 % хлоркалієвого електроліту, 32 % сильвініту (KCl + NaCl) і 4 % кріоліту. Шлак збирають сухим. Потім у піч завантажують решту шихти. Рідку ванну знову флюсують і далі очищають від шлаку. Після наплавлення ванни беруть пробу металу на експрес-аналіз і коректують склад сплаву.

При одержанні сплаву визначеного хімічного складу проводять нахил печі на 90 градусів та зливання металу через носок у ківш. В залежності від виду і стану відходів загальна витрата флюсу коливається від 1 % (чиста обрізь) до 10 % (волога стружка).

Під час плавлення сильно окисленої шихти відбувається відносно швидке заростання каналів оксидами, що ускладнює перехід на плавлення сплаву, відмінного за хімічним складом від попереднього. Зазначено, що інтенсивність заростання підсилюється при підвищеному вмісті в сплаві силіцію, феруму, магнію. Зашлакованість каналів визначають за показниками амперметрів та фазометра. При повному заростанні одного з каналів піч може працювати на інших трьох каналах, що залишились, але продуктивність її знижується.

Тепловий к.к.д. індукційних каналних печей становить 65–70 %, витрата електроенергії 450 кВт·год/т металу.

7.3 Переробка вторинної магнієвої сировини в печах з сольовим обігрівом

Магнієві відходи та брухт, що надходять на переробку, залежно від вмісту магнію поділяють на чотири сорти:

1 сорт – відходи магнієвих сплавів, які утворюються при виготовленні деталей, з вмістом магнію та магнієвих сплавів не менше 98 %;

2 сорт – брухт з вмістом магнію і магнієвих сплавів не менше 85 %;

3 сорт – брухт з вмістом магнію та магнієвих сплавів не менше 55 %;

4 сорт – брухт і відходи з вмістом магнію та його сплавів не менше 40 %.

Відходи першого сорту (обрізки листового магнію і сплавів, стружка, брак прокату та ін.) безпосередньо переплавляють на відповідні марки магнієвих сплавів. Магнієві відходи інших сортів попередньо відокремлюють від приробок інших металів спільним переплавленням у печах з сольовим обігрівом. Спільне переплавлення відходів 2-го, 3-го, 4-го сортів приводить до деякого завищення собівартості вторинного сплаву, що отримується, наприклад, з відходів 4-го сорту. Під час переплавки мідь, нікель та інші метали встигають частково розчинитися в магнієвому сплаві та забруднити його. Тому отримані вторинні магнієві сплави використовують як проміжні сплави для підшихтування до рідкого магнію для виробництва марочних магнієвих сплавів.

У відходах, що надходять на підприємства, нерідко переважає 4-й сорт, отже, простим переплавленням або підшихтуванням до магнію вдається переробити лише частину відходів. Потрібно з вторинної сировини отримувати сплави, що близькі по складу і властивостям до первинних сплавів, використовуючи для підшихтування тільки той брухт і відходи магнієвих сплавів, які дозволяють отримувати саме високоякісні сплави.

Брухт і відходи магнієвих сплавів переплавляють в печі з сольовим обігрівом, що являє собою сталевий циліндричний кожух, футерований шамотом. У кладці ванни встановлено шість сталевих електродів: три працюючих і три резервних. На електроди подається напруга 26–61 В від трифазного трансформатора потужністю 485 кВА, сила струму до 4630 А. Розплавлений електроліт, що містить 29–34 % $MgCl_2$, 35–40 % KCl , 5–8 % $NaCl$, 10–15 % $BaCl_2$, є опором печі.

Вторинну магнієву сировину завантажують у перфоровану сталеву реторту і після прогріву над дзеркалом електроліту протягом 15–20 хв занурюють у розплав, що має температуру 700–720 °С. Після розплавлення деталей з магнієвих і алюмінієвих сплавів реторту зі сталевими деталями (приробками), що не розплавилася, швидко витягають мостовим краном з ванни, охолоджують і очищують. Магнієвий сплав з поверхні електроліту вичерпують спеціальним ковшем зі стопорним пристроєм і переливають у тигельні печі СМТ-3.

На черені печі з сольовим обігрівом збирається алюмінієвий сплав, що періодично видаляють відцентровим насосом у короби. Приблизний склад “донного металу”, %: 25–30 Al; 1,0–1,2 Zn; 0,2–0,3 Mn; 4–6 Cu; 0,15–0,25 Ni; до

2 Si. Донний метал містить багато корисних складових. Однак у даний час відсутні технічно і економічно доцільні способи його переробки.

Надалі за даними хімічного аналізу розраховують шихту. На підставі вмісту в розплавах вторинного сплаву шкідливих домішок, а також цинку, алюмінію і мангана, певну кількість твердого вторинного сплаву підшихтовують до рідкого магнію для одержання стандартних сплавів МА8Ц, МА8Цон або М85, а також сплавів МГЦ-1 і МГЦ-2 за технічними умовами деяких заводів-споживачів. Магнієві сплави, що йдуть на невідповідальні деталі (через їх знижену опірність корозії і знижені механічні властивості), містять, %: 12 Al; 1 Mn; 1,5 Zn; домішки (0,4–0,5 Si; 0,3–0,5 Cu; до 0,1 Fe; до 0,01 Ni), решта Mg. Для підшихтування вдається використовувати (з урахуванням випуску стандартних сплавів) близько половини вторинного сплаву.

Сплав у тигельних печах нагрівають до температури 720 °С, рафінують, перемішуючи 10 хв з добавкою барієвого флюсу (10–15 кг на 1 т сплаву), відстоюють протягом 20 хв і розливають на конвейєрі. При цьому порядок виконання технологічних операцій той самий, що і під час розливання магнію і первинних сплавів.

В зв'язку з розширенням сфер застосування магнієвих сплавів ускладнюються деталі, що виготовляються з них, і збільшується кількість приробок з інших металів, а отже, знижується сортність брухту і відходів цих деталей. Ручне розбирання відходів для розділення різнорідних металів і сплавів економічно не вигідне. Все це спричинює пошук раціональних шляхів переробки (крім підшихтування) майже половини брухту і відходів магнієвих сплавів.

Найбільш перспективні наступні способи переробки магнієвого брухту і відходів: застосування вторинних сплавів для десульфурзації чавуну, виробництво протекторних сплавів технічної чистоти, створення нових композицій сплавів для конструкційних цілей з підвищеним вмістом цинку, міді та силіцію.

Питання для самоконтролю

1. Які позитивні технологічні особливості має плавлення вторинної алюмінієвої сировини в індукційних печах?
2. Яким вимогам повинна відповідати шихта для плавлення в індукційних печах?
3. Як відбувається нагрівання шихти в індукційній каналній печі?
4. Які недоліки має плавлення вторинної алюмінієвої сировини в індукційній каналній печі?
5. Чому після плавлення у тигельній печі слід залишати частку розплавленого металу?
6. Як класифікують вторинну магнієву сировину?
7. За якої температури перепплавають вторинну магнієву сировину в печах з сольовим обігрівом?

Тема 8. ГІДРОМЕТАЛУРГІЙНА ПЕРЕРОБКА ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ

Мета вивчення теми: вивчити класифікацію алюмінієвих шлаків та види відходів виробництва тетрахлориду титану, технологічні особливості гідрометалургійних способів переробки сольових алюмінієвих шлаків і відпрацьованих розплавів сольових хлораторів титано-магнієвого виробництва.

План

8.1 Гідрометалургійні способи переробки сольових алюмінієвих шлаків.

8.2 Гідрометалургійні способи переробки відходів виробництва тетрахлориду титану.

Ключові терміни і поняття: охолодь, виплески, згар, зйоми, вигреби, малосольові шлаки, сольові шлаки, нерозчинний залишок, пульпа, відношення рідина : тверда частина, відпрацьований розплав сольових хлораторів, фугат, кек, гідроксидна пульпа.

8.1 Гідрометалургійні способи переробки сольових алюмінієвих шлаків

Характеристика алюмінієвих шлаків. У процесі виготовлення алюмінієвих сплавів та плавлення вторинної алюмінієвої сировини утворюються у порівняно великій кількості відходи власного виробництва, до яких належать шлаки. Алюмінієві шлаки умовно поділяють на три типи:

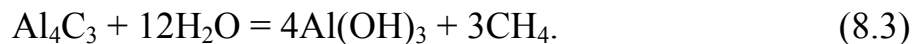
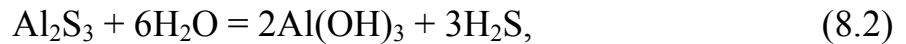
а) “сухі” зйоми (згар) – шлаки електроплавки і відбивної плавки без флюсу або з незначною (не більш 1–3% від маси шихти) витратою флюсу, а також охолодь з розливних ковшей, піна та виплески, що утворюються під час виливання рідкого алюмінію;

б) сольові шлаки – шлаки відбивної плавки відходів і брухту алюмінієвих сплавів з великою (до 30% від маси шихти) витратою флюсу;

в) вигреби – череневі шлаки, що містять оксид заліза, частки вогнетривкої футеровки, сталеві включення, охолодь (продукт взаємодії розплавленого алюмінію з футеровкою). Вигреби складають четверту частину від загальної кількості шлаків, що утворюються.

Залежно від вмісту металу і джерела утворення алюмінієві шлаки на підприємствах Вторкольормета умовно поділяють на привізні з масовою часткою алюмінію до 30–80 % і власного виробництва: малосольові, що містять 30–40 % алюмінію і 5–10 % солей, і сольові, що містять до 30 % алюмінію і 40–60 % солей.

Нині на багатьох підприємствах сольові шлаки виводять у відвал. При збереження їх на відкритих майданчиках хлориди, що містяться в шлаках, під впливом атмосферної вологи засолюють ґрунт, забруднюють ґрунтові води. Під час розкладання шлаків утворюються шкідливі гази, які забруднюють повітря:



Сольові алюмінієві шлаки доцільно переробляти гідрометалургійними способами шляхом розчинення сольової частини шлаку у водних розчинах, тобто вилуговувати.

Спосіб “грануляційного вилуговування” являє собою сполучення процесів відстоювання шлакових розплавів і гарячого вилуговування рідкого шлаку. Рідкий шлак зливають з печі у футерований ківш і відстоюють упродовж нетривалого часу. Метал, який відокремлюється під час відстоювання, зливають через лютку ковша у виливниці, а шлак гранулюють у жолобі струменем води або оборотного розчину від вилуговування (відношення рідина : тверда частина = (10–13):1, середня витрата рідини на жолобі становить 0,35 м³/хв.). Корольки металу, захоплені струменем, затримуються ситом на кінці жолоба, а пульпа крізь сито надходить у відстійник, де згущується. Для регенерації солей очищені сольові розчини випарюють. Цей спосіб дає змогу не використовувати таку трудомістку операцію як первинне подрібнення шлаку. Однак він не відпрацьований для промислового використання: отримання низькоконцентрованих сольових розчинів збільшує вартість наступного випарювання; не вирішені питання підтримання шлаку у рідкоплинному стані як у ковші, так і під час виливання у грануляційний жолоб тощо.

Гідрометалургійна переробка сольового шлаку за *технологією фірми “Newell Dunford”* (Великобританія) передбачає подрібнення шлаку в вихровому млині “Аерофолл”, вилуговування (впродовж 40–48 год) і промивання (впродовж 24 год) у двох обертових барабанах. Сольовий розчин, що містить до 20 % хлоридів, разом з нерозчинним залишком (розмір більше 2 мм) пропускають через класифікатор, гідроциклон, вакуумні фільтри й направляють у триступінчасту випарну систему. Кристалічні солі, які після відокремлення води у центрифугі містять до 5 % вологи, використовують як флюс. Готова продукція: алюмінієвий концентрат (розмір більше 2 мм), флюс, твердий залишок від випарювання, який надходить у відвал.

Вітчизняна технологія переробки сольових алюмінієвих шлаків (рис. 8.1), розроблена ВНПВторкольорметом, складається з механічної підготовки шлаку (дроблення на копрі та молотковою дробаркою, грохочення, магнітна сепарація); вилуговування подрібненого шлаку, згущення та фільтрування пульп; випарювання сольових розчинів у печах киплячого шару та очищення газів; промивання й сушіння корольків алюмінію; пилоуловлювання та газоочищення [4].

Вилуговування шлаку відбувається в протитечійному трубчатому барабані при відношенні рідина:тверде = (1,2–1,6):1 оборотними розчинами установок газопилоуловлювання та промивними водами за температури не нижче 15–20 °С. За цих умов в барабані довжиною 12 м і діаметром 2,2 м, який

заповнений на 20 % шлаком і обертається з частотою 0,4 об/хв, можна за годину вилугувати 2,5 т шлаку й отримати сольові розчини з концентрацією 300–350 г/л NaCl і KCl. Сольові розчини, що одержані після очищення пульп відстоюванням і фільтрацією, випарюють в апаратах киплячого шару (рис. 7.4). Кек з фільтра, відмитий від розчинних солей, разом з фракцією –1 мм нерозчинного залишку від вилуговування може бути перероблений електротермічним способом на силікоалюміній. Описана технологічна схема переробки сольових шлаків дозволяє одержати з них металевий алюміній, залізовмісний продукт, сольовий флюс та силікоалюміній.

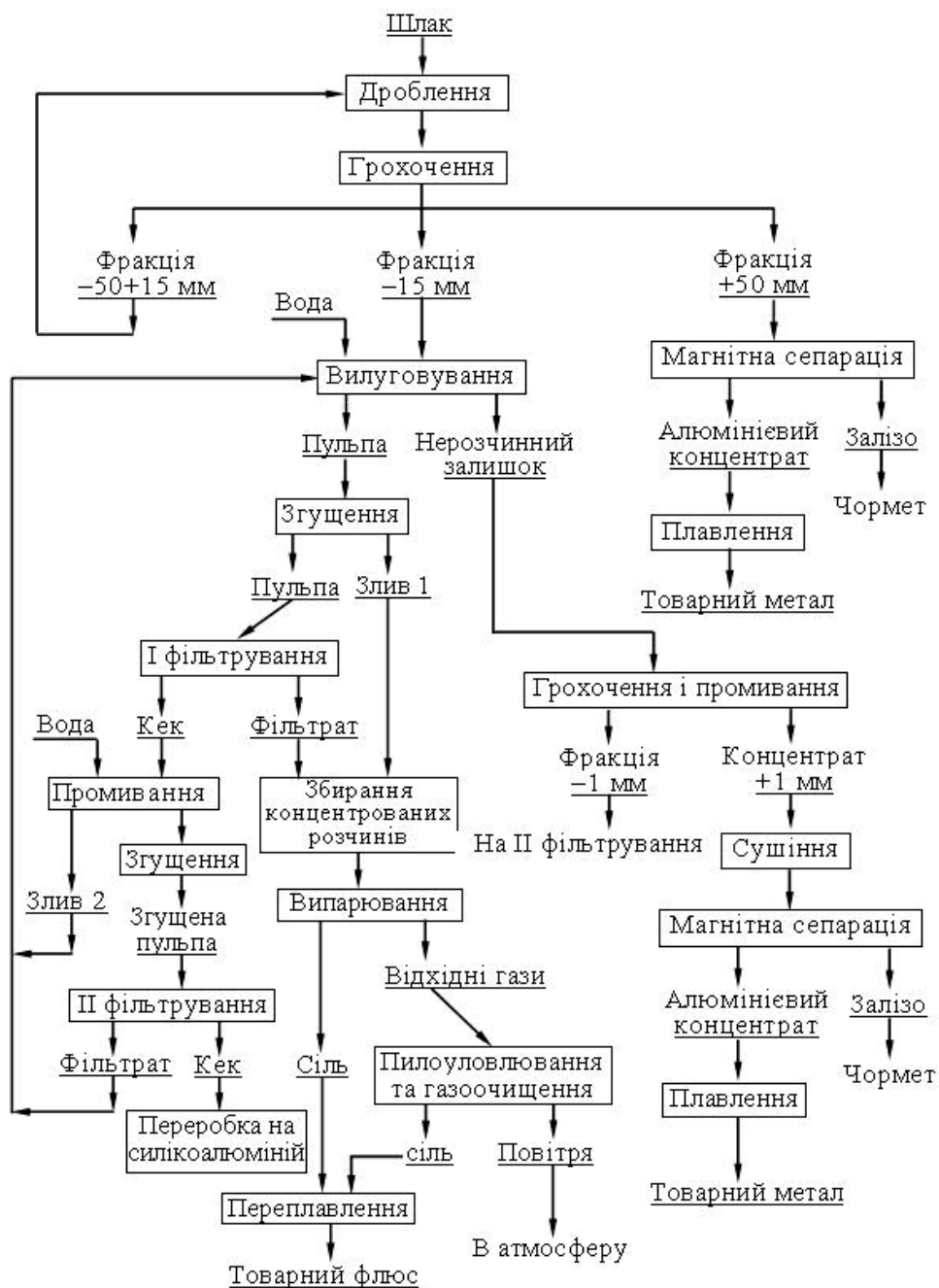


Рисунок 8.1 – Технологічна схема гідрометалургійної переробки сольових алюмінієвих шлаків

Таким чином, гідрометалургійний спосіб дає можливість організувати комплексну переробку шлаку з утилізацією всіх його складових. У результаті можливо ліквідувати шлакові відвали, запобігти засоленню ґрунту, ґрунтових вод і водоймів, а у разі застосування газоочищення – і повітряного басейну.

8.2 Гідрометалургійні способи переробки відходів виробництва тетрахлориду титану

Тетрахлорид титану отримують хлоруванням титанового шлаку, який поряд з діоксидом титану містить близько 15 % різних домішкових компонентів (кисневі сполуки феруму, мангану, магнію, кальцію, алюмінію, силіцію, ванадію та ін.). Під час хлорування в сольовому розплаві накопичуються нелеткі хлориди, які погіршують його властивості. Частину відпрацьованого розплаву періодично зливають і направляють у відвал. Виробництво 1 т технічного тетрахлориду титану супроводжується утворенням від 300 кг до 350 кг хлоридних відходів (відпрацьований розплав сольового хлоратора, перегони пилової камери, газу, що відходять з ділянки хлорування). З твердими відходами втрачаються хлор, діоксид титану, вуглець, хлорид натрію та інші сполуки металів. Такі відходи є технологічними щодо розкриття та переробки через добру розчинність їх сольової частини у воді, становлять небезпеку для навколишнього середовища, оскільки відпрацьований розплав сольового хлоратора складається в основному з водорозчинних хлоридів металів, в тому числі високотоксичних (хрому, мангану, ванадію, торію і продуктів його розкладання).

Проблема переробки відходів виробництва тетрахлориду титану не є новою. Найбільш опрацьовано гідрометалургійні способи переробки практично всіх видів хлоридних відходів, що утворюються на різних стадіях титано-магнієвого виробництва. Розроблено та випробувано в лабораторних та напівпромислових масштабах різні технології переробки відходів хлорування, в яких передбачено вилучення окремих цінних компонентів – сполук ванадію, скандію, цирконію, хрому та ін.

Магнезійна технологія. Хлоридні відходи розмивають, нейтралізують магнезійним лугом, з розчину хлориду магнію виділяють синтетичний карналіт і під час електролізу отримують хлор і товарний магній. Магнезійна технологія дозволяє підвищити ступінь використання хлору в титано-магнієвому виробництві з 68-72 % до 90-95 %, збільшити наскрізне вилучення магнію з початкової сировини в товарну продукцію з 83-85 % до 95-98 % [19].

Раціональну основу магнезійної технології утилізації відходів складає гідрометалургійна переробка хлоридних відходів і електрохімічна регенерація хлору. Проте для отримання синтетичного карналіту і підготовки його до електролізу komponується громіздка апаратурна схема. Регенерація хлору через магнієві електролізери виходить дорожчою, ніж пряме отримання хлору з водних хлоридних розчинів.

Маловідходна технологія виробництва технічного тетрахлориду титану

базується на здатності гідроксиду натрію до регенерації у водних розчинах, завдяки чому організовано замкнутий цикл переробки відходів по хлору і хлориду натрію. Технологічна схема складається з таких операцій: гідрообробка хлоридних відходів та скрубберне відмивання газів, що відходять, розчином каустику і лужно-сольовим електролітом, що циркулює; сепарація розмивочної пульпи; центрифугування гідроксидної пульпи; усереднення фугата сольового розчину і сольолужного розчину від скрубберного відмивання; металізація залізного гідроксидного кека; упарювання первинного розсолу; центрифугування сольової пульпи з отриманням кристалів хлориду натрію; коректування складу маточного розчину; електроліз робочого розсолу. Як продукти отримують титано-вуглецевий промпродукт, металізовані окатиші, водень, хлор і хлорид натрію. Практичною реалізацією маловідходної технології виробництва тетрахлориду титану встановлено принципову можливість здійснення основних стадій технологічної схеми на промисловому обладнанні, усунуто витрати на рідкий хлор та вапняне молоко, майже на 90 % знижено витрати хлориду натрію.

Проте комплексна переробка відходів виробництва тетрахлориду титану полягає у вилученні хлору, діоксиду титану, вуглецю, хлориду натрію та поверненні їх у технологічний процес.

В основу технології *комплексної переробки відходів* виробництва тетрахлориду титану (відпрацьованого розплаву сольового хлоратора і перегонів пилової камери) також покладено гідрометалургійну переробку хлоридних відходів і електрохімічну регенерацію хлору, використання як реагента гідроксиду натрію, що утворюється під час електролізу робочого розсолу хлориду натрію (рис. 8.2). Нейтралізація фугата, що утворився після сепарації розмивочної пульпи, лужно-сольовим електролітом, що циркулює, дозволить повніше видалити залістий кек із гідроксидної пульпи центрифугуванням. Під час нейтралізації відбувається перетворення хлоридних солей домішкових металів на їх гідроксиди, які потрапляють у залістий кек. Отриманий оксидно-вуглецевий шлам після очищення від шкідливого баласту (SiO_2 , Al_2O_3) направляється на утилізацію діоксиду титану і вуглецю хлоруюванням в сольовому хлораторі або на реалізацію [19,20].

Комплексна переробка хлоридних відходів спрощує існуючу технологію переробки відходів хлорування ТОВ «Запорізький титано-магнієвий комбінат», дозволяє оптимізувати виробництво тетрахлориду титану завдяки вилученню хлориду натрію та хлору з перероблених відходів хлорування та поверненню їх в технологічний процес, знижує витрати на придбання хлору, запобігає забрудненню навколишнього середовища твердими відходами хлорування через їх переробку.

Питання для самоконтролю

1. На які типи поділяють алюмінієві шлаки?
2. Як класифікують алюмінієві шлаки за джерелом утворення?

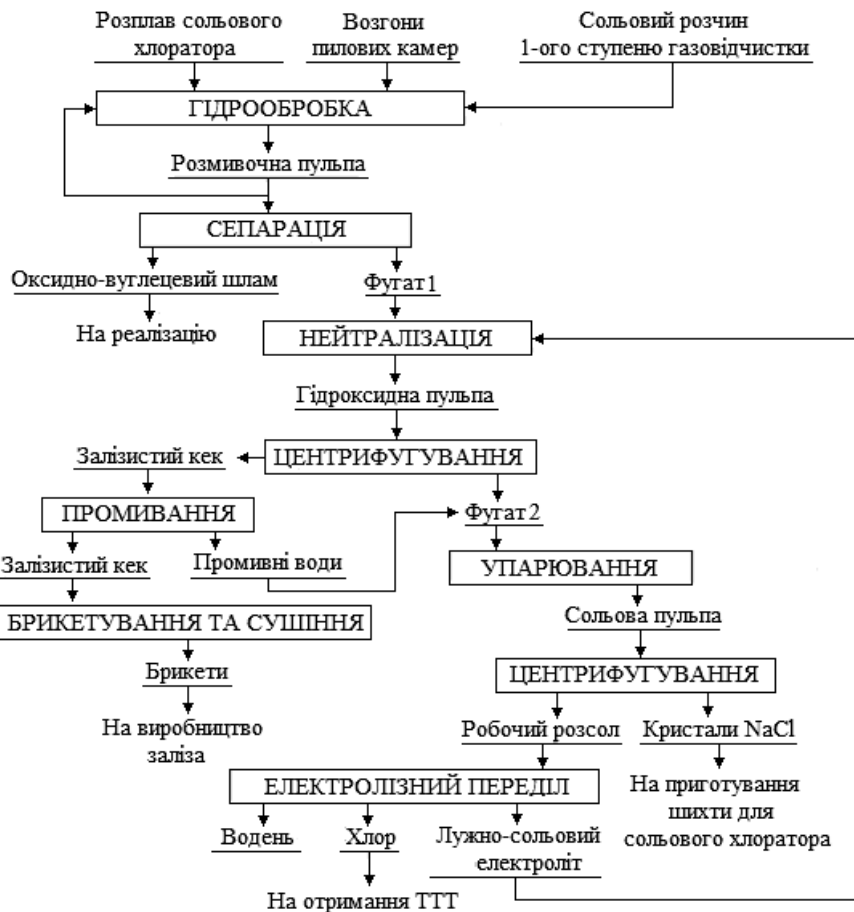


Рисунок 8.2 – Технологічна схема комплексної переробки відходів виробництва тетрахлориду титану

3. Які особливості має переробка солевих шлаків способом “грануляційного вилуговування”?
4. Як відбувається переробка солевих шлаків за технологією фірми “Newell Dunford”?
5. Які токсичні речовини утворюються при вилуговування солевих алюмінієвих шлаків?
6. Чому гідрометалургійний спосіб переробки солевих шлаків дає змогу організувати їх комплексну переробку?
7. Які види відходів утворюються під час виробництва тетрахлориду титану?
8. Які гідрометалургійні технології розроблено для переробки відходів виробництва тетрахлориду титану?
9. З яких стадій складається технологічна схема комплексної переробки відходів виробництва тетрахлориду титану?
10. Які супутні продукти отримують внаслідок комплексної переробки відходів виробництва тетрахлориду титану?

Розділ 3. РАФІНУВАННЯ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ

Тема 9. ЕЛЕКТРОЛІТИЧНЕ РАФІНУВАННЯ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ

Мета вивчення теми: вивчити механізм і технологічні особливості електролітичного рафінування алюмінію, титану та його відходів.

План

9.1 Електролітичне рафінування алюмінію.

9.2 Електролітичне рафінування титану та його відходів.

Ключові терміни і поняття: електролітичне рафінування, поляризація, активність, електрорушійна сила, ланцюг, криолітове відношення, плав, аноліт, католіт, стандартний потенціал, анодний сплав, гранулометричний склад, вихід металу за струмом, вихід металу за енергією, питома витрата енергії.

9.1 Електролітичне рафінування алюмінію

Електролізом криоліто-глиноземних розплавів отримують алюміній-сирець, що містить не більше 99,80–99,85 % алюмінію. Зазвичай алюміній технічного чистоти (технічний алюміній) містить 99,5–99,7 % алюмінію. Домішки, що містяться в такому алюмінії, поділяють на три групи:

- металеві, що переходять із сировини (ферум, силіцій, титан, натрій, кальцій);
- неметалеві, що захоплюються механічно при видаленні металу з ванн (електроліт, глинозем, карбід алюмінію, вугільні часточки);
- газоподібні (переважно водень та ін.).

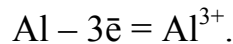
Від неметалевих і газоподібних домішок, а також від натрію і кальцію алюміній очищають переплавленням, фільтрацією, продуванням хлором. Домішки більш електропозитивних металів, ніж алюміній, видаляють електролітичним рафінуванням.

Алюміній високої чистоти (АВЧ), що містить 99,95–99,995 % алюмінію, отримують електролітичним рафінуванням за тришаровим методом. АВЧ порівняно з алюмінієм технічної чистоти має підвищену електропровідність, більшу пластичність, високу відбивну здатність, високу корозійну стійкість.

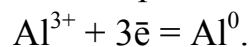
Рафінувальний електролізер має спеціальну конструкцію, яка відрізняється від звичайного електролізера зворотним розташуванням електродів. У шахті електролізера знаходяться три розплавлені шари: АВЧ, електроліт, анодний сплав. Технічний алюміній, що містить 0,4–1,0 % домішок (переважно ферум, силіцій), сплавляють з 30–40 % міді, і такий метал утворює на черені електролізера *анодний сплав* із густиною 3,2–3,5 г/см³ (нижній шар). Рафінований алюміній, рідкий шар якого накопичується на поверхні ванни (густина 2,3 г/см³), є катодом електролізера. Між катодним і анодним металами

розташований шар розплавленого електроліту (густина $2,7 \text{ г/см}^3$), що містить 40–45 % Na_3AlF_6 (к.в. = 1,5–2,2), 55–60 % BaCl_2 . Для збільшення електропровідності електроліту до нього додають 2–4 % NaCl . Температура плавлення електроліту становить 670–730 °С. Процес рафінування здійснюють за температури електроліту 760–810 °С.

Електролітичне рафінування полягає в тому, що під час анодного розчинення в електроліт у вигляді йонів переходять алюміній і електронегативніші за нього домішки металів (натрій, кальцій, магній). Основна анодна реакція:

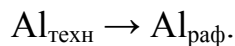


Більш електропозитивні домішки (ферум, силіцій, мідь, манган, галій і ін.) анодно не розчиняються і залишаються в анодному сплаві. Йони алюмінію розряджаються на катоді і утворюють верхній шар чистого алюмінію:



Йони більш електронегативних, ніж алюміній, металів залишаються в електроліті, тому що потенціал їхнього розряду вищий, ніж алюмінію.

Підсумкова реакція:



Теоретично процеси, що відбуваються на електродах, енергетично урівноважені. Напруга на ванні має визначатися падінням напруги в електроліті, провідниках і контактах. Однак їхній перебіг пов'язаний з виникненням *електрорушійної сили* (е.р.с.) *поляризації* концентраційного типу, що визначається наявністю двох електрохімічних ланцюгів.

Перший ланцюг (амальгамного типу) виникає внаслідок різних концентрацій алюмінію в катодному металі та в анодному сплаві:

Анодний сплав	Електроліт	Катодний метал
$\text{Al} + \text{Me}$		Al
a_1	$a_2 > a_1$	a_2

Струмотвірним процесом першого ланцюга є зворотний перехід алюмінію з катодного металу, що має більшу активність алюмінію a_2 , у анодний метал, що має меншу активність a_1 . Величина е.р.с. поляризації цього ланцюга:

$$U_1 = R \cdot T \ln(a_1/a_2) / (3 \cdot F), \quad (9.1)$$

де a_1 , a_2 – активність алюмінію відповідно в поверхневому шарі анодного сплаву та в катодному металі; R – універсальна газова стала, 8,314 Дж/(моль·К); F – число Фарадея, 96493 Дж/(В·г-екв) або 26,8 А·год/г; 3 – число електронів, що беруть участь в електрохімічному перетворенні одного моль алюмінію.

Другий ланцюг виникає внаслідок підвищеної концентрації йонів алюмінію в електроліті поблизу анода і зменшеної – поблизу катода, порівняно з середнім вмістом йонів алюмінію в об'ємі електроліту:

Анод	Al^{3+}	Al^{3+}	Катод
Al	(біля анода)	(біля катода)	Al
	a_1'	a_2'	
	$a_1' > a_2'$		

Струмотвірним процесом цього ланцюга є зворотний перехід йонів алюмінію із розплаву, що має більшу активність алюмінію a_1' , у розплав, що має меншу активність a_2' , тобто з *анодити* в *катодити*. Величина е.р.с. поляризації цього ланцюга:

$$U_2 = R \cdot T \ln(a_1'/a_2') / (3 \cdot F), \quad (9.2)$$

де a_1' , a_2' – активність йонів алюмінію відповідно біля поверхні анода і катода.

Таким чином, загальна е.р.с. поляризації $U_T = U_1 + U_2$ на промислових ваннах дорівнює 0,36–0,60 В. Тоді робоча напруга на ванні при електрорафінуванні становитиме:

$$U_p = U_T + I \cdot \rho \cdot l / S + I \cdot \Sigma r.$$

Електролітичне рафінування здійснюють за температури електроліту 760–810 °С і щільності струму близько 0,5–0,6 А/см². Робоча напруга на ванні становить 5,5–6,0 В. Катодний *вихід* алюмінію за *струмом* під час електролітичного рафінування дорівнює 95–97 %. *Витрата електроенергії* сталого струму на отримання 1 кг алюмінію становить 16–18 кВт·год.

9.2 Електролітичне рафінування титану та його відходів

З розвитком промислового виробництва титану виникла потреба переробки його відходів. На ділянці шихта – виріб близько 75 % металу перетворюється на титанові відходи. Близько 50 % кількості всіх відходів титану та його сплавів, що утворюються, є некондиційними. Некондиційні відходи (у тому числі титанову губку) не можна підшихтувати в плавку через великий вміст в них Оксигену, Нітрогену та інших домішок, а також через неконтрольований вміст легуючих елементів (Al, Mn, V, Sn, Cr та ін.). Нині одним з перспективних методів переробки таких відходів титану є метод електролітичного рафінування в розплавлених середовищах. Застосування електролітичного рафінування дозволяє отримувати високочисті титанові порошки заданого *гранулометричного складу*, також титанові сплави в порошкоподібному стані.

Процес електролітичного рафінування титану полягає в анодному розчиненні чорного металу, забрудненого домішками, і осадженні очищеного від домішок металу на катоді. На титановому аноді, в першу чергу, відбувається реакція:



з найбільш електронегативним потенціалом ($\varphi^0 = -1,821$ В) щодо хлорного електроду порівняння. При анодній щільності струму $i_a \leq 0,1$ А/см² практично

утворюються йони Ti^{2+} . У міру збільшення поляризації відбувається реакція



з більш електропозитивним потенціалом ($\varphi^0 = -1,682$ В).

У міру підвищення анодної щільності струму зменшується частка від загальної кількості електрики, що витрачається на утворення йонів Ti^{2+} , і зростає частка, що витрачається на утворення йонів Ti^{3+} . За анодної щільності струму в межах $0,4-0,5$ А/см² йони Ti^{2+} і Ti^{3+} переходять у розплав в рівних частках.

На катоді спочатку відбувається найбільш електропозитивна реакція:



а потім у міру збільшення поляризації:



Практика електролітичного рафінування показує, що титан від феруму, силіцію, кисню, водню і азоту очищається задовільно. Легуючі метали разом з титаном переходять з анода в електроліт, не зважаючи на порівняно велику відмінність потенціалів титану від їх потенціалів (табл. 9.1), а їх йони більшою або меншою мірою розряджаються на катоді разом з йонами титану.

Таблиця 9.1 – Значення стандартних потенціалів металів щодо хлорсрібного електрода в розплавах NaCl–KCl за температури 850 °С

Металл	Mn	Zr	Ti	Al	V	Cr	Fe	Mo
Стандартний потенціал, В	-1,41	-1,36	-1,35	-1,24	-1,08	-0,97	-0,88	-0,65

З даних табл. 9.1 виходить, що, під час електролітичного рафінування титанових сплавів Mn і Zr, що мають більш негативний потенціал, ніж титан, переходитимуть в розплав в першу чергу або одночасно з титаном. Метали (Al, V, Cr) з позитивнішим потенціалом, ніж у титану, переважно накопичуються в анодному матеріалі та лише за певних умов (низькі анодні щільності струму) можуть частково переходити у розплав. Інші електропозитивні метали (Sn, Cu, Fe) і Mo можна повністю зберегти в анодних залишках.

Поведінка металів на аноді частково визначається тим, що тверді розчини, що мають певний потенціал, під час розчинення утворюють йони обох компонентів сплаву. Вони, накопичуючись в розплаві, сумісно розряджаються, оскільки на катоді спостерігається деполаризація з утворенням твердих розчинів або інтерметалідів. Частина електропозитивних металів-домішок залишається на аноді як порошок. З часом утворюється щільний шар шламу, що перешкоджає потраплянню розплаву до основного металу та стає анодом. При більш електропозитивній поляризації утворюються йони більш електропозитивних домішок, що розряджаються на катоді.

Під час рафінування відходів титанової губки зазвичай застосовують

електроліти: NaCl–KCl (еквімолярна суміш), відпрацьований електроліт магнієвого виробництва, легкоплавкий електроліт NaCl–KCl–MgCl₂ (40 % MgCl₂). Перші два електроліти використовують для отримання крупнокристалевого і порошкоподібного титану, останній – для отримання дрібних порошків. Нижчі хлориди титану в електроліт додають у вигляді *плаву* з хлоридами натрію і калію. Приготування плаву відбувається в спеціальному реакторі пропусканням пари тетрахлориду титану через суміш твердих або рідких хлоридів і несортної титанової губки.

Електролізером є герметизований апарат, у якому в атмосфері аргону відбувається процес із застосуванням насипного анода і катода зі сталі. Отриманий катодний титан складається з добре огранованих гексагональних або голчастих кристалів розмірами до 15–20 мм.

На гранулометричний склад катодного металу істотно впливає температура процесу. Підвищення температури спричинює зростання великих кристалів титану, утворенню міцних зростків кристалів. При зниженні температури до 700 °С розміри кристалів зменшуються, за температури 600 °С отримують виключно порошкоподібний титан. Температура процесу істотно впливає також на вміст електроліту в катодному осаді, який коливається від 10 % до 30 % за температури 850 °С та від 30 % до 50 % за температури 750 °С. При отриманні порошків вміст електроліту в катодному осаді складає 60–80 %. Чим більший розмір мають кристали титану, тим менша кількість електроліту міститься в осаді. У свою чергу, розміри кристалів отриманого металу залежать також від концентрації нижчих хлоридів титану, катодної і анодної щільності струму, тривалості одиничного процесу електролізу.

Отже, катодні осадки, що отримані під час електролітичного рафінування відходів титану, містять разом з кристалевим титаном, захоплений електроліт. Останній є розплавом галоїдних солей лужних і лужноземельних металів з незначною кількістю нижчих хлоридів титану.

Відокремити кристалевий титан від залишків розплаву можна методом дистиляції за високої температури або методом вилуговування слабким розчином соляної кислоти. Метод вакуумної дистиляції є продуктивнішим, але його застосування зв'язано з використанням дорогої апаратури, великою витратою енергії, складністю регенерації складових електроліту. Метод вилуговування простіший в апаратурному оформленні, економічніший і нині відпрацьований в дослідно-промисловому виробництві. Гідрометалургійна обробка складається з таких операцій: дроблення катодного осаду, вилуговування, подрібнення, гідрокласифікація, мокре розсівання, знежирення, сушіння та затарювання титанового порошку.

Питання для самоконтролю

1. Чому електролітичне рафінування алюмінію називають тришаровим?
2. Які домішки містяться в алюмінії-сирці?
3. Для чого технічний алюміній сплавляють з міддю?

4. Для чого в електроліт додають хлорид барію?
5. Який склад мають електроліт й анодний сплав?
6. Які основні реакції відбуваються на електродах при рафінуванні алюмінію?
7. Які домішки накопичуються в анодному сплаві?
8. Чим відрізняється електролізер для рафінування алюмінію від звичайного алюмінієвого електролізера?
9. Які електрорушійні сили поляризації виникають при електролітичному рафінуванні алюмінію?
10. Які властивості набуває алюміній внаслідок електролітичного рафінування?
11. Яка кількість титану та його сплавів перетворюється у відходи під час отримання виробів з них? Які відходи називають некондиційними?
12. Які переваги має метод електролітичного рафінування титанових відходів?
13. Які основні електродні реакції відбуваються під час рафінуваного титанових відходів?
14. Які домішки накопичуються в електроліті під час рафінування титанових відходів?
15. Які електроліти використовують?
16. Які технологічні чинники впливають на вміст електроліту в катодному осаді титану?

Тема 10. ХРОМАТОГРАФІЧНІ ТА ЕКСТРАКЦІЙНІ МЕТОДИ ПОДІЛУ ТА ОЧИЩЕННЯ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ

Мета вивчення теми: вивчити хроматографічні та екстракційні методи вилучення, поділу і очищення кольорових металів від домішок, методики розрахунків сорбційного й екстракційного процесів.

План

- 10.1 Здійснення сорбційного процесу та його розрахунок.
- 10.2 Йонобмінна хроматографія.
- 10.3 Здійснення екстракційного процесу та його розрахунок.

Ключові терміни і поняття: сорбція, сорбент, йонобмінна смола, перехідна зона, фронт, елювання, вихідна крива сорбції, фронтальна хроматографія, витіснювальна хроматографія, елюентна хроматографія, хроматографія з комплексоутворювачем, метод Крауса, екстракція, висота еквівалентного теоретичного ступеня, екстракція зі зворотною флегмою.

10.1 Здійснення сорбційного процесу та його розрахунок

Йонобмінні (сорбційні) процеси вилучення і очищення металів від домішок засновані на здатності деяких твердих речовин (йонітів) під час контакту з розчином електроліту поглинати з нього й обмінювати йони однако-

вого знака в строго еквівалентних кількостях.

Однією з найважливіших галузей застосування йонітів є *йонообмінна хроматографія*, тобто розділення складної суміші електролітів у розбавленому розчині. Розділення здійснюють методами вибіркового витіснення або вибіркового поглинання. У кислих розчинах йоніти, що містять оксифенільні групи, вибірково реагують з йонами Ванадію, Бісмуту, Меркурію, Стануму, Плюмбуму. Карбоксильні йоніти утворюють міцніші сполуки з полівалентними йонами, ніж з одновалентними, за винятком йонів Гідрогену. Фосфатні йоніти вибірково поглинають йони Літію, Урану, уранілу, Феруму, Ванадію. Високоосновні аніоніти вилучають йони Хлору за наявності гідроксильних або сульфат-іонів, відокремлюють йони Йоду від йонів Броду і Хлору.

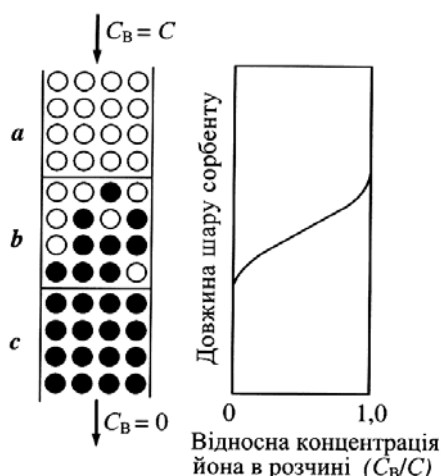
У гідрометалургії йоніти дають змогу вилучати золото, платину, срібло, мідь, хром, уран та інші метали з розчинів, що утворюються після вилуговування їхніх руд, а також деякі кольорові метали зі скидних розчинів металургійного виробництва.

Поширений спосіб проведення йонообмінних процесів у гідрометалургії – пропускання розчину через колону, заповнену йонообмінною смолою. При перемішуванні розчину зі смолою до встановлення рівноваги (статичний метод) розчин переважно після одного контакту ще містить обмінюваний йон, тому слід повторити контактування зі свіжою смолою або застосовувати великий надлишок смоли. [3].

На сорбцію в динамічних умовах впливають статичні чинники (параметри йонообмінної рівноваги), кінетичні чинники (швидкість обміну) і швидкість руху розчину. Одночасне їх урахування дає уявлення про динаміку сорбції.

Розглянемо простий випадок роботи йонообмінної колони: крізь шар йоніту, насиченого протиіонами A , фільтрується розчин, що містить йони B такого самого заряду (рис. 10.1). Під час проходження перших порцій розчину у верхньому шарі відбувається обмін йонів A на йони B і збіднений йонами B розчин рухається вниз. Водночас свіжі порції розчину надходять у верхню частину колони. Йони B , що залишилися в розчині, поглинаються наступним шаром, і розчин, що витікає, містить тільки йони A у концентрації, яка дорівнює вихідній концентрації фільтрованого розчину, завдяки еквівалентності обміну. В результаті проходження деякого об'єму розчину верхня частина колони повністю насичується йонами B – зона a . У середній частині колони йоніт містить одночасно йони A і B – зона b , або *перехідна зона*, а нижня частина залишається насиченою тільки йонами A – зона c . При подальшому проходженні розчину перехідна зона, не змінюючи своєї ширини, рухається вздовж колони і утворює *фронт* – ділянку, де концентрація йонів B більш або менш різко зменшується до нуля. Фронт називають гострим, якщо концентрація йонів у цій зоні змінюється різко – від деякого кінцевого значення до нуля. Ширина перехідної зони характеризує гостроту фронту йонів B , яка визначається станом рівноваги і кінетикою йонообмінного процесу. Форма зони визначається характером рівноважного розподілу йонів між фазами йоніту і розчину. Вплив рівноважного чинника на гостроту фронту перехідної

зони пов'язаний з типом ізотерми обміну, тобто залежності концентрації йона в йоніті від концентрації його в розчині.



● – йоніт, насичений йонами A ;
○ – йоніт, насичений йонами B
Рисунок 10.1 – Схема процесу йонного обміну в колоні

Опукла відносно осі абсцис ізотерма означає, що йони B більш вибірково поглинаються йонітом порівняно з йонами A . В цьому випадку фронт йонів B стає різким, оскільки ті йони B , що виявляються попереду фронту, відразу ж затримуються йонітом завдяки підвищеній вибірковості йоніту до них. У разі увігнутої ізотерми обміну йоніт має більшу вибірковість до йонів A порівняно з йонами B , внаслідок чого фронт йонів B поступово розмивається, тобто перехідна зона розширюється. Ширину перехідної зони та гостроту фронту характеризує *вихідна крива сорбції*.

Ємність смоли до «проскакування» за різних швидкостей потоку значно різниться (рис. 10.2). На практиці встановлюють оптимальну швидкість потоку, за якої робоча ємність (ємність до «проскакування») достатньо висока (становить 0,7–0,8 від ПОЄ). Практично як робочий параметр швидкості потоку використовують величину відношення об'єму розчину, який пропускають, до одиниці об'єму сорбенту за одиницю часу (наприклад, для об'єму розчину в кубічних метрах (м^3) швидкість потоку – в $\text{м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{год})$).

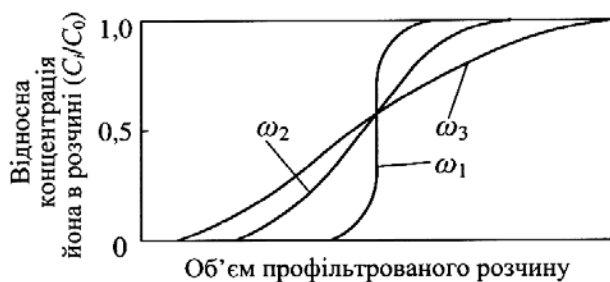
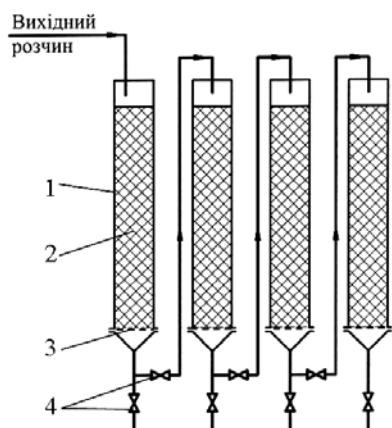


Рисунок 10.2 – Вихідні криві сорбції за різної швидкості потоку розчину ω ($\omega_3 > \omega_2 > \omega_1$)

На практиці сорбцію вилучуваного йона здійснюють, пропускаючи розчин через кілька послідовно встановлених колон (рис. 10.3). Коли в третій колоні настає «проскакування», у першій досягається повне насичення і вона відключається на елювання.

Елювання з катіонітових смол проводять розчинами кислот або солей, а з аніонітових — кислотами або сумішами кислот і солей, а також розчинами

лугів чи соди. Типові диференціальні криві елюювання зображено на рис. 10.4. Розтягнута крива може бути зумовлена дуже високою швидкістю елюювального розчину або несприятливим вибором елюенту.



1 – колона; 2 – йонітова смола;
3 – дренажні решітки; 4 – крани
для перемикання потоків
Рисунок 10.3 – Батарея колон для
йонобмінного вилучення
металів

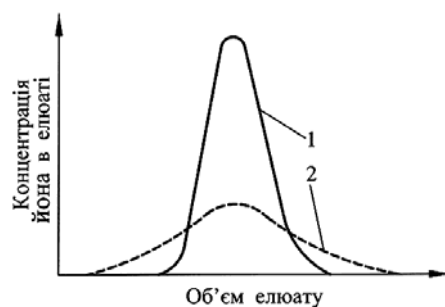


Рисунок 10.4 – Нормальна (1) і
несприятлива (2)
диференціальні
криві елюювання

Розглянутий процес пропускання через йонобмінну колону розчину, що містить один сорт йонів, є найпростішим, однак практично важливим випадком йонного обміну в колонах. Цей процес використовують для заміни в розчині одного йона іншим, наприклад, йонів Ca^{2+} йонами Na^+ під час зм'якшення води, для вилучення і концентрування металів, розділення близьких за властивостями металів. Більш загальний випадок застосування йонітів у колонах – розділення двох і більшого числа йонів. Такого роду процеси здійснюють за допомогою йонобмінної хроматографії.

Розрахунок сорбційного процесу складається з визначення потоків і складу розчинів для всіх стадій (сорбція, десорбція, регенерація, промивання); витрати основних і допоміжних матеріалів; матеріального і водного балансів; типу, основних розмірів і числа колон [3].

Необхідний об'єм йоніту в колоні визначають за формулою

$$V_{\text{сор}} = \frac{1000 \cdot W_{\text{к}}}{\Gamma_0 \cdot \mu \cdot \gamma \cdot \eta}, \quad (10.1)$$

де $W_{\text{к}}$ – маса сорбованого компонента, т; Γ_0 – повна обмінна ємність йоніту, кг-екв/т; μ – еквівалентна маса компонента, що вилучається, кг; γ – об'ємна маса сорбенту, т/м³; η – коефіцієнт використання повної обмінної ємності йоніту, $\eta = 0,7-0,9$.

Масу сухого сорбенту визначають за формулою

$$G = V_{\text{сор}} / \nu,$$

де ν – питомий об'єм набряклого сорбенту, м³/т.

Тривалість операції сорбції визначають за формулою

$$\tau_{\text{сор}} = Q / q, \quad (10.2)$$

де Q – об'єм розчину, що пропускається за операцію, м^3 ; $q = 6 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \omega$ – об'єм розчину, що надходить у колону за одиницю часу, $\text{м}^3/\text{год}$; r – радіус колони, м ; ω – умовна лінійна швидкість проходження розчину через колону, $\text{м}/\text{с}$.

Тривалість операцій десорбції $\tau_{\text{д}}$, регенерації $\tau_{\text{р}}$, промивання $\tau_{\text{пр}}$ визначають за формулою

$$\tau_i = P_i / Y_i, \quad (10.3)$$

де P_i , Y_i – об'єми розчинів у розрахунку на 1 м^3 сорбенту і питомі навантаження на колону за розчином для відповідних операцій (наприклад, питомі об'єми розчинів при промиванні у 1,1–1,5 рази більші за об'єм сорбенту), $\text{м}^3/\text{м}^3$ та $\text{м}^3/\text{год}$.

Сумарна тривалість процесу складається з тривалості операцій сорбції $\tau_{\text{сор}}$, десорбції $\tau_{\text{д}}$, регенерації $\tau_{\text{р}}$ і промивання $\tau_{\text{пр}}$:

$$\tau_{\Sigma} = \tau_{\text{сор}} + \tau_{\text{д}} + \tau_{\text{р}} + \tau_{\text{пр}}$$

За ізотермою сорбції (десорбції) визначають допустиме насичення (регенерацію) йоніту $Y_{\text{роб}} = (0,7-0,9) \cdot Y_{\text{рівн}}$ та співвідношення потоків фаз:

$$n = (C_0 - C_{\text{к}}) / (Y_{\text{к}} - Y_{\text{н}}) = Q_{\text{сор}} / Q_{\text{р}} = \omega_{\text{сор}} / \omega_{\text{р}},$$

де C_0 , $C_{\text{к}}$ – концентрації йона, що вилучається, у вихідному і кінцевому розчинах відповідно, $\text{мг-екв}/\text{см}^3$; $Y_{\text{н}}$, $Y_{\text{к}}$ – питомі навантаження на колону за вихідним і кінцевим розчинами відповідно, $\text{см}^3/\text{год}$.

Допустиму тривалість роботи на стадії сорбції визначають за формулою

$$\tau_{\text{сор}} = V_{\text{сор}} \cdot \Gamma_{\text{М}} / (Q_{\text{р}} \cdot C_0),$$

де $\Gamma_{\text{М}}$ – динамічна обмінна ємність йоніту, $\text{кг-екв}/\text{т}$; $Q_{\text{р}}$ – продуктивність сорбційної колони, $\text{м}^3/\text{год}$.

Величину $\Gamma_{\text{М}}$ визначають за вихідною кривою або за ізотермою ($\Gamma_{\text{М}} = 0,8\Gamma_0$). У промисловості прийнято тривалості сорбції близько 24, 12, 8 год. Якщо розрахункова величина близька до одного зі значень, що рекомендуються, то розрахунок закінчують. Якщо $\tau_{\text{сор}}$ виявилася меншою за необхідну, то використовують меншу швидкість розчину, більшу кількість йонітів, варіюючи перерізом і висотою апарата.

10.2 Йонообмінна хроматографія

Сучасна *йонообмінна хроматографія* – це метод розділення речовин (йонів), заснований на відмінностях у швидкості переміщення розчинених речовин у системі двох фаз, одна з яких рухома.

Йонообмінну хроматографію використовують для розділення близьких за властивостями елементів, зокрема цирконію і гафнію, рідкісноземельних елементів (РЗЕ), лужних металів тощо.

Йонообмінну хроматографію можна здійснювати фронтальним методом, методами витіснювальної і елюентної хроматографії, методом йонообмінної

хроматографії з використанням комплексоутворення [3].

При фронтальній хроматографії розчин з йонами, які розділяють, безперервно подають у верхню частину колони доти, доки концентрація його на виході не стане такою, як концентрація початкового розчину.

Розглянемо розділення йонів B і C в колоні з йонітом, насиченим йонами A , якщо селективність йоніту до йонів відповідає ряду $C > B > A$. За цих умов першими на виході з колони з'являються йони A , потім йони B і останніми – йони C . Як тільки увесь шар йоніту досягне рівноваги з розчином, з колони витікатиме розчин, незмінний за складом. Вихідні криві схематично зображено на рис. 10.5, *a*. На осі ординат нанесено відносну концентрацію C_i/C_{i0} , де C_{i0} – початкова концентрація витискувача, яка дорівнює сумарній концентрації йонів, що обмінюються, в розчині протягом усього процесу; C_i – концентрація i -го протиіона в розчині. Перші порції розчину, що витікає, до точки a містять тільки йони A , у точці a з'являються йони B , концентрація яких швидко досягає початкової (C_{i0}), і в точці c спостерігається «проскакування» йонів C . Між точками b і c фільтрат містить лише йони B , тобто в чистому вигляді після сорбції (фронтальної хроматографії) отримують один з електролітів, катіон (або, відповідно, аніон) якого слабкіше зв'язаний з йонітом.

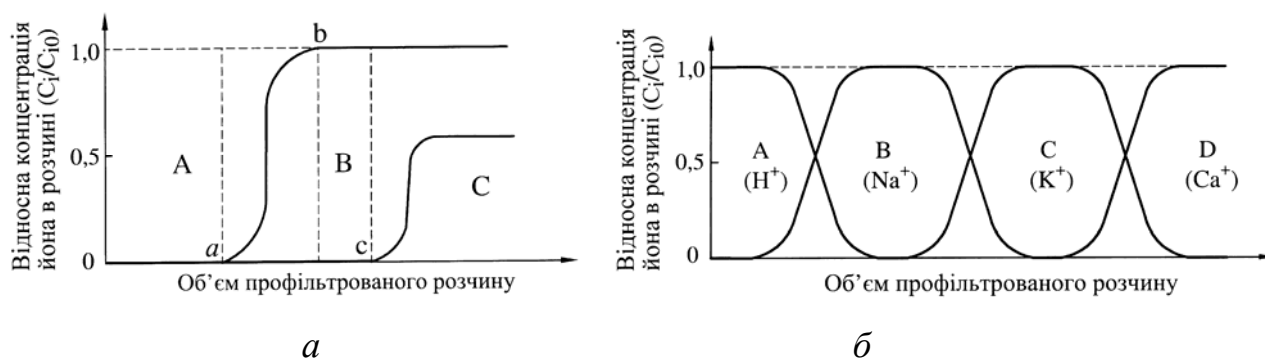


Рисунок 10.5 – Вихідні криві при фронтальній (*a*) і витіснювальній (*б*) хроматографії

Розглянемо розділення тих самих йонів B і C на йоніті, що містить протиіони A , за допомогою витіснювальної хроматографії. У цьому методі невелику пробу досліджуваного розчину вводять одноразово у верхню частину колони достатньої довжини. Розділення йонів B і C відбувається під час пропускання крізь шар йоніту розчину-витискувача, який містить йон D , що має значно більшу спорідненість до йоніту, ніж йони, що розділяються. Йони D утворюють гострий фронт і витісняють усі інші йони з верхніх шарів колони, які розміщуються у вигляді зон з фронтами, що самозагострюються. У розчині, що витікає, йони з'являються в такій послідовності: A , B , C , D . У реальних умовах через вплив кінетичного чинника в разі малої різниці в селективності йоніту до окремих йонів спостерігається деяке перекривання зон. Отримані в результаті цього змішані фракції можна розділити повторно.

Прикладом витіснювальної хроматографії йонів може бути розділення суміші NaCl і KCl на H -формі сульфокатіоніту з використанням як витіснювального

розчин CaCl_2 . Отримані в цьому випадку вихідні криві (рис. 10.5, б) ілюструють появу окремих зон у міру пропускання розчину CaCl_2 через колону, що спочатку містила у верхній частині змішану зону: йони Na^+ і K^+ .

Якщо йони дуже мало різняться за властивостями і поглинаються йонітом майже однаково, ефективного розділення можна досягти, застосовуючи метод *йоннообмінної хроматографії з комплексоутворювачем*. Вихідні криві під час розділення малих кількостей йонів важких металів (Ni , Mn , Fe , Cu , Co , Zn) в аніонітовій колоні у вигляді хлоридних комплексів за *методом Крауса* надано на рис. 10.6. У хлоридному розчині йони цих металів утворюють хлоридні комплекси типу $[\text{MeCl}_3]^-$, $[\text{MeCl}_4]^{2-}$, міцність яких зростає в ряду: Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} . Коефіцієнти розподілу йонів важких металів на аніоніті змінюються з концентрацією комплексоутворювача (HCl) і можуть різнитися для різних металів у межах кількох десятків відсотків. Це створює можливість ефективно розділяти йони важких металів. Суміш, що розділяється в концентрованому розчині HCl , вводять у верхню частину аніонітової колони (аніоніт у Cl^- формі) і вимивають йони з аніоніту розчинами HCl , концентрацію яких добирають відповідно до заздалегідь отриманих кривих залежності коефіцієнтів розподілу від молярності соляної кислоти.

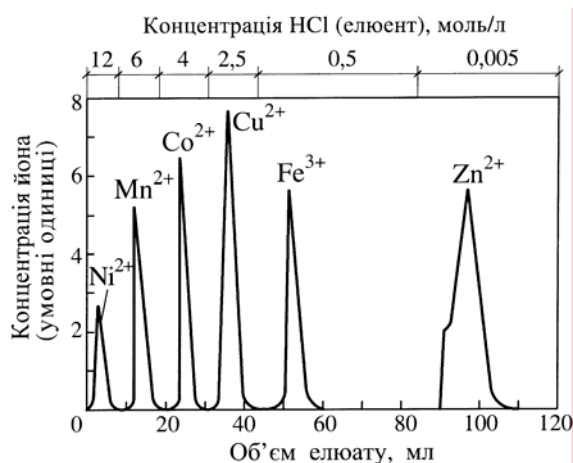


Рисунок 10.6 – Вихідні криві при комплексоутворювальному вимиванні

10.3 Здійснення екстракційного процесу та його розрахунок

Екстракцією називають процеси вилучення одного або кількох компонентів з розчинів або твердих тіл за допомогою підібраних розчинників – екстрагентів. Під час взаємодії з екстрагентом у ньому добре розчиняються лише вилучувані компоненти і значно слабкіше або практично зовсім не розчиняються інші компоненти суміші.

Рідинна екстракція – метод розділення компонентів розчину. Рідинну екстракцію застосовують для: а) вилучення металу з бідних розчинів з відокремленням його від супутніх елементів і отриманням концентрованого за металом розчину; б) глибокого очищення сполук металу від супутніх домішок у сировині; в) розділення близьких за властивостями металів (елементів).

Перевагами процесу екстракції є низькі робочі температури; рентабельність

вилучення цінних компонентів і шкідливих домішок з розбавлених розчинів; можливість розділення сумішей, що складаються з близькокиплячих компонентів, а також можливість вигідного поєднання з ректифікацією.

Екстракцію проводять у порівняно простих апаратах, які працюють у безперервному режимі. Процес рідинної екстракції легко автоматизувати. Багаторазове використання екстрагенту забезпечує економічну ефективність екстракції.

Якщо коефіцієнт розподілу або відношення об'ємів фаз достатньо великі, то іноді можна вилучити й очистити потрібний метал за одну операцію екстракції. Інакше проводять кілька операцій свіжим екстрагентом.

У разі багаторазової періодичної екстракції, якщо відомий коефіцієнт розподілу, можна знайти оптимальне число операцій екстракції і об'єм екстрагенту в кожній з них для досягнення максимального вилучення.

Якщо прийняти $D = \text{const}$, то рівняння матеріального балансу за металом для першої операції екстракції набуде вигляду

$$C^1_{\text{орг}} \cdot V_{\text{орг}} + C^1_{\text{вод}} \cdot V_{\text{вод}} = C^{\text{вих}}_{\text{вод}} \cdot V_{\text{вод}}, \quad (10.4)$$

де $V_{\text{орг}}$, $V_{\text{вод}}$ — об'єми органічної і водної фаз при кожній екстракції; $C^1_{\text{вод}}$, $C^1_{\text{орг}}$ — концентрації після однієї операції екстракції; $C^{\text{вих}}_{\text{вод}}$ — вихідна концентрація у водному розчині.

Після n числа операцій екстракції відповідно отримаємо:

$$C^n_{\text{водн}} = C^{\text{вих}}_{\text{водн}} \cdot \left(\frac{V_{\text{водн}}}{V_{\text{водн}} + D \cdot V_{\text{орг}}} \right)^n. \quad (10.5)$$

З рівняння (10.5) для n послідовних екстракцій випливає, що найбільше зменшення концентрації речовини, що переноситься у водній фазі, досягається за великого значення n і малого $V_{\text{орг}}$, тобто в разі багатоступінчастої екстракції малими порціями екстрагенту. Однак проводити велике число послідовних операцій свіжим екстрагентом не вигідно, тому на практиці зазвичай використовують протитечійну екстракцію. При періодичній протитечійній екстракції порції водної фази послідовно контактують з порціями екстрагенту. При цьому свіжа порція екстрагенту витягує метал з найбіднішої металом водної фази, а насичений екстрагент — з найбагатшого вихідного розчину.

Найприйнятнішим є спосіб безперервної протитечійної екстракції, коли замість руху порціями використовують безперервний рух фаз. Як апаратуру для безперервної екстракції застосовують вертикальні колони з насадкою або тарілчасті колони з пульсацією, горизонтальні змішувачі-відстійники та відцентрові екстрактори.

У колонних екстракторах водний розчин і органічна фаза рухаються назустріч один одному. Для збільшення поверхні контакту фаз колону заповнюють насадкою (наприклад, у формі кілець) або встановлюють у ній ряд розподільних перегородок з отворами різної форми (тарілчасті колони).

Під час проектування безперервної протитечійної екстракції потрібно визначити число теоретичних ступенів, необхідне для досягнення заданих

показників. Довжину ділянки колонного екстрактора, на якій склад органічної фази, що виходить, перебуває у рівновазі з водною фазою, що виходить з протилежного кінця цієї ділянки, називають *висотою еквівалентного теоретичного ступеня* – ВЕТС (рис. 10.7).

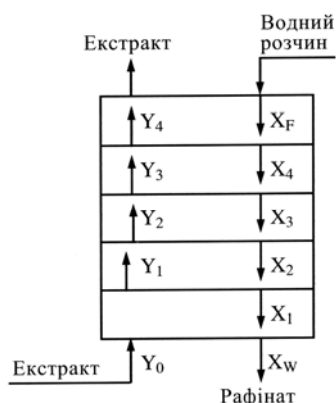


Рисунок 10.7 – Теоретичні ступені 1–4 в екстракційній колоні

У разі відомої концентрації металу у вихідному розчині X_0 задаються концентрацією металу в рафінаті X_w . Хід побудови позначено стрілками (рис. 10.8, *a*), і його продовжують доти, доки черговий перпендикуляр не опуститься лівіше заданої точки X_w . Побудоване число трикутників відповідає теоретичному числу ступенів екстракції.

Під час розрахунку процесу реекстракції на діаграмі (рис. 10.8, *б*) робоча лінія розміщена над кривою рівноваги. Величини Y_0, Y – вихідний і кінцевий вміст металу в органічній фазі. Порядок побудови аналогічний, як показано стрілками на рис. 10.8, *б*. Теоретичне число ступенів $n_{\text{теор}}$ реекстракції відповідає числу трикутників, що вписуються між робочою і рівноважною лініями до досягнення величини Y .

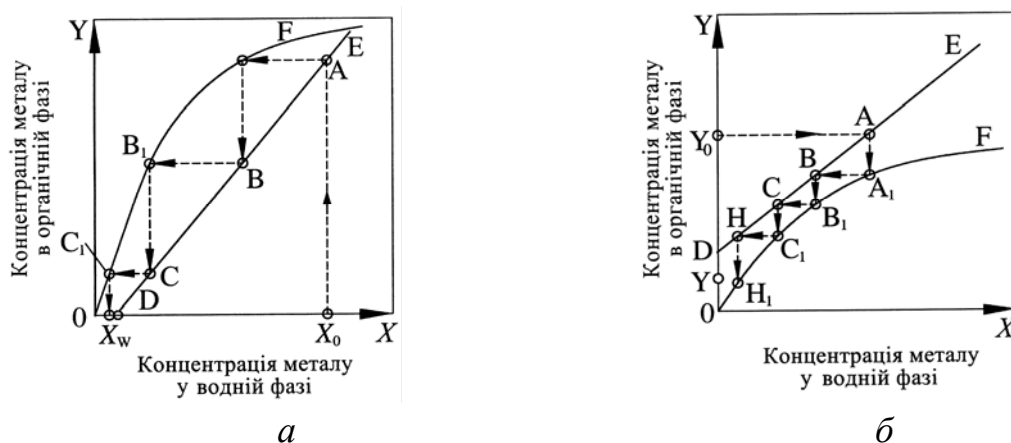


Рисунок 10.8 – Графічний метод визначення числа ступенів екстракції (*a*) і реекстракції (*б*)

Практичне число ступенів під час екстракції й реекстракції $n_{\text{пр}}$ визначають з урахуванням к.к.д. процесу (наприклад, для апарата типу змішувач-відстійник $\eta = 75\text{--}90\%$):

$$n_{\text{пр}} = (n_{\text{теор}} / \eta) \cdot 100.$$

У разі лінійної ізотерми число ступенів за заданих $C_{\text{вод}}^{\text{вих}}$, $C_{\text{вод}}^n$, D і $V_{\text{орг}}/V_{\text{вод}}$ можна розрахувати безпосередньо за рівнянням Кремсера:

$$C_{\text{вод}}^n / C_{\text{вод}}^{\text{вих}} = (\varepsilon - 1) / (\varepsilon^{n+1} - 1),$$

де $\varepsilon = D \cdot V_{\text{орг}}/V_{\text{вод}}$ – коефіцієнт екстракції.

Графічні методи розрахунку теоретичного числа ступенів екстракції засновані на використанні також потрійних діаграм. Вони дають надійніші результати в разі числа ступенів понад три.

Для підвищення концентрації вилучуваної речовини в екстракті й більшого її вилучення з рафінату в багатьох випадках використовують схему *екстракції з так званою зворотною флегмою*. Сутність цього процесу зводиться до часткового відокремлення екстрагенту від екстракту і вихідного розчинника від рафінату та зворотного повернення деяких частин цих фракцій в колону назустріч потокам, що йдуть. У цьому разі підвищується концентрація екстракту, що виходить. Повернення частини маточного розчину зумовлює в окремих випадках краще вилучення екстрагованої речовини.

Питання для самоконтролю

1. Які варіанти сорбції використовують у промислових умовах?
2. З яких етапів складається розрахунок сорбційного процесу?
3. У чому сутність йонообмінної хроматографії?
4. Які методи йонообмінної хроматографії використовують для розділення і очищення кольорових металів?
5. У чому сутність методу витіснювальної хроматографії?
6. У чому сутність йонообмінної хроматографії з комплексоутворювачем?
7. Для чого застосовують екстракцію у виробництві кольорових металів?
8. Які апарати використовують для здійснення процесу екстракції?
9. Як визначити число операцій для періодичної екстракції?
10. Що таке ВЕТС?
11. Як розрахувати теоретичне число ступенів екстракції під час проектування безперервної екстракції?
12. У чому сутність процесу екстракції зі зворотною флегмою?

Тема 11. РАФІНУВАННЯ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ ДИСТИЛЯЦІЄЮ ТА РЕКТИФІКАЦІЄЮ

Мета вивчення теми: вивчити механізм та технологічні особливості очищення алюмінію дистиляцією і тетрахлориду титану ректифікацією.

План

11.1 Технологічні особливості очищення алюмінію дистиляцією.

11.2 Технологічні особливості очищення тетрахлориду титану ректифікацією.

Ключові терміни і поняття: дистиляція, ректифікація, пружність пари, температура кипіння, конденсат, дистилат, куб-випарник, ректифікаційна колона, конденсатор, кубовий залишок, флегма.

11.1 Технологічні особливості очищення алюмінію дистиляцією

Алюмінієві розплави, що отримують переплавленням вторинної алюмінієвої сировини, містять металеві домішки (Mg, Zn, Fe та ін.) в більших кількостях, ніж передбачено стандартом. Одним зі способів очищення алюмінію від металів-домішок, що мають промислове застосування, є рафінування алюмінію дистиляцією.

Дистиляція – поділ рідких сумішей на різні за складом частини, заснований на відмінності в температурах кипіння компонентів суміші. Дистиляція здійснюється як процес випарування киплячої суміші з подальшою конденсацією пари, що утворюється. Поділ вихідної суміші (металевий розплав) відбувається на її складові частини відповідно до температур кипіння цих складових частин. Низькокиплячі компоненти суміші перетворюються на пару та конденсуються з утворенням дистилата, висококиплячі – концентруються у рідині, що не випаровується (*кубовий залишок*). Отже, дистилат збагачується низькокиплячим компонентом.

Отже, спосіб заснований на відмінності у пружностях пари (температури кипіння) Алюмінію і металу-домішки. Зіставленням пружностей пари металів встановлено, що від таких легких металів як Hg, K, Na, Zn, Mg, Ca, Cd, Ba, Bi, As, Pb, Mn можна очистити алюміній вакуумною дистиляцією, а алюміній (температура кипіння 2500 °C) дистилується з Si, Cu, Cr, Fe, Ni, Be. Для дистиляції за нормального тиску слід нагріти метал до високої температури, проте з пониженням тиску температура нагрівання може бути значно знижена.

Найбільш просто відбувається рафінування алюмінієвих розплавів від цинку (температура кипіння 907 °C). Під час відгоняння з алюмінієвих розплавів магнію (температура кипіння 1107 °C) необхідно застосовувати захисний газ для запобігання вибухів пірофорного конденсату магнію. У промислових умовах для відгоняння Zn і Mg з алюмінієвих розплавів застосовують низькочастотну індукційну електричну піч ІАКД-6. До вертикальної шахти індукційної печі приєднано два конденсатори, які є

горизонтальними циліндричними камерами, що забезпечені ніхромовими нагрівачами для регулювання температури. Піч укладено в герметичний сталевий кожух.

Одноразовою дистиляцією алюмінієво-магнієвих розплавів, що містять 10–15 % Mg) за температури 880–950 °С і залишковому тиску 10–15 Па в печі ІАКД-6 знижують масову частку магнію до 0,1–0,2 %. Магнієвий конденсат, що містить близько 5 % Al та деяку Zn, Pb та ін., вивантажують після 3–4 циклів дистиляції з конденсатора нагріванням до 750 °С. Очищений від алюмінію магній отримують вторинною дистиляцією. Після випаровування всього магнію очищений від домішок алюмінієвий сплав зливають у ковші.

Рафінування алюмінієвих розплавів від Цинку здійснюють вакуумною дистиляцією в печі ІАКД-6 за температури 900–1000 °С і залишковому тиску 100–150 Па. Для інтенсифікації процесу розплав додатково барботують Аргоном. Масова частка Цинку знижується до 0,3 %. Ефективність дистиляції Цинку при однакових поверхнях ванни та інтенсивності перемішування розплавленого металу визначається пружністю пари Цинку, що залежить від температури, тиску і масової частки Цинку в вихідному розплаві, а також визначається тривалістю процесу.

Теоретичну тривалість процесу вакуумної дистиляції визначають за рівнянням Девея:

$$\tau = \frac{r \cdot m_p}{100 \cdot a \cdot S} \cdot \ln \frac{C_{A1} - r \cdot P_{3Г}}{C_{A2} - r \cdot P_{3Г}},$$

де τ – тривалість відгоняння леткого компонента А, с; m_p – маса розплаву, г; C_{A1} , C_{A2} – відповідно вихідна і кінцева концентрації компонента А в розплаві, %; $r = C_{A1}/(P_A^0 \cdot N_{A1})$; P_A^0 – тиск насиченої пари компонента А за заданої температури, мм рт. ст.; N_{A1} – мольна частка компонента А в вихідному сплаві; $P_{3Г}$ – тиск залишкових газів в системі, мм рт. ст.; $a = 0,05833 \cdot \sqrt{M_A/T}$; M_A – молекулярна маса компонента А; T – температура випаровування (сублімації), К; S – поверхня випаровування, см².

11.2 Технологічні особливості очищення тетрахлориду титану ректифікацією

Ректифікацією називають процес багаторазової поступової дистиляції і конденсації летких компонентів. Цей метод дозволяє розділити речовини з дуже близькими температурами кипіння.

Технічний тетрахлорид титану, отриманий хлоруванням титанового шлаку, містить 97–99 % TiCl₄, 1,5–2,5 SiCl₄, 0,003–0,02 FeCl₃, до 0,2 VCl₄. Основні компоненти технічного тетрахлориду титану мають такі температури кипіння, °С: 57 SiCl₄, 136 TiCl₄, 164 VCl₄, 319 FeCl₃.

Ректифікація відбувається у ректифікаційних установках, що складаються з куба-випарника, ректифікаційної колони і конденсатора. Колона являє собою набір з 40–50 тарілок, встановлених одна над одною. Кожна тарілка має отвір з

порогом, що утримує шар рідини певної висоти. Попередньо нагріта вихідна суміш подається через спеціальний пристрій на одну із середніх тарілок. На ній суміш стикається з парою, що проходить крізь тарілки за допомогою трубки і піднімається нагору по колоні. Трубки обладнано спеціальними ковпачками, що забезпечують добрий контакт між парою і рідкою фазою. Під час контактування частина менш летучого компонента буде конденсуватися, а частина більш летучого компонента вихідної суміші перейде з рідкої фази в парогазову. Останнє можливо внаслідок нагрівання вихідної суміші теплотою, яке виділяється в результаті конденсації менш леткого компонента. У результаті під час підняття нагору по колоні пара безупинно збагачуватиметься легколеткими компонентами, і збіднюватиметься менш леткими, а рідина, що безупинно перетікає через трубки на тарілки, що розташовані нижче, безупинно збагачуватиметься менш летким компонентом. Якщо правильно підібрано кількості тарілок і температурний режим на них, з верхньої частини колони можна одержати пару, що містить лише легкий компонент вихідної суміші, а в нижній частині колони – рідину, яка є практично чистою, тобто менш легкий компонент вихідної суміші. Рідина стікає в куб і її можна випускати з колони. У конденсаторі пара більш леткого компонента вихідної суміші конденсується. Причому частина конденсату (*флегма*) повертається за допомогою сифонного затвора на верхню тарілку ректифікаційної колонки для забезпечення її нормальної роботи, решта надходить у збірник низькокиплячого компонента.

Очищення технічного тетрахлориду титану ректифікацією здійснюють в ректифікаційних колонах у дві стадії. На першій стадії відокремлюють тетрахлорид титану від домішки силіцію та інших летких домішок (CCl_4 , CS_2 , SOCl_2) шляхом підтримання в верхній частині колони температури пари близько $132\text{--}135\text{ }^\circ\text{C}$ і надлишкового тиску $0,66\text{--}4,0$ кПа. Температура в кубі-випарнику становить $140\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$. Гази, що неконденсуються, видаляють через гідрозатвор у систему очищення газів.

Кубовий залишок, що містить тетрахлорид титану та домішки високиплячих хлоридів й оксихлоридів, надходить у другу ректифікаційну колону, в верхній і нижній частинах якої підтримують температуру $134\text{--}136\text{ }^\circ\text{C}$ і $137\text{--}138\text{ }^\circ\text{C}$ відповідно. Дистилят, що відбирають, є очищеним тетрахлоридом титану. Домішки високиплячих хлоридів (TiOCl_2 , FeCl_3 , AlCl_3 , NbCl_5 та ін.) залишаються в кубовому залишку. Іноді між першою і другою ректифікаційними колонами встановлюють дистиляційну колону, підвищуючи таким чином якість тетрахлориду титану. Вилучення титану з технічного тетрахлориду в очищений тетрахлорид титану дорівнює близько 96 %.

Питання для самоконтролю

1. У чому сутність процесу дистиляційного очищення кольорових металів?
2. Від яких домішок можна очистити кольорові метали дистиляцією?
3. Які переваги характерні для дистиляційного рафінування металів у вакуумі?
4. Від яких металів-домішок можна очистити алюміній дистиляцією у вакуумі?

5. За яких технологічних умов очищають алюміній від домішки магнію дистиляцією?
6. Які чинники впливають на умови здійснення дистиляційного очищення алюмінію від цинку?
7. Від яких домішок очищають технічний тетрахлориду титану ректифікацією?
8. У чому сутність процесу ректифікаційного очищення (рідких сполук кольорових металів) технічного тетрахлориду титану?
9. За яких умов відбувається очищення технічного тетрахлориду титану від тетрахлориду силіцію?
10. Як на практиці відбувається ректифікаційне очищення технічного тетрахлориду титану?

Тема 12. КРИСТАЛІЗАЦІЙНІ МЕТОДИ ОТРИМАННЯ НАДЧИСТИХ МЕТАЛІВ

Мета вивчення теми: вивчити класифікацію металів за ступенем чистоти, теоретичні основи та особливості технології отримання особливо чистих кольорових металів, технологічні особливості отримання особливо чистого алюмінію.

План

- 12.1 Загальна характеристика кристалізаційних методів отримання надчистих металів.
- 12.2 Технологічні особливості отримання особливо чистого алюмінію.

Ключові терміни і поняття: метал технічної чистоти, особливо чистий (надчистий) метал, зонна перекристалізація, витягування монокристалу, нормальна спрямована кристалізація, дистиляція через субсполуку, коефіцієнт розподілу, ефективний коефіцієнт розподілу.

12.1 Загальна характеристика кристалізаційних методів отримання надчистих металів

Основним продуктом металургійного виробництва є кольорові метали технічної чистоти (чорнові). Рафінування є обов'язковою операцією у технологічній схемі отримання будь-якого кольорового металу для видалення домішок, які знижують його технологічні властивості. Отже, рафінування (очищення металів від домішок) здійснюють не для отримання металу ультрависокого ступеня чистоти як у металургії напівпровідників. Оскільки кольорові метали як конструкційні матеріали використовують у вигляді сплавів, тому досягнення певного ступеня очищення металу має бути економічно обґрунтованим.

Ступінь чистоти металів. Хімічні речовини (у тому числі кольорові метали), що використовують під час аналізу або для наукових досліджень, за ступенем чистоти умовно поділяють на категорії: а) чисті (містять до 1 % домішок); б) чисті для аналізу (містять до 0,4 % домішок); в) хімічно чисті (до 0,05 % домішок); г) особливо чисті (до 0,005 % домішок). До того ж, вміст домішки у двох різних реактивах однакової категорії може бути різним, його регламентують технічні умови.

До кристалізаційних методів отримання кольорових металів особливої чистоти (надчистих металів) належать: витягування монокристалів з розплаву (метод Чохральського), нормальна спрямована кристалізація, зонна перекристалізація (зонне плавлення, метод Пфанна).

В основу методів перекристалізації покладено різницю у розчинності металів-домішок у твердій і рідкій фазах металу, також повільна дифузія домішкових металів у твердій фазі.

Метод *нормальної спрямованої кристалізації* засновано на тому, що розплавлений метал твердне на одному кінці, а домішки концентруються в рідкій частині злитка. В результаті отримують злиток з вмістом домішок, що змінюється за всією його довжиною. Модифікацією цього процесу є метод Чохральського для витягування монокристалу з розплаву. Метод кристалізації, при якому тільки невелика розплавлена зона декілька разів переміщається вздовж злитка, причому вміст домішок в ньому зменшуватиметься при кожному проході зони, називають зонним плавленням (зонною перекристалізацією). На відміну від направленої кристалізації або методу витягування, які є одноразово здійснювальними операціями, зонне плавлення дозволяє багато разів повторити очищення металу від домішок.

Для оцінювання розподілу домішок за довжиною зразка металу, що кристалізується, використовують *коефіцієнт розподілу* K – відношення концентрації домішки у твердій фазі $C_{\text{ТВ}}$ до концентрації цієї домішки у розплаві $C_{\text{роз}}$:

$$K = C_{\text{ТВ}} / C_{\text{роз}} \quad (12.1)$$

Коефіцієнт розподілу може змінюватися в межах від 0,001 до 10 і більше. Розрізняють рівноважний і ефективний коефіцієнти розподілу.

Рівноважний коефіцієнт розподілу K визначається з бінарної рівноважної діаграми стану й дорівнює відношенню відрізків, що відсікаються дотичними до лінії ліквідуса і солідуса на деякій прямій, проведеній паралельно температурній осі. При близькому розташуванні ліній ліквідуса і солідуса коефіцієнт K близький до одиниці і тому очищення металу кристалізацією буде неефективним. При малому вмісті домішок лінії солідуса і ліквідуса на діаграмі можна прийняти за прямі і коефіцієнт K буде сталою величиною, яка не залежить від концентрації. При більшому вмісті домішок лінії ліквідуса і солідуса скривлюються та коефіцієнт K вже не є сталою величиною, оскільки залежить від вмісту домішок.

Під час кристалізації, яка відбувається швидко, домішка не встигає дифундувати в основну частину рідкого металу і поблизу зони кристалізації

з'являється шар рідини, збагачений домішкою. У рідкому шарі концентрація цієї розчиненої домішки $C_{роз}$ вища, ніж в основній частині розплаву. У цих нерівноважних умовах відношення вмісту домішки в твердій і рідкій фазах є ефективним коефіцієнтом розподілу $K_{еф}$:

$$K_{еф} = C_{ТВ} / C_{роз}. \quad (12.2)$$

Його можна обчислити за значенням коефіцієнта дифузії домішки в рідкому металі. У разі, якщо домішка знижує температуру початку кристалізації металу, коефіцієнт розподілу $K < 1$, якщо підвищує – $K > 1$.

Рівняння розподілу концентрації C домішки за довжиною злитка під час направленої кристалізації або під час витягування залежно від початкової концентрації C_0 та величини частки металу g , що закристалізувалася:

$$C = K \cdot C_0 \cdot (1 - g)^{K-1}. \quad (12.3)$$

Метод витягування монокристалів з розплавів (метод Чохральського). Якщо в тигель з розплавленим металом опустити холодний металевий стрижень у вигляді невеликого кристала, який потім повільно піднімати, то на ньому в першу чергу кристалізуватиметься тугоплавкіша фаза.

При евтектичному типі діаграм стану (без утворення твердого розчину) зі сплаву (метал Me + домішка Me') за деякої температури кристалізуватиметься чистий метал Me у вигляді монокристала, а домішка Me' залишатиметься у рідкому розплаві. Оскільки домішки концентруються у рідкій фазі поблизу зони кристалізації, тому доцільно перемішувати рідину для зниження концентрації у цій зоні. Операції витягування здійснюють у високому вакуумі з ретельним регулюванням швидкості та температури процесу. Операцію з чистим металом повторюють декілька разів, внаслідок чого отримують метал дуже високої чистоти.

Зонне плавлення (зонна перекристалізація). Якщо в будь-якій посудині подовженої форми (човнику) розплавити метал за допомогою пересувного індуктора високочастотної печі, тоді метал розплавиться лише у вузькій частині (зоні) під індуктором. Під час руху розплавленої зони вправо у лівій частині злитку відбуватиметься кристалізація, а в правій частині – плавлення металу. Внаслідок цього домішки розподілятиметься між кристалами затверділого металу та розплавом. Залежно від величини коефіцієнта розподілу кристали або збіднюватиметься, або навпаки збагачуватиметься домішкою. Отже, на одному кінці злитка в човнику метал буде збіднений домішкою, а на іншому кінці – збагачений. Цей процес можна повторювати багаторазово шляхом пересування індуктора, отримуючи в середній частині злитка метал дуже високої чистоти.

Розподіл домішки за довжиною злитка, що очищують, визначають за рівнянням:

$$C = C_0 \cdot [1 - (1 - K) \cdot e^{-Kx/l}], \quad (12.4)$$

де C – концентрація домішки у злитку на відстані x від початку; C_0 – початкова концентрація домішки у злитку; K – коефіцієнт розподілу домішки між

твердою і рідкою фазами; l – довжина розплавленої зони; x – довжина затверділої частини злитка.

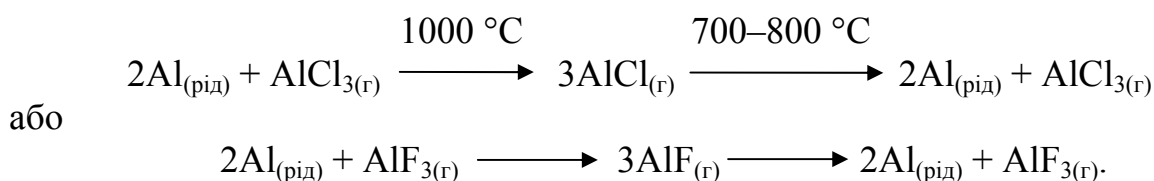
На ступінь очищення металу від домішки під час зонного плавлення впливають такі чинники: коефіцієнт розподілу домішки, довжина розплавленої зони, температура, швидкість руху розплавленої зони.

Нині зонним плавленням отримують метали високої чистоти (Ge, Bi, Si, Sb, In, Sn, Pb, Zn, Al та ін.), коефіцієнт розподілу яких істотно відрізнятиметься від одиниці.

12.2 Технологічні особливості отримання особливо чистого алюмінію

Для виробництва напівпровідникових матеріалів потрібний алюміній особливої чистоти, що містить 99,999–99,9999 % алюмінію та більше. Отримати такий алюміній електролітичним рафінуванням неможливо. У промисловому масштабі глибоке очищення алюмінію здійснюють зонною перекристалізацією та рафінуванням за допомогою субсполук, що містять одновалентний алюміній (AlCl, AlF та ін.).

Очищення алюмінію від домішок *дистиляцією через субсполуку* алюмінію засновано на взаємодії алюмінію з галогенідом (хлоридом, фторидом) алюмінію при високій температурі з утворенням летких субгалогенідів. Під час охолодження продукту реакції субсполуки розкладаються на металевий алюміній та його галогенід:



Домішки при цьому не перегоняються і накопичуються в залишку від рафінування.

Очищення алюмінію способом *зонної перекристалізації* (зонне плавлення) дозволяє отримати алюміній чистотою 99,9999 %. Цей спосіб заснований на тому, що домішки під час кристалізації нерівномірно розподіляються між рідкою і твердою фазами алюмінію.

Для оцінювання розподілу домішок за довжиною зразка металу, що кристалізується, використовують *коефіцієнт розподілу* K , що визначають за формулою (12.1).

При $K < 1$ більша частина домішок (Be, Ca, Co, Cu, Fe, Li, Mg, Ni, Sb, K, Si, Sn, Zn, Cd, Bi, Pb) концентрується у розплаві, а менша частина переходить при кристалізації у тверду фазу. Тому частина злитка (зона II), що твердіє в останню чергу, буде збагачена домішкою. Решта злитка (зона I) буде очищена від даної домішки.

Під час кристалізації домішки Nb, Ta, Cr, Mo, Ti, V, W, Zr ($K > 1$) накопичуються у зоні I злитка. В зоні II їхня кількість буде безперервно зменшуватися.

Від домішок Mn і Sc ($K \approx 1$) алюміній не очищується зонною перекристалізацією.

Питання для самоконтролю

1. Як класифікують кольорові метали за ступенем чистоти?
2. Які методи отримання особливо чистих кольорових металів відносять до кристалізаційних?
3. У чому сутність методу зонної перекристалізації? Як його здійснюють?
4. Які особливості характерні методу витягування монокристалів з розплаву?
5. У чому сутність методу спрямованої кристалізації?
6. Як визначають коефіцієнт розподілу?
7. Як відбувається очищення алюмінію від домішок дистиляцією через субсплуки?
8. Від яких домішок очищується алюміній під час зонної перекристалізації?

ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Основи металургійного виробництва металів і сплавів : підручник / Д. Ф. Чернега та ін. ; за ред. Д. Ф. Чернеги, Ю. Я. Готвянського. Київ : Вища школа, 2006. 503 с.
2. Уткин Н. И. Производство цветных металлов : учебник. Москва : Интермет Инжиниринг, 2000. 442 с.
3. Нестеренко Т. М., Червоний І. Ф., Грицай В. П. Теоретичні основи гідрометалургійних процесів : підручник. Київ : Вища школа, 2013. 408 с.
4. Нестеренко Т. М., Нестеренко О. М., Колобов Г. О., Грицай В. П. Виробництво алюмінієвих сплавів з рудної та вторинної сировини : навч. посіб. Київ : Вища школа, 2007. 207 с.
5. Теоретичні основи процесів кольорової металургії : підручник / В. С. Ігнат'єв та ін. ; за ред. І. Ф. Червоного. Запоріжжя : ЗДІА, 2012. 199 с.
6. Єгоров С. Г., Червоний І. Ф. Технологічні особливості процесів виробництва кольорових металів : навч. посіб. Запоріжжя : ЗДІА, 2011. 292 с.
7. Критська Т. В., Карпенко Г. В., Янко Т. Б. Технологічні особливості процесів виробництва кольорових металів : навч.-метод. посіб. Запорожье : ЗГИА, 2009. 113 с.
8. Колобов Г. А., Червоний І. Ф. Теоретичні основи рафінування кольорових металів : підручник. Запоріжжя : ЗДІА, 2011. 130 с.
9. Москвитин В. И., Николаев И. В., Фомин Б. А. Металлургия легких металлов : учебник. Москва : Интермет Инжиниринг, 2005. 416 с.
10. Насекан Ю. П. Виробництво глинозему : навч. посіб. Запоріжжя : ЗДІА, 2008. 190 с.
11. Вольский А. Н., Сергиевская Е. М. Теория металлургических процессов : учеб. пособие. Москва : Металлургия, 1968. 344 с.
12. Нестеренко Т. М. Металургія легких металів : конспект лекцій. Запоріжжя: ЗДІА, 2006. 60 с.
13. Нестеренко Т. М., Скачков В. О., Воденнікова О. С. Теорія і технологія порошкової металургії : навч. посіб. Запоріжжя : ЗДІА, 2016. 192 с.
14. Нестеренко Т. М., Воденнікова О. С. Конструкції технологічних агрегатів кольорової металургії : конспект лекцій. Запоріжжя : ЗДІА, 2017. 100 с.
15. Нестеренко, Т. М. Фізико-хімічні процеси та технологічні особливості процесів виробництва кольорових металів : метод. вказівки до практичних занять, самостійної роботи та виконання курсової роботи. Запоріжжя : ЗДІА, 2016. 128 с.
16. Бредихин В. Н., Маняк Н. А., Кафтаненко А. Я. Медь вторичная : монографія. Донецк : ДонНТУ, 2006. 416 с.
17. Нестеренко Т. М., Нестеренко О. М. Дослідження впливу попередньої обробки поверхні стружки титанових сплавів на вибір подальшої технології рециркулювання. *Інноваційні підходи до розвитку техніки і технологій*. В 2 кн. Кн.2 : монографія. Одеса, 2015. С. 76–88.

18. Колобов Г. А., Грищенко С. Г., Пожуев В.И. Цветная металлургия. Физико-химические и технологические основы : монография. Запорожье : ЗГИА, 2010. 330 с.
19. Сидоренко С. А., Нестеренко Т. М., Ахінько О.В. Про комплексну переробку хлоридних відходів виробництва тетрахлориду титану. *Научный взгляд в будущее*. Одеса, 2017. Т. 1, Вип. 7. С. 59–63. DOI: 10.21893/2415-7538.2017-07-1-074.
20. Сидоренко С. А., Нестеренко Т. М., Ахінько О. В. Про гідрометалургійну переробку хлоридних відходів виробництва тетрахлориду титану. *Научный взгляд в будущее*. Одесса, 2018. Т. 1, Вип. 9. С. 71–75. DOI: 10.30888/2415-7538.2018-09-1-026.
21. Нестеренко Т. М., Матерова І. С. Дослідження способів збирання та переробки вторинної алюмінієвої сировини з лакофарбовим покриттям на поверхні. *Мир науки и инноваций*. Т. 5, Вип. 2(2). Іваново, 2015. С. 47–51.
22. Нестеренко Т. М. Перспективні напрями вдосконалення технології та обладнання для металургійної переробки вторинної алюмінієвої сировини. *Научные труды SWorld*. Т. 5, Вип. 4(41). Іваново, 2015. С. 41–45.
23. Нестеренко Т. М., Пилипко М. С. Рафінування флюсами алюмінієвих розплавів, отриманих із вторинної алюмінієвої сировини з лаковим і фарбовим покриттям. *Научный взгляд в будущее*. Одеса, 2017. Т. 2, Вип. 6. С. 4–9. DOI: 10.21893/2415-7538.2017-06-2-044.
24. Нестеренко Т. М., Грицай В. П., Нестеренко О. М. Про вдосконалення електротермічного способу отримання алюмінієво-силіцієвих сплавів. *Металургія*. Запоріжжя, 2014. Вип. 2(32). С. 61–66.

Інформаційні ресурси:

25. Процессы и аппараты цветной металлургии : учебник / С. С. Набойченко и др. ; под ред. С. С. Набойченко. Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. 700 с. URL: [http:// www.twirpx.com/file/842210/](http://www.twirpx.com/file/842210/) (дата звернення: 15.03.2019).
26. Nesterenko T. N., Nesterenko O. N. Degreasing of titanium chips for production of titanium powders by hydrometallurgical deoxidation method / *International periodic scientific journal "SWorld Journal"*. 2017. Issue 13. P. 220–223. DOI: 10.21893/2227-6920.2017-13.047. URL: <http://www.sworldjournal.com/e-journal/j13.pdf>. (дата звернення: 15.03.2019).
27. Технологічні особливості процесів виробництва кольорових металів : підручники, монографії, наукові статті. URL: [http:// www.twirpx.com](http://www.twirpx.com) (дата звернення: 15.03.2019).
28. Металлургическая и горнорудная промышленность : науч.-техн. и производ. журнал. URL: <http://www.metinfo.dp.ua/> (дата звернення: 15.03.2019).

29. Теорія та практика металургії : загально-держ. наук.-техн. журнал / Національна металургійна академія України. URL: <http://www.nmetau.edu.ua/ua/mdiv/i2004/p1504> (дата звернення: 15.03.2019).
30. Metal Journal : політехн. журнал. URL: <http://www.metaljournal.com.ua/>
31. Кольорова металургія : статті, каталоги. URL: <http://www.metallurgy.zp.ua/category/cvm/> (дата звернення: 15.03.2019).
32. Технологія виробництва кольорових металів : наукові журнали, період. видання / Національна бібліотека України імені В. І. Вернадського. URL: Режим доступу: <http://www.nbuv.gov.ua/> (дата звернення: 15.03.2019).

Навчальне видання
(українською мовою)

Нестеренко Тетяна Миколаївна

**ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСІВ
ВИРОБНИЦТВА КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ**

Конспект лекцій
для здобувачів ступеня вищої освіти магістра
спеціальності 136 “Металургія”
освітньо-професійної програми “Металургія кольорових металів”

Рецензент *М.Ю. Пазюк*
Відповідальний за випуск *Ю.Ф. Терновий*
Коректор *Т.М. Нестеренко*