

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України
Запорізька державна інженерна академія



С. Г. ЄГОРОВ, І. Ф. ЧЕРВОНІЙ

**ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСІВ
ВИРОБНИЦТВА КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ**

*Рекомендовано
Міністерством науки і освіти, молоді та спорту України
як навчальний посібник для студентів
вищих навчальних закладів,
які навчаються за напрямом підготовки «Металургія»*

**Запоріжжя
ЗДІА
2011**

УДК 669.331

*С. Г. Єгоров, кандидат технічних наук, доцент
І. Ф. Червоний, доктор технічних наук, професор*

*Рекомендовано до друку:
рішенням вченої ради Запорізької державної інженерної академії (протокол № 11 від 01.07. 2010 р.)*

Рецензенти:

І. П. Волчок, доктор технічних наук, професор Запорізького Національного технічного університету (м. Запоріжжя);

Д. В. Прутьков, доктор хімічних наук, старший науковий співробітник науково-дослідного і проектного інституту Титана (м. Запоріжжя);

О. В. Рабинович, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри металургії кольорових металів Національної металургійної академії України (м. Дніпропетровськ)

Єгоров С. Г. Технологічні особливості процесів виробництва кольорових металів [Текст]: навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів, які навчаються за напрямом підготовки «Металургія» / С. Г. Єгоров, І. Ф. Червоний; за заг. ред. д.т.н., професора Червоного І.Ф. – Запоріжжя, ЗДІА, 2011. – 289 с. : іл..

ISBN

Наведено методи фізико-хімічного аналізу металургійних процесів та розглянуто їх застосування при проведенні пошуку оптимальних технологічних рішень. У доступній формі викладено теоретичні основи процесів переробки кольорових металів, включно процеси збагачення руд, питання подальшого використання піро-, гідро- та електрометалургійних процесів.

Матеріал навчального посібника дозволяє розширити знання студентів в напрямку використання наукової методології при аналізі металургійних процесів та надасть їм можливість ще досконаліше використовувати отримані знання та навички на практиці.

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України, як навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів, які навчаються за напрямом «Металургія». Гриф № 1/11-5066 від 22.06.2011 р.

Рис. – 60; табл. – 13; бібл. – 16.

Підписано до друку 29.09.2011 р. Формат 60x84 1/32. Папір офсетний.
Умовн. друк. арк. 4,8. Наклад 300 прим.
Замовлення №

Віддруковано друкарнею
Запорізької державної інженерної академії
з комп'ютерного оригінал-макету

69006, м. Запоріжжя, пр. Леніна, 226
ЗДІА,
тел. 22-38-240

ЗМІСТ

	Стор.
ВСТУП	5
1 ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ ТА КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТАЛУРГІЙНИХ ПРОЦЕСІВ	6
1.1 Характеристики металів і методи їх переробки	6
1.2 Загальні схеми переробки кольорових металів	10
2 СИРОВИННІ ДЖЕРЕЛА КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ	13
2.1 Поширеність елементів в земній корі	13
2.2 Характеристика руд	14
2.3 Основні характеристики речовинного складу руд	19
2.4 Підготовка руд кольорових металів до збагачення	22
2.5 Дроблення і подрібнення руд	25
2.6 Промивка і дезінтеграція руд	36
2.7 Попередня концентрація руд кольорових металів	39
2.8 Підготовка пульпи до флотації	43
2.9 Класифікація мінералів за флотованістю	47
2.10 Флотаційні реагенти	48
3 ВИПАЛ У МЕТАЛУРГІЇ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ	56
3.1 Призначення випалювальних операцій	56
3.2 Фізико-хімічні особливості кальцинувального випалу	57
3.3 Фізико-хімічні особливості випалу сульфідних матеріалів	67
3.4 Приклад складання матеріального балансу за сіркою	80
3.5 Складання матеріального балансу за киснем	81
3.6 Математична модель процесу	82
3.7 Окислювальний випал сульфідних мідних, цинкових, молібденових, нікелевих концентратів	86
3.8 Відновний випал у металургії кольорових металів	93
3.9 Практичне використання випалів, що хлорують і фторують	98

3.10	Практичне використання випалів, що хлорують і фторують	104
4	РУДНІ ПЛАВКИ В МЕТАЛУРГІЇ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ ...	109
4.1	Шлакові розплави в металургії кольорових металів	109
4.2	Фізико-хімічні основи пірометалургійних процесів	113
4.3	Фізико-хімічні основи металотермічних плавов	129
4.4	Фізико-хімічні основи концентраційних плавов	135
4.5	Технологія мідних, нікелевих і медно-нікелевих штейнів	141
5	РАФІНУВАННЯ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ	163
5.1	Ліквацийне рафінування	163
5.2	Дистиляція і ректифікація	173
5.3	Рафінування, з урахуванням спорідненості металів до хімічних елементів	185
6	ГІДРОМЕТАЛУРГІЯ В МЕТАЛУРГІЇ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ	204
6.1	Термодинаміка процесів вилуговування	204
6.2	Кінетика процесів вилуговування	214
6.3	Іонообмінні процеси	230
6.4	Екстракційні процеси	238
7	ЕЛЕКТРОЛІТИЧНЕ РАФІНУВАННЯ І ВИРОБНИЦТВО КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ	247
7.1	Основи електролітичного рафінування	247
7.2	Виробництво металів електролітичним методом	262
8	ВИРОБНИЦТВО КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ З ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ	275
8.1	Сухі методи сепарації відходів	276
8.2	Мокрі методи сепарації відходів	286
	ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА	291

ВСТУП

Металургія – це розділ науки і техніки, що займається отриманням металів з руд і інших видів металургійної сировини. Вона є ланкою в загальному циклі гірничо-металургійного виробництва, що включає геологію, гірську справу, збагачення рудий, власне металургію і металообробку. За визначенням академіка О.Н. Польського металургійним називається процес, основна мета якого полягає в добуванні чистих металів або їх з'єднань із багатокомпонентних вихідних матеріалів – руд, концентратів, промпродуктів.

Першим вченим-металургом був Агрикола (1494-1555 рр.). У написаній ним книзі по металургії і гірській справі «De Re Metallica» (1555 р.) узагальнений досвід і дан ряд практичних рекомендації для металургів XVI- XVII вв. Проте, відповідно до рівня знань тих часів, рівень питань металургії в ній був надзвичайно низький, і лише відкриття М.В. Ломоносовим (1711-1765 рр.) закону збереження маси при хімічних реакціях в 1748 р. дозволило правильно трактувати процеси отримання металів і роль взаємодії руди і палива з повітрям в цих процесах. Фундаментальні роботи, що послідували потім, в області металургії і фізичної хімії зробили можливим не тільки розширення асортименту металів, вживаних в техніці, але і розробку фізико-хімічних основ цілого ряду принципово нових металургійних процесів, що дозволяють отримувати практично всі метали періодичної системи Д. І. Менделєєва.

В даний час, відповідно до Періодичної системи Д.І. Менделєєва, відомо 118 елементів, причому в природі існує 92 елементи, з яких близько 80 елементів мають більш менш яскраво виражені металеві властивості. Решта елементів з 93 по 118 тримана на підставі фізичних експериментів і є не стабільними. Ці елементи підрозділяються на метали і неметали:

неметали представлені: H, B, C, N, P, O, S;

галогеніди: F, Cl, Br, I, At;

інертні гази: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn.

Як показує вітчизняна і зарубіжна практика, в основі виробництва більшості кольорових металів лежать одні і ті ж процеси, наприклад, пірометалургійні процеси, рудні плавки – концентраційні і відновні, гідрометалургійні процеси, іонообмінні і екстракції процеси на стадіях рафінування ряду металів.

Виходячи з необхідності уніфікації і створення нових технологій, автори знайшли доцільним викласти матеріал по основних процесах, використовуваних у виробництві кольорових металів.

1 ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ ТА КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТАЛУРГІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

1.1 Характеристики металів і методи їх переробки

Загальними ознаками металевого стану є: металевий блиск, непрозорість, висока електро- і теплопровідність, висока пластичність (ковка), кристалічна структура, сірий колір з відтінками від світло-сірого до темно-сірого (виняток становлять тільки два метали - червона мідь і жовте золото). Крім того, для типових металів загальним є характер залежності електропровідності від температури: з підвищенням температури електропровідність їх зменшується. Згідно загальноприйнятої промислової класифікації всі метали діляться на дві групи: чорні і кольорові. До чорних металів відносяться залізо і його сплави, марганець і хром, виробництво яких тісно пов'язане з металургією чавуну і сталі. Решта всіх металів відноситься до кольорових. Назва «Кольорові метали» є умовна, оскільки фактично тільки золото і мідь мають яскраво виражене забарвлення. Решта всіх металів, включаючи чорні, має сірий колір з різними відтінками - від світло-сірої до темно-сірого.

Кольорові метали умовно діляться на групи:

1. Важкі метали: мідь, нікель, свинець, цинк, олово, вісмут, миш'як, сурма, кадмій, ртуть, кобальт. Свою назву вони отримали ще в 19 сторіччі із-за більшої питомої ваги, чим залізо. Головними складовими цієї групи є мідь, нікель, свинець, цинк, олово. Інша частина (сурма, кадмій, ртуть і кобальт) є природними супутниками основних важких металів. Зазвичай їх отримують попутно, але виробляють в значно менших кількостях.

2. Легкі метали: алюміній, магній, натрій, калій, барій, кальцій, стронцій, берилій, літій, рубідій, цезій. Останні чотири метали іноді відносять до легких рідкісних металів. Метали цієї групи мають найнижчу серед інших металів щільність (питому масу), хоча в Промисловості вони можуть мати велику питому вагу, наприклад, алюміній за об'ємом виробництва займає третє місце після сталі і чавуну.

3. Благородні метали: золото, срібло, платна і платиноїди (паладій, родій, рутеній, осмій і іридій).

4. Рідкісні метали. По промисловій класифікації рідкісні метали підрозділяються на наступні підгрупи:

- тугоплавкі рідкісні метали: вольфрам, молібден, реній, тантал, ніобій, цирконій, гафній, ванадій і титан.
- розсіяні підкісні метали: галій, індій, талій, германій, селен і телур.
- рідкоземельні рідкісні метали: скандій, ітрій, лантан і лантаноїди.
- радіоактивні рідкісні метали: радій, уран, торій, актиній і трансуранові елементи.

Слід зазначити, що такий елемент як кремній, що є напівпровідником, не увійшов взагалі до якої або групи класифікації. Проте за змістом в земній корі, рівню споживання він перевершує багато традиційних металів. Кремній є сплавоутворюючим елементом, а в другій половині 20-го століття знайшов широке застосування в напівпровідниковій техніці. Багата рудна база України є хорошою сировинною основою для розвитку виробництва цілого ряду кольорових металів і створення основ для розвитку високих технологій.

У результаті металургійного процесу здійснюються: 1) переведення вихідного багатокомпонентного матеріалу в гетерогенну систему, фази якої різняться за вмістом основного компонента і легко відділяються одна від одної; 2) розподіл фаз отриманої гетерогенної системи; 3) підготовка матеріалу до наступного процесу.

Перші дві характеристики відносяться до основних металургійних процесів, причому обидва завдання, як правило, вирішуються в одному апараті. Процеси третьої групи є допоміжними, підготовчими до основних переділів (наприклад, дроблення, здрібнювання, сушіння, випал, спікання вихідного матеріалу і т.д.).

Залежно від умов проведення процесу металургійні процеси можуть бути розділені на пірометалургійні та гідрометалургійні.

Пірометалургійні процеси відбуваються при високих температурах, часто з розплавлюванням вихідного матеріалу. Ці процеси за температурою у свою чергу розділяють на дві групи: випал і металургійні плавки.

1. Випал – це процес, який проводять при відносно високих температурах (500...1200 °С) за участю твердої фази вихідного матеріалу і газоподібних реагентів. При цьому вирішується завдання одержання таких хімічних сполук основного металу, які зручні для наступних основних металургійних процесів.

За складом кінцевого продукту (недогарка) і виду газоподібного реагенту розрізняють наступні види випалу:

а) кальцінувальний, призначений для одержання оксидів металів з інших сполук (гідрати, карбонати, нітрати та ін.) внаслідок їхньої термічної дисоціації;

б) окислювальний, що служить для одержання оксидів або сульфатів (сульфатизуючий випал) обробкою сульфідних матеріалів при підвищених температурах киснем повітря;

в) агломераційний, який використовують для перетворення порошкоподібного вихідного матеріалу в кусковий (агломерат). Агломерат одержують рекристалізацією матеріалу без його розплавлення або внаслідок утворення невеликої кількості рідкої фази, яка при охолодженні зв'язує (склеює) частки порошку в кусковий матеріал;

г) відновний, застосовуваний для перетворення оксидів або інших хімічних сполук у метали обробкою таких з'єднань різними відновниками;

д) фторуючий і хлоруючий випали, що перетворюють оксиди металів у відповідні фториди і хлориди обробкою оксидів фтором, хлором або різними їхніми з'єднаннями.

2. Металургійні плавки – це процеси, у яких основні фізико-хімічні перетворення і розділення вихідної сировини на окремі фази протікають у розплавлених середовищах. Металургійні плавки підрозділяють на рудні та рафінуючі.

Рудні плавки – це процеси, у яких обробці піддають такі вихідні матеріали як руда, концентрат або різні промпродукти інших металургійних переділів. За характером хімічних реакцій, що протікають під час плавки, рудні плавки підрозділяють:

1) відновні, призначені для одержання металів з їхніх хімічних сполук обробкою розплавленої вихідної сировини різними відновниками;

2) окисні концентраційні, призначення яких полягає в одержанні збагаченого за основним металом продукту – штейну (сплаву сульфідів металів) внаслідок розподілу в розплавленому стані вихідної сировини на шлакову (сплав окислів металів) і штейнову фази;

3) електролітичні (електроліз розплавлених солей), призначені для одержання твердих або розплавлених вільних металів з їхніх хімічних сполук у результаті їх електролітичного розкладання;

4) металотермічні, які використовуються для одержання металів або різних сплавів з їхніх хімічних сполук при впливі на ці з'єднання хімічно більш активних металів;

5) реакційні, засновані на взаємодії окислів і сульфідів і призначені для одержання розплавів чорнових металів або збагачених сульфідних матеріалів.

Рафінуючі плавки – служать для очищення чорнових металів від домішок. Рафінуючі плавки мають наступні різновиди:

1) ліквацийне рафінування, засноване на утворенні і розділенні за щільністю двох фаз, з яких основна (тверда або рідка) фаза містить меншу кількість домішки в порівнянні як із другою фазою, так і з вихідним матеріалом;

2) дистиляційне рафінування, що базується на різниці в тиску пари основного металу та домішки і здійснюється або ректифікацією, або способом однократної дистиляції;

3) окисне рафінування, в основу якого покладена різна спорідненість до кисню домішки та основного металу, і утворенні у вихідній системі двох фаз, різних як за фізичними властивостями (щільність), так і за змістом домішки;

4) хлорне рафінування, аналогічне окисному, за винятком того, що в основі процесу лежить спорідненість основного металу і домішки не до кисню, а до хлору;

5) сульфідуючі рафінування, засноване на різній спорідненості металів до сірки і утворенні у вихідній однофазній системі двох різних за властивостями фаз - металевої і сульфідної;

6) карбональне рафінування, що базується на утворенні в певних умовах летучих з'єднань основного металу типу $Me(C)_n$.

Гідрометалургійні процеси протікають при відносно низьких температурах (10...300 °С) на поверхні зіткнення твердої і рідкої фаз. Цю групу металургійних процесів можна розділити на ряд класів:

1) вилуговування, тобто процес переведення хімічних сполук основного металу з руд і концентратів у розчини селективно дію-

чим розчинником з наступним відділенням мінералів порожньої породи. У кольоровій металургії в якості розчинників використовують розчини кислот, лугів і солей;

2) очищення розчинів від домішок. На цієї стадії розчини очищаються від домішок, які перейшли в них на стадії вилуговування. За характером хімічних реакцій, що протікають при цьому, процеси очищення мають наступні різновиди:

а) осадження домішок реагентами, що базується на різній розчинності гідроксидів або хімічних сполук основного металу і домішок у спеціально підібраних умовах;

б) екстракція органічними сполуками, в основу якої покладено селективне добування з'єднань певних металів в органічну фазу при обробці органічними екстрагентами водяних розчинів, що містять ці метали;

в) адсорбційні та іонообмінні процеси, також як і екстракційні, засновані на селективному добуванні з водяних розчинів іонів певного металу спеціально підібраними твердими високомолекулярними органічними сполуками – іонітами.

3. Осадження металу з розчинів у вільному виді, здійснюється одним з наступних методів:

1) електролітичним виділенням з розчинів;

2) цементациєю – витисненням одного металу з розчину іншим;

3) відновленням газоподібними або твердими відновниками під тиском.

1.2 Загальні схеми переробки кольорових металів

Практикою металургії встановлено, що для одержання металу заданої якості, зі звичайної багатокomпонентної сировини необхідний ланцюг металургійних процесів, що поступово розділяють компоненти складної сировини на окремі складові, тобто на металургійних заводах використовують не окремі процеси, а технологічні схеми, що полягають із ряду взаємозалежних процесів. У виробничих умовах залежно від складу вихідної сировини і розв'язуваних завдань технологічні схеми можуть містити в собі сукупність послідовно з'єднаних пірометалургійних або гідрометалургійних процесів, а також їх різні комбінації. При побудові технологічних схем необхідно забезпечити максимальне добування цільового металу в кінцевий продукт при мінімально можливих витратах на йо-

го виробництво. Тому при переробці вихідних матеріалів у кольоровій металургії прагнуть до побудови таких схем, які забезпечували б не тільки одержання основного металу заданої якості, але й добування інших ланцюгових складових у самостійні продукти. Для зниження витрат на виробництво металів використовують також схеми, що забезпечують регенерацію основних реагентів, використовуваних при роботі таких схем. Наприклад, з технологічної схеми одержання свинцю заданої якості із сульфідних свинцевих концентратів (рис. 1.1) випливає, що для одержання свинцю вихідний матеріал повинен послідовно пройти стадію агломеруючого випалу для перетворення сульфідів свинцю в оксиди і порошкоподібного вихідного матеріалу в агломерат. На стадії випалу, як це випливає зі схеми, вирішується завдання не тільки перетворення з'єднань свинцю, але й добування з вихідного матеріалу сірки у вигляді сірчистого ангідриду, який використовується для виробництва сірчаної кислоти.

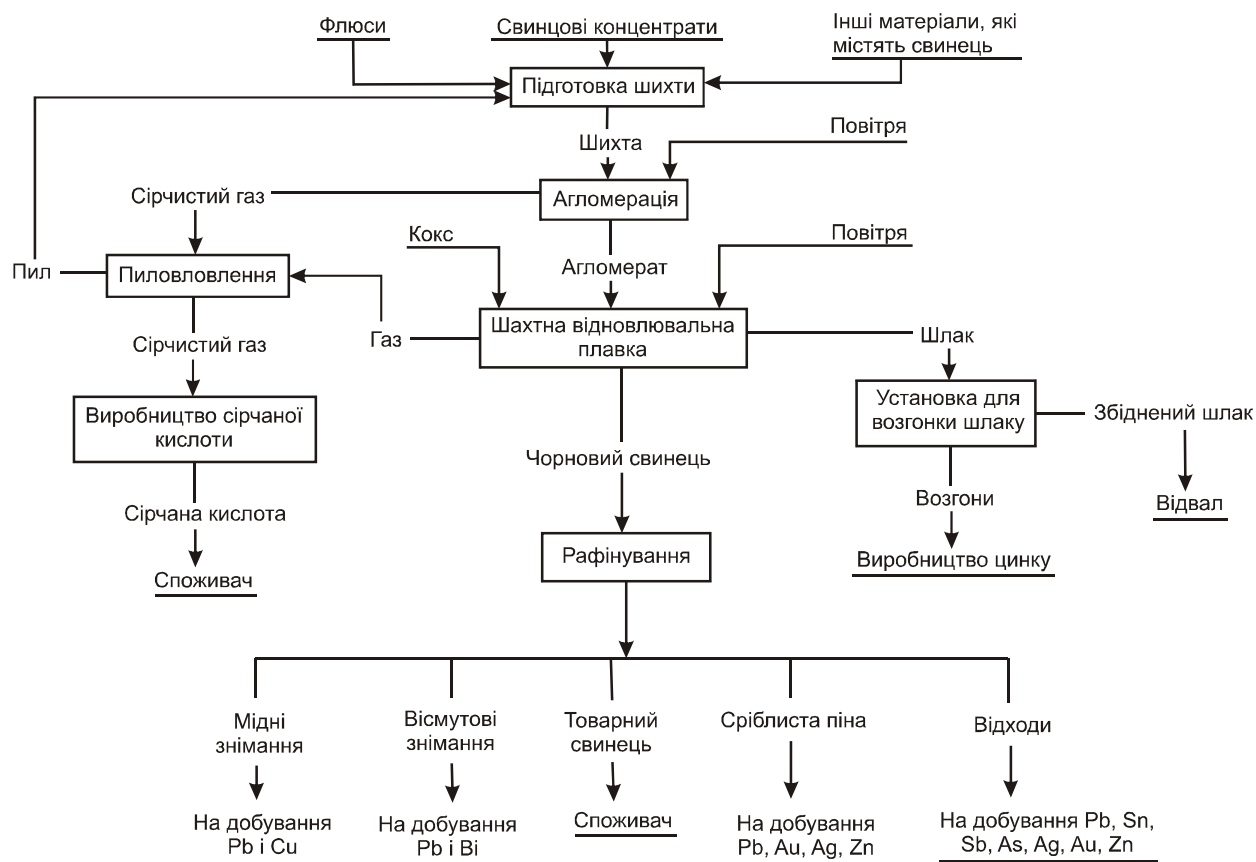


Рисунок 1.1 – Принципова схема переробки сульфідних свинцевих концентратів

Друга стадія відновна плавка, служить не тільки для одержання чорного свинцю в результаті відновлення його оксидів, але й для виготовлення матеріалів, що використовують для виробництва металевого цинку.

На третій стадії в процесі рафінування свинцю вирішуються завдання одержання як товарного свинцю, так і необхідних матеріалів для виробництва з них міді, вісмуту, олова, золота, срібла та інших елементів.

Контрольні питання

- 1. Класифікація кольорових металів по групам.*
- 2. Види випалу кольорових металів.*
- 3. Призначення кальцінувального випалу у кольоровій металургії.*
- 4. Для чого використовують окислювальний випал?*
- 5. Який технологічний прийом застосовують для перетворення порошкоподібного вихідного матеріалу в кусковий?*
- 6. Призначення відновного випалу у кольоровій металургії.*
- 7. Фторуючий і хлоруючий випали у кольоровій металургії.*
- 8. Що відображає технологічна схема переробки кольорових металів.*

2 СИРОВИННІ ДЖЕРЕЛА КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ

2.1 Поширеність елементів в земній корі

Для виробництва кольорових металів застосовують різні корисні копалини або спеціально приготовані матеріали, а також відходи металургійного і інших виробників.

До корисних копалин металургійного виробництва відносять руди, паливо і флюси. Руда - це корисні копалини, що здобуваються з надр землі. Це - гірська порода або мінеральна речовина, з якої при даному рівні розвитку техніки економічно доцільно витягувати металі або їх з'єднання. Доцільність визначається вмістом цінних металів в мінеральній речовині. Мінерали підрозділяються на рудні (цінні) і «порожні» породи. До порожньої породи відносять мінерали, що не містять витягуваних елементів. Частіше за все породоутворюючими мінералами є кварц, карбонати, силікати і алюмосилікати. Поняття «порожня порода» вельми умовно. У міру розвитку металургійної технології, направленої на створення безвідходних металургійних і хімічних процесів, створюються передумови для повною використання компонентів порожньої породи, наприклад для отримання будівельних матеріалів (цементу, шлаковатних виробів, ситалів, шлакової брусчатки і т. д.), а в окремих випадків і для тримання інших цінних металів (особливо рідкісних).

Величина доцільного втягання кольорових металів залежить від вмісту цінного металу в руді або проміжного продукту, наприклад, для міді воно складає 2,5 %, нікелю - 0,3... 1,0 %, кобальту - 0,1 %, молібдену - 0,005...0,02 %, германію - 0,005...0,001 %, золота – $2 \cdot 10^{-4}$ %, срібла – $3 \cdot 10^{-3}$ % і залежить від фізичних і хімічних властивостей, хімічною складу гірської породи, а також умов її здобичі і способів переробки. Крім того потрібно знати ще вид присутніх в сировині мінералів (мінералогічний склад) і розподіл між мінералами всіх компонентів сировини, що переробляється (фазовий склад). Знання мінералогічного і фазового складів дозволяє передбачити поведінку всіх компонентів даної сировини при металургійній переробці, вибрати найбільш раціональну технологію і найправильніше виконані раціональну технологію. Залежно від виду

присутніх металовмісних мінералів руди кольорових металів діляться на наступні групи:

1) сульфідні, в яких метали знаходяться у формі сірчистих з'єднань. Прикладом таких руд можуть служити мідні, мідно-нікелеві і свинцево-цинкові руди, молібденові;

2) окислені, в яких метали присутні у формі різних кисневмісних з'єднань (оксидів, карбонатів, гідроксидів і т.д.). До цієї групи відносяться алюмінієві, окислені нікелеві, олов'яні руди, руди ряду рідкісних металів;

3) змішані, в яких метали можуть знаходитися як в сульфідній, так і в окисленій формі(мідні руди);

4) самородні, які містять метали у вільному стані. У самородному стані в природі зустрічаються золото, срібло, мідь і платна.

Сульфідні руди за формою розміщення в земній корі діляться на суцільні, такі, що складаються майже повністю з сульфідних мінералів, і вкраплені, коли сульфіди присутні у вигляді дрібних включень в порожній породі. Вкраплені руди, як правило, бідніше за суцільних.

По числу присутніх металів руди класифікуються на монометалічні і поліметалічні (комплексні). Більшість руд кольорових металів є поліметалевими і містять, мінімум два цінні компоненти. Найбільш складними по складу є мідні, мідно-нікелеві і свинцево-мідні-цинкові руди. Вони містять до 10...15 цінних металів. Руди звичайно називають поодиноці або декільком металам, що містяться в них, наприклад, мідні, алюмінієві, мідно-нікелеві, титанові, титане-цирконові. Проте багато супутніх елементів по цінності значно перевершують основні компоненти руди. У міру вичерпання родовища і розвитку техніки можливі межі поступово знижуються і переробці піддаються все більш бідні руди.

2.2 Характеристика руд

Руди кольорових металів звичайно залягають в гірських породах, що представляють собою природні агрегати однорідних або різних мінералів, які утворилися за певних геологічних умов у земній корі чи на земній поверхні. За походженням розрізняють магматичні, осадові та метаморфічні гірські породи.

Магматичні гірські породи представляють собою мінеральні асоціації, що утворилися внаслідок кристалізації та (або) затвердіння магми, як на глибині, в середині земної кори, так і на поверхні після виверження вулканів. Магматичні гірські породи діляться на два основні класи: *інтрузивні* з повнокристалічною структурою і частіше за все масивною текстурою, і *ефузивні* зі склоподібною структурою. За вмістом кремнезему магматичні гірські породи діляться на чотири групи: *кислі* (вміст SiO_2 64...78 %), *середні* (вміст SiO_2 53...64 %), *основні* (вміст SiO_2 44...53 %) і *ультраосновні* (вміст $\text{SiO}_2 < 44$ %). За вмістом оксидів натрію і калію ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) вирізняють магматичні гірські породи нормальної лужності, з підвищеним вмістом лугів (сублужні) і лужні. До кислих магматичних гірських порід відносяться руди олова, вольфраму, золота. До основних – мідні руди, титаномagnetитові, ісландський шпат. До ультраосновних – руди платини, нікелю, хрому. До лужно-ультраосновних – руди титану, цирконію, фосфору і рідкісноземельні елементи.

Концентрація цінних мінералів у магмі, що вихолоняє, зумовлена різними причинами:

- магма при охолодженні може розпадатися на дві рідини, що не змішуються (процес ліквідації, який приводить до виникнення ліквідаційних родовищ), прикладом є сульфідні мідно-нікелеві руди;

- цінні мінерали при розкристалізації можуть виділитися раніше від інших, зосередитися на дні магматичного резервуара і сформувати поклади ранньомагматичних родовищ (акумулятивних або сегрегаційних родовищ). До них належать деякі родовища руд хрому, титану і заліза. Оригінальними ранньомагматичними утвореннями є трубки кімберлітів Сибіру і Південної Африки, що складаються із застиглої магми ультраосновного складу (кімберліт), що містить кристали алмазів, які виділилися на ранній стадії її охолодження;

- у магмі, багатій газом, при її розкристалізації речовина корисної копалини може сконцентруватися в легкоплавкому залишковому розплаві і при подальшому твердінні утворити пізньомагматичні родовища. Серед них відомі родовища титаномagnetитового типу – гори Качканар на Уралі, хромітів південного Уралу, апатитів Кольського півострова, танталу, ніобію і рідкісноземельних елементів;

- значно рідше родовища виникають у вигляді потоків, що виливаються з жерла вулканів, як напр., потоки сірки вулканів Італії і Японії.

Серед магматичних родовищ найбільш значні родовища руд заліза, титану, ванадію, хрому, платиноїдів, міді, нікелю, кобальту, апатиту, алмазів, ніобію, цирконію і гафнію. Магматичні гірські по-

роди можуть використовуватись як будівельні (туфи, лабрадорити і ін.), абразивні (пемза) і теплоізоляційні (пемза, перліт) матеріали.

Осадові гірські породи утворилися внаслідок осадження речовини у водному середовищі, рідше з повітря і в результаті діяльності льодовиків на поверхні суші, в морських і океанічних басейнах. Осадження може відбуватися *механічним способом* (під впливом сили ваги і зміни динаміки середовища), *хімічним* (з водних розчинів при досягненні ними концентрацій насичення і в результаті обмінних реакцій), а також *біогенним* (під впливом життєдіяльності організмів). В залежності від характеру осадження осадові гірські породи розділяються на уламкові, хімічні і органогенні (біогенні). Джерелом речовини для утворення осадових гірських порід являються продукти вивітрювання магматичних, метаморфічних і більш древніх осадових порід; розчинені в природних водах компоненти; гази; різні речовини, які виникають при життєдіяльності організмів; вулканогенний матеріал (тверді частинки, які викинуті вулканами, гарячі водні розчини і гази, які виносяться вулканічними виверженнями на поверхню землі і в водні басейни). В сучасних океанічних осадах і в древніх осадових породах зустрічається також космічний матеріал (дрібні кульки нікелістого заліза, силікатні кульки і т.п.).

За містом утворення родовища осадових гірських порід підрозділяються на річкові, болотні, озерні, морські і океанічні. Осадові гірські породи утворюють пласти, шари, лінзи і інші геометричні тіла різної форми і розмірів, які залягають у земної кори горизонтально, похило або у вигляді складних складок. Найбільш крупні розміри мають морські родовища осадових порід, які простягаються на десятки кілометрів, а світи пластів на сотні кілометрів.

Породоутворення осадових гірських порід включає таку послідовність основних процесів: *седиментація* або *седиментогенез* (накопичення осадів), *діагенез* (перетворення осадів у гірські породи), *катагенез* (зміни осадових порід на глибині поза зоною діагенезу), *метагенез* (більш глибокі зміни речовини осадових порід на глибині), *гіпергенез* (зміни порід під впливом вивітрювання в приповерхневій зоні земної кори). За характером осадонакопичення осадові родовища поділяють на 4 класи:

– *механічні осадові родовища* представлені уламковими фракціями осадів, що використовуються в основному як будівельні матеріали (родовища гравію, піску і глини), а також річкові, прибережно-морські і океанічні розсипи золота, платини, алмазів, мінералів олова, титану, вольфраму та ін.;

– *хімічні осадові родовища* включають родовища солей, гіпсу, ангідриту, боратів, бариту, руд заліза, марганцю, алюмінію (бокситів), а також деяких кольорових рідкісних металів (мідь, молібден, ванадій, уран), що виникли зі справжніх колоїдних розчинів на дні водойм;

– *біохімічні осадові родовища* включають родовища горючих газів, нафти, вугілля, фосфоритів, карбонатних і кременистих порід; вони осаджувалися з розчинів при хімічних процесах внаслідок життєдіяльності організмів у водах і на дні водойм;

– *вулканогенні осадові родовища* виникли з осадів продуктів підводного і прибережного вулканізму; до них належать колчеданні родовища кольорових металів, оксидні родовища руд заліза і марганцю, а також яшм і кварцитів.

Біля 70 % всіх корисних копалин представлені осадовими гірськими породами.

Метаморфічні гірські породи утворилися внаслідок суттєвої зміни текстури, структури і мінералогічного складу магматичних і осадових порід під дією температури, тиску і хімічних глибинних процесів. Метаморфізм звичайно відбувається при зміні температури в діапазоні 100...300 °С і тискові в діапазоні 0,1...100 МПа. Так наприклад, при тривалій дії великого тиску і високої температури утворюються різні метаморфічні сланці – хлоритові, глинисті та ін.; при зіткненні з розплавленою масою магматичних порід вапняки перетворюються у мрамур. Метаморфічні гірські породи характеризуються зернистою будовою, здебільшого сланцюватою текстурою. З метаморфізмом пов'язані родовища мрамору, корунду, сланців, андалузиту, кіаніту, силіманіту, аргілітів та ін. В діапазоні температур 350...500 °С і тиску в діапазоні 300...600 МПа утворюються родовища залізистих кварцитів, колчеданних руд, золота і урану, щільного графіту, нефриту.

Руди кольорових металів є комплексною сировиною, в якій поряд з основними металами – міддю, свинцем, цинком, нікелем, кобальтом, молібденом, вольфрамом, вісмутом присутні золото, срібло, кадмій, індій, селен, телур, реній, талій, галій, рідкісні землі, сірка, барит, флюорит, кварц і інші мінерали і елементи. Основна маса кольорових металів (80...85 %) представлена в рудах сульфідними мінералами. Благородні метали і домішки присутні в рудах головним чином в виді ізоморфних домішок і тонкодисперсних включень в основні і супутні корисні компоненти (напр., у молібден, пірит, барит і ін.). Несульфідні мінерали представлені оксидами, силікатами, карбонатами, фосфатами і іншими мінералами у різному їхньому співвідношенні. Залежно від співвідношення сульфідних і окислених мінеральних форм основних металів руди піділяються на сульфідні, змішані і окислені.

Руди кольорових металів дуже різні і мінливі за хімічним і мінеральним складом, характером вкраплення і текстурно-структурним особливостям, ступеню окислення, міцності, подрібнюваності і збагачуваності [2, 7].

Промислові типи руд кольорових металів залежно від вмісту металів діляться на *багаті*, *бідні* і *збалансові* (непромислові). Тільки незначна кількість дуже багатих руд кольорових металів придатна для безпосередньої переробки на металургійних або хімічних заводах. В той же час для промислового використання залучаються все більш бідні за вмістом корисних компонентів і складні за речовинним складом корисні копалини. В табл. 1.1 наведені дані щодо вмісту металів в рудах, які видобуваються, і концентратах для металургійної переробки. Ці дані указують на необхідність збагачення руд кольорових металів.

Руди, що містять у своєму складі один цінний компонент, називаються *монометалічними*, а два і більше – *поліметалічними*. Комплексне використання сировини передбачає вилучення всіх цінних компонентів, які містяться в рудах.

Таблиця 2.1 – Вміст металів в рудах і концентратах

Метал	Cu	Pb	Zn	Sn	Mo	W
Вміст в руді, %	0,4...2,0	1,3...3,0	2...4,0	0,3...1,0	0,1...0,5	0,05...0,3
Вміст в концентраті, %	15...40	40...70	45...56	45...60	45...51	50...65

За крупністю вкраплення розрізняють руди *крупновкраплені* (розмір вкраплення корисних мінералів більше 0,40 мм), *середньовкраплені* (розмір вкраплення корисних мінералів 0,15...0,40 мм), *тонковкраплені* (розмір вкраплення корисних мінералів менше 0,15 мм). За характером вкраплення розрізняють руди *рівномірно вкраплені*, *нерівномірно вкраплені* і з *агрегатним вкрапленням*. У зв'язку з дрібним і тонким вкрапленням мінералів в рудах кольорових металів, основним методом їх збагачення є флотація. Застосування цього метода обумовлено відмінностями в фізико-хімічних властивостях поверхонь мінералів, що розділюються. Ефективність процесу флотації значно залежить від повноти розкриття мінеральних зростків при подрібненні.

Вибір схеми і обладнання для подрібнення визначається міцністю руди. Руди вважають *м'якими*, якщо коефіцієнт міцності за шкалою М.М. Протодьяконова не перевищує 10, *середньої міцності* – при значенні коефіцієнту 10...14, *міцними* – при значенні коефіцієнту 14...18 і *дуже міцними* – при значенні коефіцієнту більше 18.

Різні сполучення властивостей руд утворюють велике різноманіття їх типів і різновидів, які відрізняються між собою важливими технологічними властивостями в відношенні до процесів дроблення, подрібнення, збагачення. З урахуванням високої вартості процесів подрібнення і флотаційного збагачення доцільно використовувати попередню концентрацію із застосуванням гравітаційних процесів (відсадки, важкосередовищного збагачення), магнітної сепарації і інших процесів. Попередня концентрація дозволяє віддалити із дробленої руди до 50 % породи, підвищити вміст корисних компонентів в руді і знизити витрати на наступні подрібнення і флотацію.

Слід відзначити, що в схемах збагачення дроблення і подрібнення є процесами з найбільшими енергетичними витратами, тому необхідно дотримуватися правила – *не дробити нічого зайвого*.

2.3 Основні характеристики речовинного складу руд

До основних характеристик речовинного складу руд кольорових металів, які визначають техніко-економічні показники збагачення, відносяться: вміст цінних компонентів; мінеральний склад;

характер вкраплення і зростання мінералів; наявність в них ізоморфних домішок; вторинні зміни мінералів в наслідок окислення, вивітрювання і взаємоактивації [1, 2].

Вміст цінних компонентів. Руда є суміш цінних компонентів і ступінь вилучення кожного з них в окремий концентрат залежить від його вмісту в руді. При інших рівних умовах вилучення зростає зі збільшенням вмісту даного компонента в руді. Однак при переробці на збагачувальній фабриці різних сортів руд такого зв'язку може й не бути, якщо в рудах з більш високим вмістом компонент представлений мінералами, які важко флотуються або не вилучаються, а в рудах з невеликим вмістом даного компонента мінералами, які легко флотуються.

Мінеральний склад. Технологічні показники по вилученню кожного компонента з руди і якість отриманих концентратів залежать від мінерального складу руди внаслідок того що:

– кожний метал або елемент може бути представлений різними мінералами, які володіють різними флотаційними властивостями. Тому в технологічній схемі звичайно передбачають роздільне флотаційне вилучення, наприклад спочатку сульфідних мінералів, а потім – окислених. Зміна співвідношення мінералів, які вилучаються, в бік збільшення форм, що важко флотуються, приводить до зменшення їхнього вилучення в концентрат;

– можливість селективної флотації залежить від ступеня близькості фізико-хімічних властивостей мінеральних компонентів і труднощі її здійснення зростає при розділенні мінералів з однаковим аніоном або катіоном. Труднощі селективної флотації мінералів з однаковим аніоном або катіоном обумовлені ще й тим, що різні мінеральні форми одного й того ж мінералу або елемента володіють різними властивостями;

– селективна флотація буде ускладнюватися при наявності в рудах алюмосилікатів, що легко флотуються, значної кількості шламистих мінералів і порід, які володіють великою поглинальною здібністю по відношенню до флотаційних реагентів. Важкою задачею є також ефективна депресія флотоактивних силікатів, які різко знижують вміст компонента, що вилучається.

Вплив генезису руд. Умови утворення корисних копалин (генезис) визначають їхню будову, характер кристалізації, ізоморфізм, швидкість і ступінь окислення і електронні властивості мінералів.

Сульфідні руди, які утворилися в результаті кристалізації розплавлених магм або осадження сульфідних мінералів з гарячих водних розчинів, відрізняються щільністю, крупнокристалічною будовою і не мають пор. Окислені ж руди, які утворилися в процесі окислення і вилуговування сульфідних руд, характеризуються дрібнокристалічною будовою і великою кількістю пор, що заповнені охристо-глинистим матеріалом. При подрібненні таких руд охристо-глинистий матеріал утворює велику кількість так званих «первинних» шламів, які роблять шкідливий вплив на флотацію.

Генезисом визначається кількість ізоморфної домішки в мінералах. Зміна вмісту ізоморфної домішки оказує суттєвий вплив на необхідні умови активації і депресії ізоморфних різновидів мінералу. Ізоморфізм є основною причиною наявності в рудах різностей одного й того ж мінералу, які легко і важко флотуються.

Вторинні зміни мінералів. Вторинним змінам мінералів можуть бути піддані як рудні, так і породні мінерали. Найбільш важливі зміни мінералів пустої породи зв'язані з окременінням, каолінізацією, хлоритизацією і серицитизацією їхньої поверхні. В процесі вторинних змін відбувається уніфікація поверхневих властивостей різних породних мінералів і утворення величезної кількості серицито-хлоритних шламів, які легко флотуються навіть при порівняно крупному подрібненні. В результаті цього зростають труднощі депресії пустої породи, запобігання шкідливого впливу шламів і одержання багатих концентратів.

Вторинні зміни рудних, наприклад сульфідних, мінералів зв'язані в основному з їхнім окисленням і взаємоактивацією. Окислення сульфідів в зоні окислення родовища або в процесі видобування, транспортування, дроблення і подрібнення руди приводе до утворення на їхній поверхні більш полярних сполук, чим сульфіди. При взаємодії зі збирачем на таких поверхнях утворюються пухкі гідрофобні шлами, які утруднюють флотацію сульфідних зерен. Найкращі результати у цьому випадку дає попередня сульфідізація окисленої поверхні сульфідних мінералів. Найбільші труднощі при

селективній флотації може спричинити взаємоактивація мінералів як в самому родовищі, так і в процесі підготовки руди до флотації. Особливо важко піддаються селекції сульфідні руди із зон вторинного збагачення, коли поверхня практично усіх сульфідів заліза, цинку, свинцю покрита плівками вторинних сульфідів міді. У цьому випадку флотаційні властивості усіх мінералів стають однаковими. Розділення їх можливе тільки після дуже тонкого подрібнення – при обмеженому розвитку активуючих плівок на поверхні або тільки після їхнього віддалення за допомогою відповідних розчинників.

2.4 Підготовка руд кольорових металів до збагачення

Якість руди визначається кількісними показниками, що характеризують склад, технологічні, фізичні і структурні властивості, які впливають на процес збагачення. Надходження в технологічні операції руди з коливаннями якісних показників приводить до зниження продуктивності, якості концентрату і вилучення корисних компонентів в концентрат. Для стабілізації процесу на оптимальному рівні руду необхідно усереднювати за всіма показниками якості, що негативно впливають на ефективність роботи фабрики (вміст компонентів і домішок, вміст крупних і дрібних класів крупності, подрібнюваність, вологість, вміст глини і ін.). Усереднення і шихтування часто розглядають як одну технологічну операцію, але розрізняють і за технологічним призначенням, і за способом їх виконання.

Під *усередненням* розуміють комплекс технологічних операцій і організаційних заходів, які направлені на підвищення однорідності видобутої руди або продуктів її переробки, без дотримання наперед запланованої пропорції, що розрахована на одержання заданої якості усередненого матеріалу. В ідеальному випадку якісні показники суміші в будь-якій точці об'єму або потоку повинні бути однаковими. Абсолютна величина цих показників наперед не регламентується і дольова участь складових компонентів не змінюється з метою одержання заданого значення визначального показника (напр., вмісту цінного компоненту).

На відміну від усереднення *шихтування* передбачає змішування окремих компонентів в строго регламентованій пропорції з метою одержання суміші (шихти) заданої якості. При зміні якості окремих компонентів їх дольова участь може змінюватись так, щоб визначальний показник в шихті залишався на рівні заданого, який не повинен перевищувати допустимих меж коливань.

Таким чином, метою усереднення являється одержання однорідної суміші без обмеження її якості, а метою шихтування – одержання однорідної суміші заданої якості.

Операції усереднення і шихтування руд реалізуються різними способами і на різних виробничо-технологічних стадіях.

Усереднення руди починається ще у відвантажувальних бункерах шахти або кар'єру, куди надходять видобуті на різних ділянках і з різних пластів руди неоднорідної якості. Однак усереднення руди на цієї стадії в більшості випадків малоефективне внаслідок невеликої місткості відвантажувальних бункерів і неритмічної роботи відвантажувальних пунктів.

Достатньо ефективно усереднення руди досягається на складах сировини, які оснащені мостовими грейферними кранами, штабелеукладальниками, екскаваторами, забірними машинами або перевантажувачами. Усереднення руд на таких складах здійснюється шляхом закладки штабелів горизонтальними шарами по усій площі, що відведена для даного сорту, і забору руди по вертикальній площині перпендикулярно до горизонтальних шарів. Усередненню на складах звичайно піддаються великі маси корисних копалин, що накопичуються протягом значного часу.

Маса руди, що відбирається для поточного виробництва складається з множини невеликих порцій, які взяті з кожного горизонтального шару. Таким чином, усереднена суміш представлена рудою різних відвантажувальних партій і різних термінів надходження. Цей спосіб усереднення дозволяє вирівняти коливання якісних показників, але частинна участь складових в одержаній суміші не регламентована і носить випадковий характер, обумовлений нерівномірністю надходження руди.

Більш ефективно усереднення досягається за допомогою акумулюючих бункерів. Послідовне завантаження акумулюючих бун-

керів рудою, що надходить на збагачувальну фабрику, і паралельне вивантаження із всіх або більшої частини чарунок дозволяє одержати на збірному конвеєрі достатньо однорідну суміш. Ефективність усереднення і шихтування руди залежать від кількості чарунок бункерів, що працюють одночасно. Зі збільшенням числа чарунок зростає ймовірність взаємної компенсації максимальних і мінімальних значень показників, які характеризують якість компонентів, що входять до складу суміші, – відхилення якісних показників від середніх значень зменшується і рівномірність складу корисної копалини підвищується.

Руди, що характеризуються значними коливаннями речовинного складу, збагачують за різними технологічними схемами. При неможливості такої переробки їх ретельно усереднюють перед збагаченням.

Оцінка якості усереднення базується на методах статистичного аналізу. Суміш умовно вважають двокомпонентною і за ступінню розподілу основного компоненту (корисного) в масі другого (породного) оцінюють якість усереднення. Основним критерієм оцінки якості усередненої сировини являється *середнє квадратичне відхилення* σ вмісту корисного компоненту в пробах суміші від його середнього вмісту:

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(\alpha_i - \bar{\alpha})^2}{n-1}}, \text{ \%}, \quad (2.1)$$

де α – вміст корисного компоненту в i -тої пробі, % ; $\bar{\alpha}$ – середній вміст корисного компоненту в матеріалі, що апробується, % ; n – число проб.

Ефективність усереднення визначається порівнюванням характеристик коливань показників якості до і після усереднення. Для оцінки ефективності усереднення руди використовуються:

– *ступінь усереднення* C , що дорівнює відношенню середніх квадратичних відхилень показників якості в не усередненої σ_n і усередненої σ_y руді:

$$C = \frac{\sigma_n}{\sigma_y}; \quad (2.2)$$

– *коефіцієнт зменшення середнього квадратичного відхилення* в усередненої руді:

$$K_{\sigma} = \frac{\sigma_y}{\sigma_n} . \quad (2.3)$$

Показники ефективності усереднення несуть однакову інформацію і зв'язані між собою:

$$K_{\sigma} = \frac{1}{C} . \quad (2.4)$$

Найбільш ефективно усереднення досягається при поєднанні партій руди, показники якості яких різко розрізняються і не зв'язані кореляційною залежністю. В цьому випадку ступінь усереднення визначається з використанням залежності:

$$C = \frac{\sigma_n}{\sigma_y} = \sqrt{n} , \quad (2.5)$$

де n – число партій корисної копалини, що поєднуються.

Чим більше число партій руд, які змішуються, тим більше ступінь усереднення. При змішуванні n порцій корисної копалини, показники якості яких зв'язані кореляційною залежністю, ступінь усереднення визначається за формулою:

$$C = \frac{\sigma_n}{\sigma_y} = \sqrt{\frac{n}{1+r(n-1)}} , \quad (2.6)$$

де r – коефіцієнт кореляції в суміжних партіях корисної копалини.

Ефективність усереднення E_y звичайно оцінюють за формулою:

$$E_y = 1 - K_{\sigma} . \quad (2.7)$$

Усереднення якості руди забезпечує стабілізацію технологічного процесу на оптимальному рівні і ефективну роботу засобів автоматизації, а також дозволяє підвищити продуктивність збагачувальної фабрики, якість концентратів, ступінь вилучення цінних компонентів і знизити витрату реагентів.

2.5 Дроблення і подрібнення руд

Основним призначенням рудопідготовки при збагаченні руд кольорових металів є руйнування грудок руди переважно по грани-

цям контакту мінеральних компонентів з метою розкриття мінералів при мінімальній новій утвореній поверхні.

Здатність руди руйнуватися під дією внутрішніх або зовнішніх напружень з повним вивільненням мінеральних компонентів визначається співвідношенням інтеркристалітної і транскристалітної міцностей, які характеризуються величиною напруження при руйнуванні руди відповідно по границям зростання зерен мінералів і по об'єму кристалів. **Інтеркристалітна** міцність обумовлена в основному енергією зв'язку атомів на поверхні розділу мінералів, **транскристалітна** міцність – енергією їхньої кристалічної ґратки.

Відповідно до теорії Гриффітса-Орована-Рєбіндера [1] про розвиток мікротріщин процес руйнування твердого тіла починається в дефектних місцях кристалічної решітки, де є порушення її періодичності, і послідовно проходить стадії: скупчення дефектів, що приводить до локальної концентрації напружень; утворення зародкових мікротріщин, тобто розриву суцільності кристалічної решітки в окремих ділянках; розвиток і об'єднання зародкових мікротріщин в магістральну макротріщину руйнування і, нарешті, утворення поверхні руйнування.

У більшості випадків границі зерен в грудці руди є саме тими дефектними зонами, які підготовлені природою для утворення зародкових мікротріщин. Це обумовлено як нерівноваговим затвердінням магми, яке супроводжується виникненням великої кількості різних дефектів решітки, так і невідповідністю параметрів кристалічних решіток різних мінералів, що еквівалентно поміщенню між ними ряду дислокацій.

Ефективність процесу збагачення залежить від того, наскільки повно при рудопідготовці удалося забезпечити розкриття мінералів і розподіл їхніх зерен по тим класам крупності, вилучення з яких гравітаційними, флотаційними і іншими методами здійснюється найбільш повно. Стосовно до основного методу збагачення руд кольорових металів (флотації) остаточна крупність подрібнення руди або продуктів збагачення повинна задовольняти двом основним вимогам. По перше, необхідно, щоб розміри зерен мінералу, що флотується, не перевищували верхньої межі і не були менше нижньої межі крупності, за якою не можливі ефективно їхнє закріплен-

ня на бульбашках повітря і флотація. По друге, необхідно, щоб основна маса мінералів, що флотуються, була б у вільному стані, тобто була б вивільнена із зростків з пустою породою (перед колективною флотацією) і із зростків цінних мінералів між собою (перед селективною флотацією).

В умовах постійного зниження вмісту металів в рудах і необхідності більш тонкого їх подрібнення роль економічних факторів при рудопідготовці різко зростає, оскільки частка дроблення і подрібнення в собівартості збагачення руд досягає 70 % . При цьому обов'язковими вимогами до процесів, обладнання і схем рудопідготовки є: ретельне урахування особливостей речовинного складу руди; здійснення кількох технологічних операцій в одному агрегаті високої продуктивності при високому ступені зменшення крупності матеріалу; забезпечення мінімальних енергетичних і матеріальних витрат; висока надійність і зносостійкість обладнання; можливість автоматизації, поліпшення умов труда і охорони навколишнього середовища.

Мінімальні енерговитрати мають місце при стадійному дробленні і подрібненні стальним середовищем. Перехід на самоподрібнення супроводжується підвищенням енерговитрат на 10 %, а при щільних рудах – на 30 %. Однак використання млинів самоподрібнення дозволяє замінити дві стадії дроблення і одну-дві стадії подрібнення стальним середовищем при скороченні крупності матеріалу від 300 (400) до 0,3 мм. Ступінь скорочення крупності матеріалу при цьому перевищує 1000, в той час як при подрібненні в кульових і рудногалькових млинах вона складає біля 100, а при дробленні в роторних і інерційних дробарках знаходиться в межах 18...20.

Найбільш поширений розвиток на збагачувальних фабриках отримали три основних технологічних напрямлення підготовки руд кольорових металів до збагачення: стадійне дроблення і подрібнення стальним середовищем; стадійне дроблення і рудногалькове подрібнення; одностадійне первинне дроблення і рудне самоподрібнення до остаточної або проміжної крупності, яке доповнюється в останньому випадку кульовим або рудногальковим подрібненням.

Схеми дроблення і подрібнення взаємозалежні і вибираються з урахуванням фізичних властивостей і особливостей вихідної руди (міцності, наявності тріщин і готового по крупності продукту, вологості, глинястості).

Дроблення руди є стадійним процесом зменшення її крупності від початкового до остаточного розміру, який є оптимальним для наступного подрібнення або попереднього збагачення (напр., у важких суспензіях). Максимальна крупність грудок остаточного продукту дроблення, що поступає на подрібнення, не повинна перевищувати: для млинів рудного само- і напівсамоподрібнення – 300...350 мм; для стержневих млинів – 15...20 мм; для кульових млинів – 10...13 мм. При використанні стержневих і кульових млинів і відкритого циклу в останньої стадії дроблення крупність може бути підвищена при переробці руд, які мають тріщини і легко руйнуються у початкової стадії подрібнення, а також при переробці глинистих сильно каолінізованих і вологих руд.

Одержання остаточних продуктів дроблення необхідної крупності досягається при роботі звичайних конусних дробарок (КМД) в замкненому циклі з грохотами або при умові застосування в них футеровок спеціальної конструкції (продукт дрібніше 20 мм) і інерційних дробарок (продукт дрібніше 10...12 мм).

Залежно від способу видобування руди і процесу рудопідготовки (рудного самоподрібнення або подрібнення дрібної руди сталним середовищем), а також продуктивності збагачувальної фабрики схема може мати одну, дві або три стадії дроблення.

Одностадійна схема дроблення (крупне дроблення) часто без операції попереднього грохочення використовується при наступному самоподрібненні або напівсамоподрібненні (з доданням 4...8 % куль) руди. В інших випадках на збагачувальних фабриках використовуються двох- і трьохстадійні схеми дроблення з відкритим (рис. 2.1 а, в, г) і замкненим (рис. 2.1 б, д) циклами в останньої стадії. Операція грохочення перед першою стадією при наявності достатнього запасу продуктивності дробарки, яка вибирається по розміру максимальної грудки руди, є необов'язковою. Але при дробленні руд з підвищеною вологістю і глинястістю застосування операції грохочення перед першою стадією дроблення для відді-

лення первинного дріб'язку (готового за крупністю вологого продукту) перед складуванням крупно дробленої руди буде доцільним.

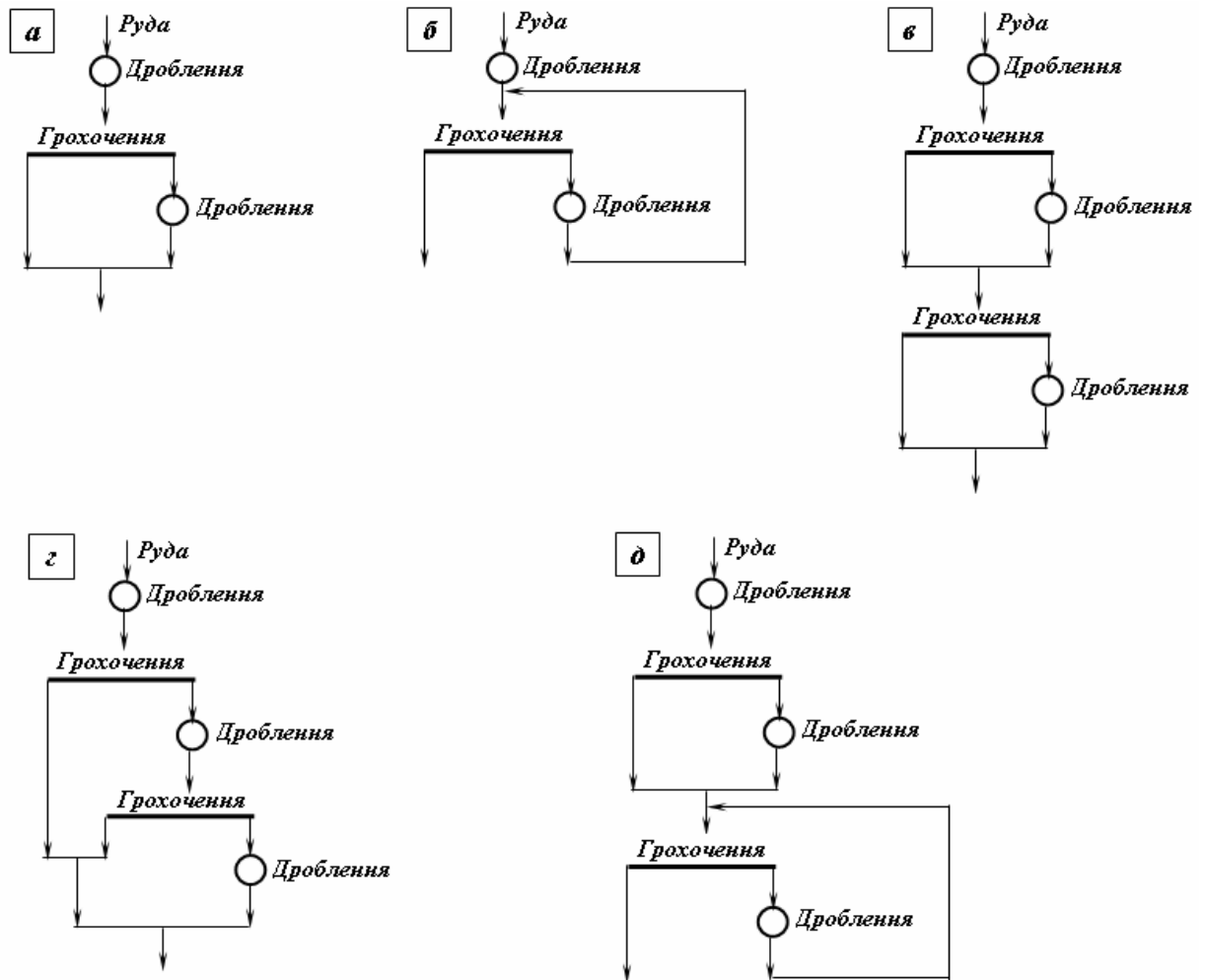


Рисунок 2.1 – Двохстадійна (а, б) і трьохстадійна (в, г, д) схеми дроблення

Схеми подрібнення характеризуються великою різноманітністю за числом стадій, характером технологічного процесу, числом і призначенням операцій класифікації.

Вибір раціональної для конкретного типу руди схеми подрібнення визначається: остаточною (або проміжною) крупністю подрібнення руди, яка дозволяє при оптимальних умовах флотації (реагентний режим, густина пульпи, тип флотомашини і ін.) отримати відвальні відходи і чорновий (монометалевий або колективний) концентрат; речовинним складом і фізичними властивостями руди (крупністю і характером вкраплення мінералів, міцністю і подрібнюваністю, наявністю первинних шламів і схильністю до перепод-

рібнення, здібністю крупних фракцій дробленої руди до руйнування на початку процесу подрібнення); наявністю в руді благородних металів; продуктивністю фабрики; вартістю електроенергії і подрібнюючого середовища. Сукупність цих факторів визначає також стадіальність схеми подрібнення і необхідність включення в неї міжциклових операцій збагачення (гравітації, пінної сепарації, флоатації) і відділення первинних шламів. Оптимальну крупність подрібнення у стадіях вибирають на основі аналізу залежності показників збагачення від тонкості помелу руди. Залежно від вмісту класу – 0,074 мм в подрібненому продукті умовно розрізняють: крупне подрібнення (50...60 % класу –0,074 мм), середнє подрібнення (60...85 % класу –0,074 мм) і тонке подрібнення (більше 85 % класу –0,074 мм).

На збагачувальних фабриках найбільше застосування знаходять схеми подрібнення в барабанних млинах зі стальним подрібнюючим середовищем (стержні, кулі).

При переробці моно- і поліметалевих руд з крупним і рівномірним або агрегатним вкрапленням корисних мінералів і не здатних до переподрібнення і шламоутворення, для яких крупне подрібнення є достатнім, застосовують одностадійну схему подрібнення в кульових млинах при будь-якої продуктивності фабрики (рис. 2.2 а). Одностадійна схема також доцільна при необхідності подрібнення тонковкрапленої монометалевої руди на фабриках невеликої продуктивності.

При цьому в схему бажано ввести контрольну класифікацію, а між операціями класифікації може бути включена операція флоатації (рис. 2.2 б). При подрібненні дрібнозернистого продукту (напр., дріб'язку від промивки вихідної руди) або при додатковому подрібненні колективних концентратів і промпродуктів застосовують схему (рис. 2.2 в).

Характерною особливістю циклів подрібнення є широке використання гідроциклонів, розміри яких з метою збереження високої ефективності класифікації незалежно від продуктивності фабрики звичайно не перевищують 500...750 мм, а в циклі додаткового подрібнення концентратів і промпродуктів – 250...350 мм.

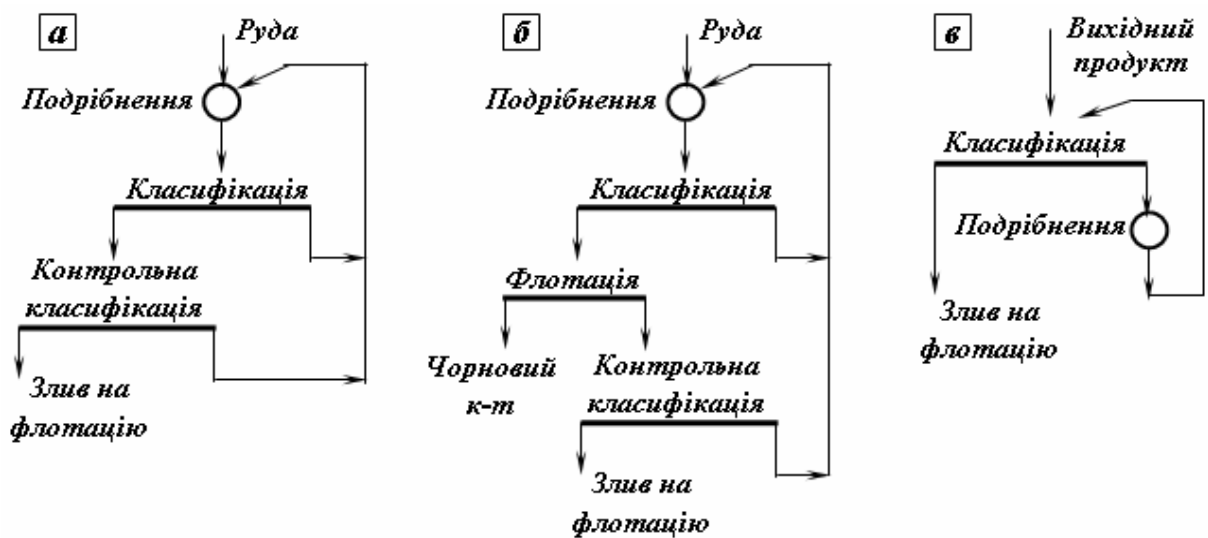


Рисунок 2.2 – Одностадійні схеми подрібнення

Технологічною перевагою двох- і трьохстадійних схем є менше ошламлювання корисних мінералів здатних до переподрібнення і можливість включення міжциклових операцій збагачення. Тому вони одержали переважне розповсюдження при рудопідготовці свинцево-цинкових, поліметалевих і інших руд. Дво- і трьохстадійні схеми можуть бути з повністю відкритим (рис. 2.3 а, б), частково замкненим (рис. 2.3 в) і повністю замкненим (рис. 2.3 г, д) циклом в I стадії подрібнення. При неможливості використання дрібного дроблення (до 10...13 мм) при переробці руд з високою вологістю і глинястістю, а також при переробці руд здібних до шламоутворення необхідна незалежно від крупності подрібнення двохстадійна схема подрібнення в стержневих і кульових млинах з однією або двома операціями класифікації. Контрольна класифікація сприяє стабілізації крупності і густині живлення флотації і застосовується на деяких збагачувальних фабриках при грубому подрібненні руди і використанні пневмомеханічних флотомашин.

Застосування в першій стадії подрібнення стержневих млинів (рис. 2.3 а, б) дозволяє зменшити шламоутворення цінних компонентів у порівнянні з подрібненням в кульових млинах.

Схеми з частково замкненим циклом в першій стадії подрібнення (рис. 2.3 в) застосовують при несприятливому співвідношенні об'ємів млинів другої і першої стадій і необхідності поліпшення використання об'єму млинів першої стадії подрібнення.

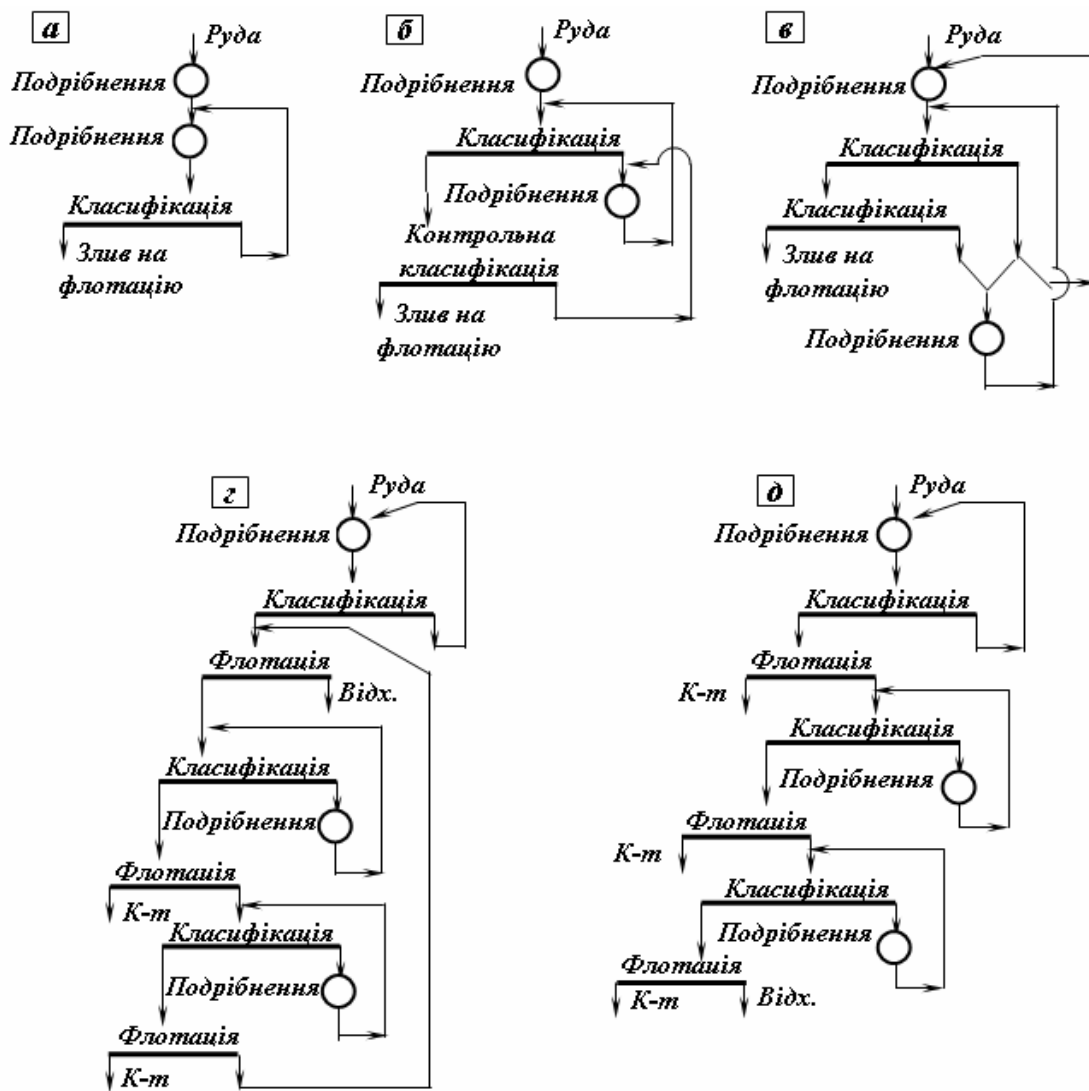


Рисунок 2.3 – Принципові двох- і трьохстадійні схеми подрібнення

Схеми з замкненим циклом в першій стадії подрібнення (рис. 2.3 г, д) використовують при необхідності отримання більш тонкого подрібненого продукту або при застосуванні міжциклової флотації. Складність двох- і трьохстадійних схем подрібнення і збагачення зростає з ускладненням характеру вкраплення корисних мінералів, що вилучаються, і збільшенням їхньої здібності до переподрібнення.

Схема (рис. 2.3 г) передбачає виділення після грубого подрібнення в першій стадії відвальних відходів і бідного (часто колективного) концентрату, який після додаткового подрібнення направляють на селективну флотацію в другій або в другій і третій стадіях. За такою схемою збагачують деякі мідно-піритні, поліметалеві, мідно-молібденові і інші руди, де мінерали тісно зв'язані між собою, але їхні агрегати можуть бути легко відділені від пустої поро-

ди при грубому подрібненні, що дозволяє знизити вартість подрібнення, тому що подрібненню до остаточної крупності і селективної флотації піддається тільки концентрат.

Схема (рис. 2.3 д) передбачає виділення після відносно грубого подрібнення в першій стадії готового або достатньо багатого концентрату і багатих відходів, які після додаткового подрібнення направляють на селективну флотацію в другій або в другій і третій стадіях. За такою схемою збагачують деякі мідно-нікелеві, поліметалічні, мідні і інші руди, де поряд з крупним вкрапленням є також і тонкі включення корисних мінералів в масі породи.

Схеми само- і напівсамоподрібнення використовуються на фабриках великої і дуже великої продуктивності у випадку одержання технологічних переваг при заміні сталевого подрібнюючого середовища рудним або у випадках, коли фізичні властивості руди (вологість, глинястість) не дозволяють її дрібно дробити. У той же час процес самоподрібнення не універсальний, для самоподрібнення повинні існувати певні властивості руди. Вибір процесу самоподрібнення повинен ґрунтуватися на вивченні рудної бази і властивостей руди, а також на результатах промислових випробовувань процесу самоподрібнення. Властивості руди визначають схему самоподрібнення і заходи, які повинні бути передбачені в ній для боротьби з грудками критичної крупності, а також для інтенсифікації процесу. Схеми само- і напівсамоподрібнення знайшли застосування при переробці мідних і мідно-молібденових руд. Використання само- і напівсамоподрібнення дозволяє виключити із схеми рудопідготовки операції середнього і дрібного дроблення, а також одну або дві стадії подрібнення – в стержневих і кульових (або рудногалькових) млинах. Крім того, виключається конвеєрний транспорт і система знесилення, пов'язані з проміжними стадіями дроблення, а також складування дробленої руди [20].

Переважає застосування одержали схеми, наведені на рис. 2.4. Крупність вихідного матеріалу, що надходить у схему само- і напівсамоподрібнення, становить 250...350 мм, іноді до 500 мм.

Схеми (рис. 2.4 а, д) застосовують при багатостадійному рудному само- і напівсамоподрібненні твердих руд.

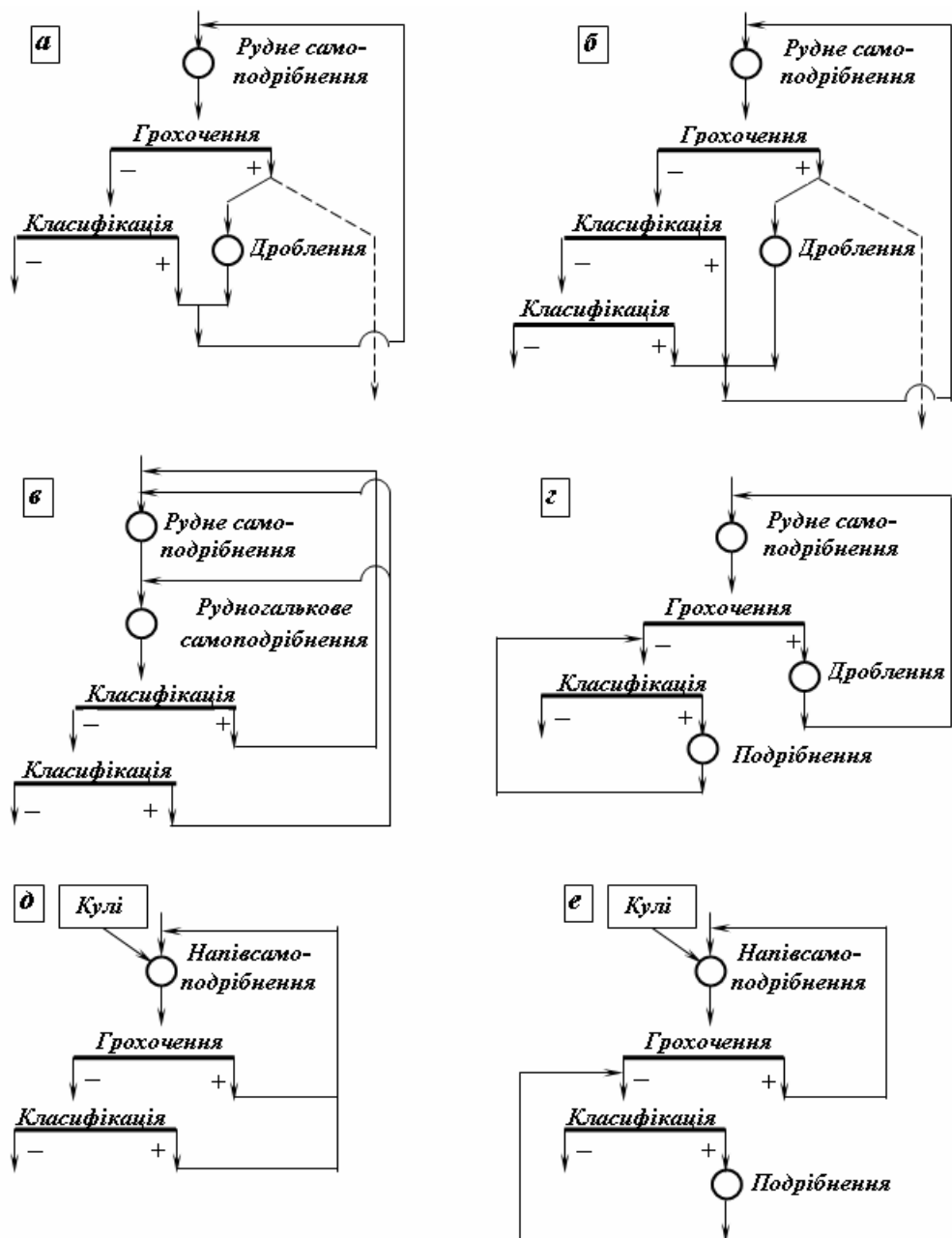


Рисунок 2.4 – Схеми само- і напівсамоподрібнення.

Крупність подрібнення в першій стадії – 50...60 % класу – 0,074 мм. Грохочення зливу млина виконують у бутарі або на інерційному грохоті. Об’єм матеріалу критичної крупності (25...75 мм), виведеного на дроблення, становить 25...40 % від живлення млина. Частина класу критичної крупності додроблюють в конусній дробарці дрібного дроблення, іншу частину (6...8 % від живлення млина) використовують, при необхідності, у млинах рудногалькового подрібнення другої і третьої стадій. Якщо рудна галька не виводиться, схема застосовується як одностадійна.

При напівсамоподрібненні у млин додають сталеві кулі діаметром 125...150 мм у кількості 5...10 % від об'єму млина.

Схему (рис. 2.4 б) застосовують при багатостадійному рудному самоподрібненні міцних і в'язких руд. Крупність подрібнення у першій стадії – до 60...85 % класу $-0,074$ мм. На відміну від схеми (рис. 2.4 а) для полегшення і нормалізації роботи гідроциклонів при одержанні остаточного зливу між ними і бутарою встановлюють механічний класифікатор. В іншому схема (рис. 2.4 б) аналогічна схемі (рис. 2.4 а).

Схему (рис. 2.4 в) використовують при багатостадійному повному рудному самоподрібненні до кінцевої крупності менше 85 % класу $-0,074$ мм. Схема застосовна для руд, що не утворюють при рудному самоподрібненні надлишкової маси рудної гальки. Весь клас критичної крупності (25...75 мм) використовують як подрібнююче середовище в рудногалькових млинах другої і третьої стадій. Одержання рудної гальки для другої і третьої стадій подрібнення повинне плануватися з дробильного відділення фабрики. Схеми (рис. 2.4 г, е) застосовують для двостадійного подрібнення до кінцевої крупності – 60...85 % класу $-0,074$ мм. У першій стадії використовується само- або напівсамоподрібнення, у другій – кульове подрібнення. Ці схеми найбільш надійні в експлуатації при переробці руд зі змінним за міцністю і крупністю складом.

Схема подрібнення збагачувальної фабрики вибирається звичайно після проведення дослідно-промислових випробовувань подрібнюваності корисної копалини. Вибір схеми подрібнення проектованої фабрики здійснюється залежно від фізичних властивостей корисної копалини, крупності початкового і кінцевого продуктів подрібнення, продуктивності фабрики, необхідності роздільної обробки пісків і шламів, необхідності стадійного збагачення.

Остаточний вибір варіанта схеми подрібнення здійснюється шляхом експериментальної перевірки і техніко-економічного порівняння конкуруючих варіантів.

2.6 Промивка і дезінтеграція руд

Мінеральні зерна в рудах розсипних родовищ і рудах осадового походження не зв'язані взаємним проростанням, але зцементовані в компакту масу м'якою і в'язкою глинистою речовиною. У гірничій масі глинисті домішки можуть знаходитися у виді примазок і плівок на рудних частинках, конгломератів з грудками руди, окремих грудок. Процес дезінтеграції (розпушення, диспергування) глинистого матеріалу відбувається у воді, де глина розбухає, що полегшує її руйнування.

Необхідною умовою підготовки цих руд до збагачення є звільнення їх від глини. У процесі промивки відбувається часткове збагачення корисної копалини за рахунок віддалення глини і шламів, що не містять корисного компонента.

Головні хімічні компоненти глин: SiO_2 (30...70%), Al_2O_3 (10...40%), H_2O (5...10%), крім того присутні Fe_2O_3 (FeO), TiO_2 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , CO_2 та ін. Глини становлять близько 50 % всіх осадових гірських порід земної кори.

Глинисті породи підрозділяються на зцементовані і незцементовані. Цементування породи здійснюється в результаті дії на неї вапнякового, кременистого, залізистого, гіпсового та інших цементів.

Найбільш затверділими і міцними глинистими породами є *алеврити*. Вони відносяться до древніших і залягають на значній глибині. Зцементовані алеврити називають *алевролітами*. Для алевролітів характерно слабе розмокання у воді. Але особливо важко розмиваються *аргіліти* – глинисті породи, що зцементовані кремнеземом. Незцементовані пухкі глинисті породи, як правило, швидко розмокають у воді. Залежно від вмісту в цих породах частинок крупністю менше 5 мкм вони підрозділяються на супіски (3...10 %), суглинки (10...30 %) і глини (30 % і більше).

Крім глинистих мінералів, що представлені дрібнішими кристалами розміром до декількох мікронів, до складу глинистих ґрунтів входять уламки кварцу, польових шпатів та інших мінералів.

Глинисті мінерали утворилися в процесі вивітрювання корінних порід. Вони мають складний хімічний склад, відповідно з

яким класифікуються на групи: каолініту, галуазиту гідрослюди і монтморилоніту. Мінерали цих груп відрізняються за пластичними властивостями, а також за здатністю зв'язуватись з водою з утворенням агрегатів. Найбільш важкі для збагачення стародавні розсипи, що характеризуються значним вмістом тонких глинистих мінералів.

До фізико-механічних властивостей глин відносять: густину, пластичність, пористість, розмокання, набухання, водопроникність, природну вологість, структурну в'язкість, опір зсуву.

Основною характерною ознакою глини є її пластичність. За числом пластичності глинисті породи характеризуються таким чином: супіски – до 7, суглинки – 7...17, глини – понад 17. Чим більше число пластичності, тим важче матеріал дезінтегрується.

Як видно з приведеної класифікації, промивність руд залежить від властивостей вихідних продуктів (кількості глинистого матеріалу і його характеристики, вологості вихідного матеріалу), розмивної здатності води (витрати, тиску, температури), механічної (руйнувальної) дії робочих органів промивної машини, а також різних добавок, що прискорюють процес дезінтеграції (рідке скло, сода, їдкий натр та ін.).

При виборі схеми і обладнання для промивки за конкретних умов необхідно оцінити промивність руди – здатність її очищуватись від глинистих домішок у процесі промивки. Промивність корисних копалин визначається фізико-механічними властивостями глинистих домішок і рудного компонента.

Промивка може використовуватися як самостійний процес при переробці багатих руд, якщо в результаті її використання одержують товарний продукт. Але частіше промивання використовується як підготовчий процес перед подальшим збагаченням.

Наявність глинистих частинок і шламів погіршує подальші процеси збагачення, тому відділення глинистих частинок і шламів є необхідною умовою досягнення оптимальних технологічних показників.

Так, в процесі відсаджування шлами не тільки самі погано збагачуються, але й підвищують в'язкість пульпи, в результаті чого погіршується розділення крупного матеріалу. Дрібні частинки (глинисті і шламіві), як правило, в незбагаченому вигляді рівномі-

рно розподіляються між концентратом і відходами. При цьому концентрат забруднюється мінералами пустої породи, а з відходами втрачаються дрібні частинки цінного мінералу.

При збагаченні важкосередовищною сепарацією шлами і глина підвищують в'язкість суспензії і знижують її густину, в результаті чого розділення матеріалу погіршується.

При магнітній сепарації тонкі частинки глини і шламів коагулюють з магнітними частинками, попадають у концентрат і таким чином знижують його якість. Крім того, наявність шламів обумовлює витрати цінного мінералу з відходами.

Процес промивки широко застосовують для збагачення найрізноманітнішої сировини, в якій мінеральні зерна не пов'язані взаємним проростанням, а зцементовані відносно м'яким глинистим матеріалом (розсипи кольорових, рідкісних і благородних металів, каолінова сировина, вапняки, фосфорити та ін.).

Необхідність попередньої промивки більшості окислених, змішаних і деяких сульфідних руд кольорових металів обумовлена високим вмістом в них первинних шламів, які представлені охристо-глинястою масою гідроксидів заліза і розчинних солей. Високий вміст глини робить неможливим бункерування руди, приводе до запресування дробарок і надмірної витрати реагентів. Тому одержання задовільних показників збагачення без попереднього віддалення глини промивкою практично неможливо.

Доцільність попередньої промивки характеризується ще й тим, що вилучення міді, свинцю і цинку з віддалених охристо-глинястих шламів можна здійснити тільки спеціальними металургійними або хімічними методами. Віддалення шламів з крупнодробленої руди, крім того, дозволяє використовувати процес збагачення в важких суспензіях, якому ці шлами заважають. При промивці віддаляються також розчинні солі, що є найбільш ефективним методом ліквідування їх шкідливого впливу на флотацію.

Крупнодроблені руди промивають на грохотах, бутарах, скруберах, коритних мийках з відділенням шламів, які збагачуються в окремому циклі.

При використанні в технологічній схемі промивки для дезинтеграції глинистих руд кольорових металів на розвантажувальній

цапфі млина самоподрібнення, встановлюють грохот-бутару з розміром отворів 5 мм. Для обробки фракції крупністю –5 мм використовують звичайно спіральний класифікатор, а для обробки зливу класифікатора – гідроциклон. В результаті такої обробки отримують миту грудкову руду, піскову руду і шлами крупністю –0,08 мм, які направляють на флотацію в окремому циклі. Промивка дуже вологих і глинистих руд дозволяє суттєво поліпшити умови рудопідготовки і технологічні показники їхнього збагачення при одночасному зниженні витрати реагентів і підвищенні продуктивності фабрики [2, 6, 30]. Для дезинтеграції розсипів рідкісних металів середньої промивності, які не містять щільної глини, найчастіше застосовують барабанні грохоти-скрубери довжиною 11,5...16,0 м, діаметром 2,7...3,6 м і розміром отворів сита 8...16 мм. Грохоти обладнані брызгалками для розмиву гірничої маси і встановлюються з нахилом 1:12. На драгах невеликої продуктивності використовують грохоти з ступінчастим розташуванням сит.

При промивці глинистих розсипів барабанні грохоти і скрубери обладнують механізмом для перемішування і ножами на внутрішньої поверхні, а також зменшують кут нахилу до 1:14. Підрешітні продукти знешламлюють звичайно у гідроциклонах. Промивку важкопромивних руд здійснюють у декілька прийомів з використанням різних промивних машин (рис. 2.5).

2.7 Попереднє концентрування руд кольорових металів

Попереднє концентрування руд кольорових металів в важких суспензіях або відсадкою при сприятливих умовах (крупне або агрегатне нерівномірне вкраплення) дозволяє:

- відділити значну частину породи (до 50 %) з крупнодробленої руди і за рахунок цього зменшити витрати на подрібнення і флотацію й тим самим знизити собівартість переробки сировини, розширити сировинну базу родовищ шляхом залучення у переробку забалансових руд і різко знизити вартість видобутку руди застосуванням більш продуктивних систем відпрацювання пов'язаних зі значним розубожуванням руд;

- іноді вже на попередньої стадії збагачення отримати і віддалити з процесу частину матеріалу в виді готової продукції при одночасному підвищенні сортності основної продукції, загального вилучення корисних компонентів і зниженні собівартості збагачення. Як товарний продукт може бути використана й легка фракція попередньої концентрації руд, напр., як напов-

нювач при виробництві бетону, асфальтобетону, флюс в металургійному переділі, баластний шар залізничних колій, для закладки виробленого простору, будівельних потреб і т.д.;

– вирішити деякі технологічні проблеми шляхом виділення в окрему фракцію шкідливих домішок, при віддаленні яких (напр., перед флотацією) суттєво підвищується вилучення корисних компонентів і якість концентратів.

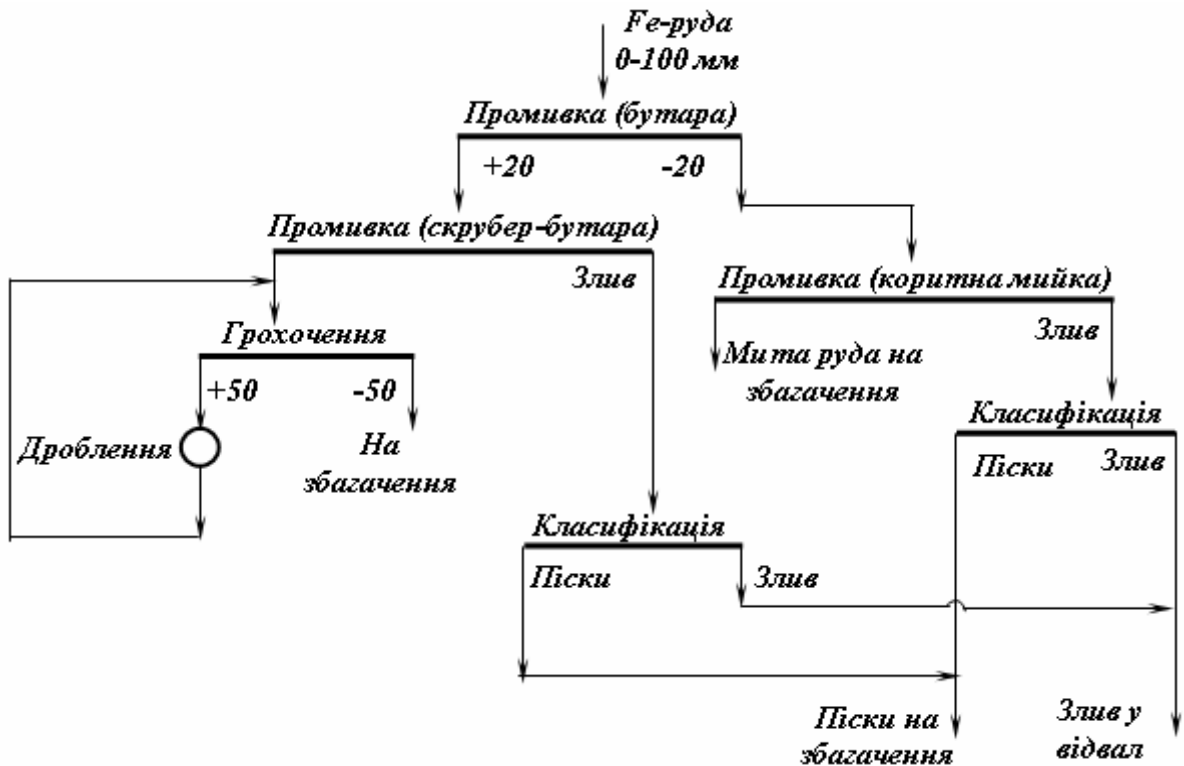


Рисунок 2.5 – Схема промивки важкопромивної руди

Особливо доцільне застосування попередньої концентрації при дуже малій вартості забалансових руд.

Найбільш поширене застосування для попередньої концентрації руд кольорових металів отримав процес збагачення в важких суспензіях. Основні переваги попередньої концентрації в важких суспензіях обумовлені можливістю ефективно переробляти великі об'єми мінеральної сировини (до 1000 т/год) в широкому діапазоні крупності (від 300 до 2 мм) при невисоких капітальних і експлуатаційних витратах за рахунок порівняно невеликих витрат електроенергії, води і обважнювача, а також легкої автоматизації технологічного процесу. Характерною особливістю збагачення руд в важких суспензіях є висока точність розділення.

Матеріал крупніше 5...10 мм збагачують в гравітаційному полі – в барабанних і конусних сепараторах, більш дрібний матері-

ал збагачують в відцентровому полі – в важкосередовищних циклонах. Як обважнювач звичайно використовують феросиліцій або його суміш з магнетитом. Густина суспензії звичайно регулюється автоматично з точністю до $2,5 \dots 20,0 \text{ кг/м}^3$, що дозволяє значно знизити утрати цінних компонентів з легким продуктом. Витрата обважнювача складає близько 200 г/т.

Типові схеми попереднього збагачення в сепараторах і циклонах наведені на рис. 2.6. Підготовка крупнодробленої руди здійснюється в дві-три стадії, після чого підготовлена за крупністю руда (рис. 2.6 а) з метою відділення шламів, які роблять шкідливий вплив на процес важкосередовищної сепарації, направляється на вібраційні грохоти типу ГІВ (грохоти інерційні важкого типу). Для підвищення ефективності відділення шламів на грохоти подається під тиском вода.

Відділені шлами збагачуються в окремому циклі. Знешламлена руда збагачується в барабанних або конусних сепараторах з розділенням руди на легкий і важких продукти. Відділення кондиційної суспензії і відмивка обважнювача здійснюється також на вібраційних грохотах. При цьому відмивання обважнювача здійснюється за допомогою двох рядів бризгал, на перший з яких подається злив сепараторів системи регенерації, а на другий – технічна вода. Після відділення кондиційної суспензії і відмивки обважнювача легкий продукт направляється у відвал, а важкий продукт після відмивки обважнювача – на подрібнення і збагачення. Кондиційна суспензія, яка відділяється від легкого продукту на першій половині грохота, повертається в процес важкосередовищної сепарації. Некондиційна суспензія, що утворюється в результаті відмивки обважнювача, направляється на регенерацію в магнітних сепараторах типу ЕБМ (електромагнітні барабанні сепаратори).

Перевагою збагачення в важких суспензіях у відцентровому полі (в важкосередовищних циклонах) є можливість більш чіткого розділення тонкого матеріалу, тому що великі швидкості потоків приводять до руйнування структурної в'язкості і підвищують стабільність суспензії при точності її регулювання до $2,5 \text{ кг/м}^3$. Тому при збагаченні в важкосередовищних гідроциклонах крупність матеріалу може бути знижена до 0,5 мм. За технологічною схемою

збагачення (рис. 2.6 б) подача суміші дрібної руди з суспензією в циклони може здійснюватись або самопливом, або насосом.

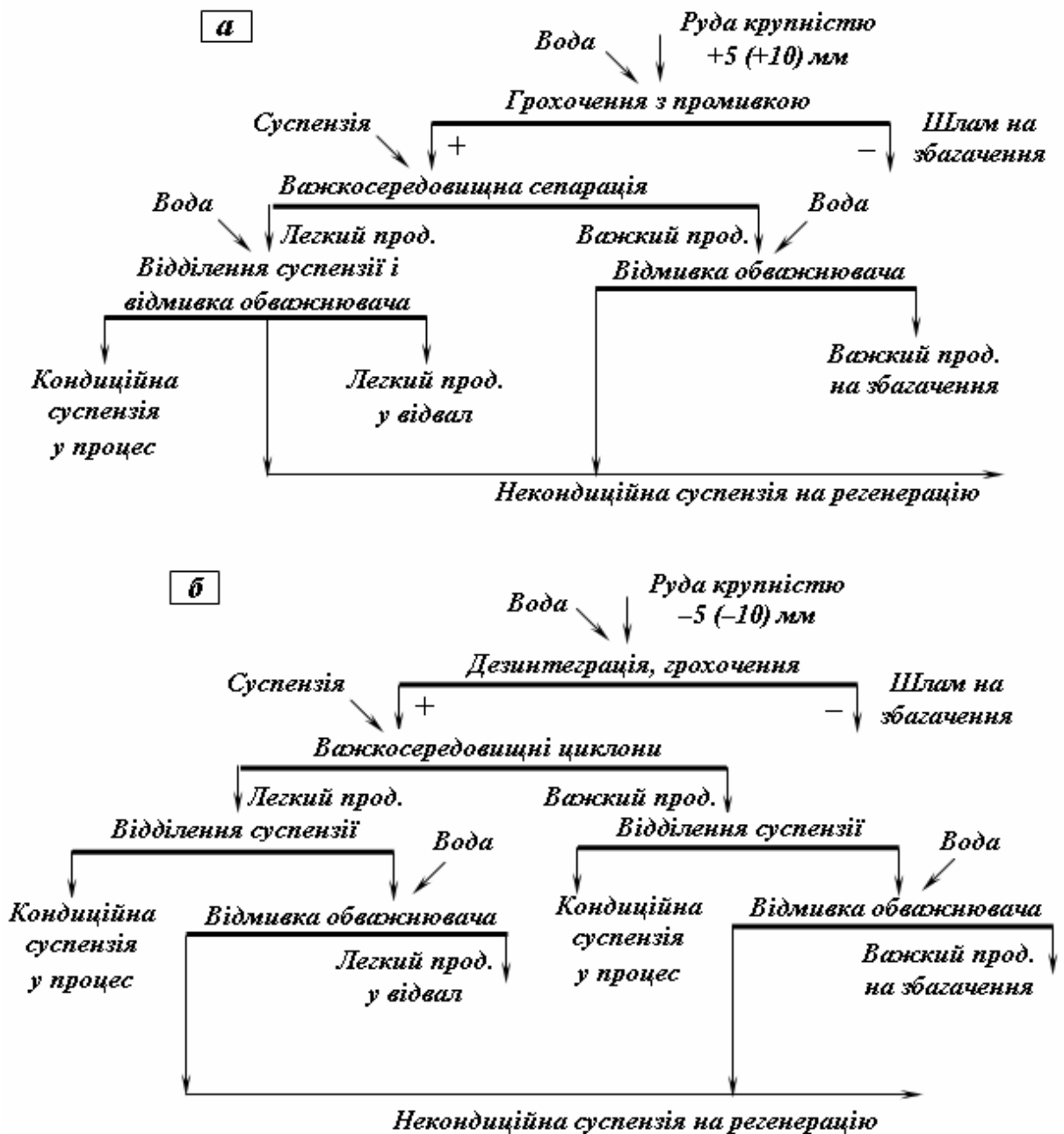


Рисунок 2.6 – Типові схеми попереднього збагачення руд кольорових металів в важкосередовищних сепараторах (а) і циклонах (б).

Схема з подачею живлення насосом вимагає менших капітальних витрат, чим схема з подачею живлення самопливом, і дозволяє регулювати тиск на вході в циклон. Однак циклони з подачею живлення самопливом працюють більш стійко. Технологічні схеми збагачення в циклонах складніші схем збагачення в сепараторах, тому що вимагають створення напору на вході в апарат, кількісно більшої в 3...4 рази витрати суспензії і більш складної системи ре-

генерації суспензії в зв'язку зі значним шламоутворенням у гідроциклоні. Однак за складом використаних операцій схема збагачення дрібної руди аналогічна схемі збагачення крупнодробленої руди, але операції відділення кондиційної суспензії і відмивки обважнювача здійснюються послідовно на дугових ситах і вібраційних грохотах. Конкуруючим методом попередньої концентрації руд кольорових металів є відсадка, оскільки вона позбавлена таких недоліків процесу збагачення в важких суспензіях, як необхідність визначених капіталовкладень на будівництво цехів, попередньої відмивки руди від глинистих частинок і неможливості збільшення густини суспензії більше 3200 кг/м^3 з задовільними реологічними властивостями. Однак точність розділення і вихід легкого продукту при застосуванні відсадки менше. Тому ефективність використання відсадки для попередньої концентрації руд зменшується з підвищенням вартості їхнього наступного збагачення.

2.8 Підготовка пульпи до флотації

Основними технологічними характеристиками рудної пульпи є: склад і властивості мінеральних частинок; дисперсність твердої фази – крупність частинок і їхня питома поверхня; склад рідкої фази, тобто водного розчину, який утворює дисперсійне середовище пульпи; густина, в'язкість і гідродинаміка пульпи; насиченість пульпи повітряними бульбашками і дисперсність останніх; склад, структура, електрична характеристика і інші властивості поверхні мінеральних частинок в її динамічній рівновазі з водним середовищем; ступінь стабільності пульпи, явища коагуляції і флокуляції, тобто утворення агрегатів твердих частинок; склад, структура і властивості поверхні водної фази біля границі з повітряними бульбашками.

Задачею підготовки пульпи руд кольорових металів при їх флотаційному збагаченні є: уніфікація властивостей численних мінералів кожного металу, щоб забезпечити ефективне їх вилучення в однойменні концентрати; нейтралізація шкідливого впливу на флотацію солей жорсткості і солей важких металів, охристо-глинистих первинних і вторинних шламів; оптимізувати умови флотації частинок різної крупності.

Сульфідні і окиснені мінерали значно відрізняються за характером вільних, ненасичених зв'язків на їхньої поверхні. Чим більше частка іонного зв'язку в решітці мінералу в порівнянні з ковалентною, тим активніше його поверхня буде взаємодіяти з дипольними молекулами води, міцніше будуть гідратні шари, що утворюються на поверхні мінералу, і тим гірше, при інших рівних умовах, його флотаційна здібність. Уніфікація властивостей окиснених і сульфідних мінералів кольорових металів досягається застосуванням реагентів-сульфідизаторів. Як сульфідизатор найчастіше використовують сірчаний натрій Na_2S , гідросульфід натрію NaHS або їхню суміш. В результаті взаємодії сульфідних іонів з поверхнею мінералів кольорових металів на них з'являється плівка сульфідів міді, свинцю або цинку, більш або менш однакова для усіх мінералів даного металу, внаслідок чого їхні поверхневі і флотаційні властивості зближуються. Крім того, застосування сульфідизатора приведе до віддалення з рідкої фази пульпи солей важких металів, що сприяють активації породних мінералів і мінералів, які депресуються, а також підвищеним витратам збирача за рахунок осадження його в виді важкорозчинних сполук.

Шкідливий вплив солей жорсткості і лужноземельних металів виявляється в осадженні оксигідрильних збирачів з розчину в виді осадів важкорозчинних мил, активації флотації породних мінералів, труднощів при сульфідизації і наступній флотації окислених мінералів свинцю, міді і цинку сульфгідрильними в катіонними збирачами. Нейтралізація шкідливого впливу дії цих солей в процесі підготовки пульпи до флотації досягається:

- осадженням солей лужноземельних металів завантаженням соди, фосфатних сполук або рідкого скла. Рідке скло Na_2SiO_3 часто утворює з катіонами лужноземельних металів валентно-насичені сполуки, які можуть робити депресивну дію на карбонатні мінерали породи;

- зв'язуванням солей лужноземельних металів в комплексні іони, що важко дисоціюють, завантаженням солей амонію (напр., сульфату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$).

Одна з основних задач підготовки пульпи є нейтралізація шкідливого впливу на процес флотації шламів, які:

- також як і легкофлотовані породні мінерали можуть значно погіршити якість концентратів;

– при налипанні на поверхню крупних зерен покривають її гідрофільним шаром шламових частинок і тим самим різко знижують їхнє вилучення в концентрат;

– володіють великою поверхнею, яка здібна до поглинення або розкладання флотаційних реагентів, що приводе до різкого збільшення їхньої витрати;

– володіють підвищеною здібністю до розчинення і сприяють або активації мінералів, які депресуються, або депресії мінералів, які флотуються, що приводе до значного погіршення селективності флотаційного процесу.

На практиці для нейтралізації шкідливої дії шламів при флотації часто застосовують попереднє знешламлення перед подрібненням, у процесі подрібнення, або перед флотацією. В віддалених таким чином шламах крім них часто в значних кількостях містяться переподрібнені корисні мінерали (м'які і крихкі), які, щоб уникнути втрат, необхідно вилучати в умовах спеціального режиму флотації. Іншим способом нейтралізації шкідливої дії шламів є обробка пульпи реагентами-пептизаторами: содою, рідким склом, фосфатами і іншими органічними і неорганічними сполуками. Присутність цих реагентів гідрофілізує поверхню частинок шламів, запобігає їхньої коагуляції і осадженню на більш крупних зернах мінералів, які флотуються. Ефективність нейтралізації шкідливої дії шламів значно зростає при обґрунтованому виборі схеми і умов подрібнення, які виключають надлишкове переподрібнення мінералів.

Швидкість флотації зерен різної крупності неоднакова: краще за все вилучаються зерна проміжних класів, крупні зерна (крупніше 0,1 мм) і тонкі частинки (менше 0,1...0,15 мм) флотуються значно гірше.

Причинами гіршої флотації тонких частинок можуть бути: мала ймовірність зустрічі з бульбашками повітря; недостатня кінетична енергія тонких частинок для подолання енергетичного бар'єру руйнування гідратного прошарку між бульбашкою і частинкою при їхньої зустрічі; недостатня величина поверхні бульбашок для закріплення на них великої кількості тонких зерен; більш високий ступінь гідрофільності окремих тонких частинок (внаслідок окиснення) або їхніх агрегатів з частинками пустої породи.

Підвищення ефективності вилучення тонких частинок із шламів досягається застосуванням селективної флокуляції тонких часток у флокули оптимального розміру добавками відповідних реаге-

нтів. Швидкість флотації таких флокул при емульсійної, агломераційної і інших видах флотації часто більше швидкості частинок звичайної флотаційної крупності.

Основною причиною гіршої флотуємості крупних частинок є великі значення сил, які відривають ці частинки від бульбашок повітря. Для підвищення ефективності флотації крупних зерен необхідно збільшити ймовірність їхнього закріплення, збереження і удержання на бульбашках. Практично це здійснюється застосуванням для флотації грубозернистих матеріалів спеціальних конструкцій флотомашин, які характеризуються малою турбулентністю руху пульпи і невеликими інерційними силами відриву частинки від повітряної бульбашки. Ці принципи реалізовані в машинах пінної сепарації (ФП, ФПС) і, частково, аероліфтно-механічних флотаційних машинах, в яких пульпа подається на пінний шар. В інших конструкціях флотаційних машин (напр., в машинах киплячого шару типу КШ, в вібраційних машинах типу ВФМ) передбачене створення висхідних і близьких до ламінарних потоків пульпи, що полегшує підйом крупних частинок при різкому зменшенні інерційних сил відриву. В машинах аерофлокулярної флотації (ФМФ) при обережному перемішуванні і інтенсивної аерації пульпи дрібними бульбашками приводе до зменшення сил відриву і закріплення декількох бульбашок на різних ділянках поверхні частинки.

Прагнення створити найбільш сприятливі умови для флотації крупних і тонких частинок знайшло своє рішення у застосуванні схем з роздільною флотацією піскової і шламової фракцій матеріалу, що флотується, особливо при переробці руд з високим вмістом шламів. Застосування схеми з роздільною флотацією піскової і шламової фракцій дозволяє:

- практично повністю усунути шкідливий вплив тонких частинок на флотацію крупних зерен;
- урахувати при розробці реагентного режиму більш високу ступінь окиснення тонких частинок сульфідних мінералів і концентрацію в шламової фракції мінералів, схильних до переподрібнення;
- здійснити селективну флокуляцію тонких частинок корисних мінералів за допомогою реагентів-флокулянтів або емульсії аполярних реагентів;
- створити найбільш сприятливі умови флотаційного вилучення корисних мінералів як із шламової, так і з піскової фракцій. Крім того, при флотації кожної фракції можуть бути прийняті оптимальні густини пульпи, режи-

ми перемішування, умови аерації і піноутворення, тривалість флотації, що дозволяє отримати максимальне вилучення металів.

Використання одного типу флотаційних машин при переробці матеріалу широкого діапазону крупності приводить до того, що основні втрати корисних мінералів у відходах збагачувальних фабрик відбуваються через неякісну флотацію крупних або дрібних зерен, або обох і крупних, і дрібних. Тому при збагаченні руд за складними схемами, які включають цикли флотації крупно- і тонкоподрібнених продуктів, доцільно застосовувати різні типи флотаційних машин.

2.9 Класифікація мінералів за флотованістю

Схема флотаційного процесу, характер використовуваних реагентів і результати збагачення у першу чергу залежать від мінерального складу і фізико-хімічних властивостей поверхні мінералів корисної копалини. Залежно від особливостей умов флотаційного розділення основні мінерали корисних копалин можна поділити на такі групи.

Аполярні мінерали неметалевих корисних копалин характеризуються високою природною гідрофобністю. До них відносяться кам'яне вугілля, графіт, алмаз, самородна сірка і тальк. Для флотації мінералів цієї групи використовують нафтові масла, а іноді тільки спінювачі.

Сульфіди важких металів і самородні метали характеризуються деякою природною гідрофобністю і виборчою здібністю адсорбувати на своїй поверхні сульфгідрильні збирачі (ксантогенати). До даної групи відносяться сульфіди заліза, свинцю, міді, цинку, сурми, молібдену, кобальту та інших, а також золото, срібло, платина.

Окислені мінерали важких металів наведені карбонатами, сульфатами, гідратами і силікатами міді, свинцю, цинку і змішаних руд. Ці мінерали не мають природної гідрофобності, тому їх флотація можлива жирними кислотами і їх милами або ксантогенатами після попередньої сульфідизації поверхні сульфідом натрію.

Полярні несольфідні мінерали лужноземельних мінералів мають у складі кристалічної решітки катіони кальцію, барію, магнію і стронцію. Мінерали цієї групи дуже чутливі до іонного складу пульпи, вони добре флотують при використанні як збирачів жирних кислот і їх миль.

Окисли, силікати і алюмосилікати наведені великою групою мінералів, до якої надходять кварц, андалузит, діаспор, берил, гематит, каолінит, каситерит, кіаніт, корунд, піролюзит, польові шпати, слюди і ін. Більшість цих мінералів добре флотується з використанням оксигідрильних збирачів, жирних кислот і збирачів катіонного типу.

Розчинні солі наведені такими мінералами як галіт, каїніт, карналіт, сильвін і іншими. Ці мінерали флотують з насичених розчинів солей жирними кислотами, амінами і їх сумішами з аполярними реагентами.

Близькість флотаційних властивостей різних за складом мінералів визначає складність флотаційних схем і у цілому технології флотаційного збагачення корисних копалин.

2.10 Флотаційні реагенти

Флотаційний процес не може бути здійснений ефективно без застосування флотаційних реагентів, тому що число природно-гідрофобних мінералів обмежено, але навіть при їх флотації необхідно введення спінювачів і інших реагентів.

Реагенти, які застосовуються при флотації, забезпечують високу селективність, стабільність і ефективність флотаційного процесу. Дія флотаційних реагентів дозволяє в широкому діапазоні змінювати поверхневі властивості мінералів, що робить флотацію найбільш універсальним методом збагачення корисних копалин.

Склад флотаційних реагентів дуже різноманітний. До їхнього числа входять органічні і неорганічні сполуки, кислоти і луги, солі різного складу, речовини, які добре розчинні і практично нерозчинні у воді. Залежно від призначення усі флотаційні реагенти діляться на три групи: *збирачі* або *колектори*, *спінювачі* або *піноутворювачі* і *модифікатори*. Реагенти останньої групи у свою чергу підрозділяється на *активатори*, *депресори* і *регулятори середовища*.

Збирачі – речовини, що мають здібність до сорбції на межі розділу фаз «рідина (вода) – тверде (поверхня мінеральної частинки)», в результаті чого збільшується крайовий кут змочування флотовааного мінералу і його гідрофобність, що забезпечує необхідне прилипання мінеральних частинок до повітряних бульбашок. Усі збирачі залежно від їхньої структури підрозділяються на дві основні групи: гетерополярні і аполярні.

Гетерополярні збирачі розділяються на аніон-активні і катіон-активні, залежно від знаку заряду адсорбційно-активної частки молекули збирача. Залежно від розчинності у воді гетерополярні збирачі можуть бути йоногенні і нейоногенні.

Аніон-активні гетерополярні збирачі діляться на *оксигідрильні* і *сульфгідрильні*. До оксигідрильних збирачів відносяться жирні кислоти та їх солі (мила), алкілсульфати, алкіл- і арилсульфонати. До сульфгідрильних збирачів відносяться ксантогенати, меркаптани, дитіофосфати та ін.

До групи жирних кислот входять такі реагенти: олеїнова кислота, олеат натрію, сульфатне мило, талове масло, окислені нафтопродукти та ін. Активною часткою цих реагентів являються вищі карбонові кислоти з спільною формулою $R-COON$ і їх солі $R-COONa$, де R – вуглеводневий радикал з числом атомів вуглецю від 12 до 18 ($C_{12}-C_{18}$). Жирні кислоти погано розчинюються у воді, а їх мила добре, з утворенням аніону $R-COO^-$. Жирні кислоти подають у процес в виді водних емульсій, а їх мила – в виді водних розчинів. Реагенти цієї групи характеризуються низкою виборчою здібністю, тому вони можуть флотувати усі окислені мінерали. В практиці збагачення корисних копалин ці реагенти використовують при флотації полярних мінералів, які мають у складі кристалевої решітки катіони кальцію, стронцію, барію, а також при флотації окислених мінералів кольорових і чорних металів – карбонатів, сульфатів та окислів.

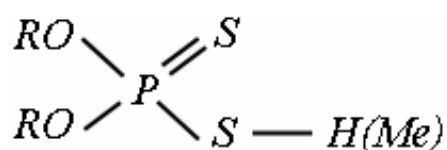
Алкілсульфати, алкіл- і арилсульфонати являють собою сульфокислоти і їх солі – похідні сірчаної кислоти і вуглеводних з'єднань. У полярної групі молекули вони містять сірчаноокислий залишок SO_3 . У молекулах алкілсульфатів атом сірки кислотного залишку зв'язаний з атомом вуглецю безпосередньо $R-SO_3Me$, у

сульфонатах через кисневий місток R–O–SO₃Me. Алкілсульфати, алкіл- і арилсульфонати добре розчинюються у воді, практично повністю дисоціюють на іони, стійки до гідролізу. Вони використовуються переважно у суміші з іншими аніонними, катіонними і аполярними збирачами при флотації залізних, берилієвих, хромових, марганцевих та інших окислених кальційвмісних мінералів і розчинних солей.

Ксантогенати являються найбільш поширеними збирачами при флотації руд кольорових металів. Вони являють собою калієві або натрієві солі ксантогенових кислот і мають спільну формулу RO–C–S₂Me. Залежно від будови радикалу R ксантогенати називаються метиловий, етиловий, пропіловий і т.д.

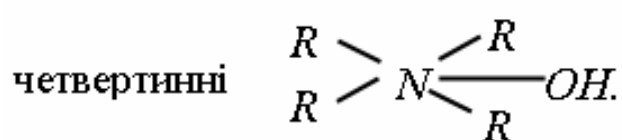
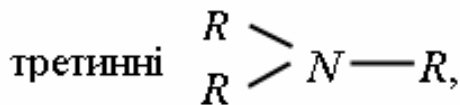
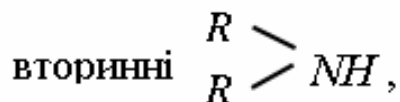
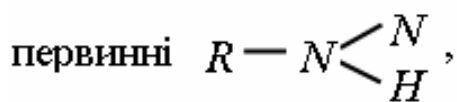
Меркаптани у хімічному відношенні являються спиртами або фенолами, але в молекулах цих спиртів або фенолів гідроксильна група OH замінена сульфгідрильною SH, спільна формула меркаптанів R–SH або R–SMe. Назва меркаптану залежить від назви радикалу R, що входить до складу його молекули: етилмеркаптан, фенілмеркаптан і т.д. Меркаптани погано розчинюються у воді, мають дуже сильний і неприємний запах, тому використовуються рідко.

Дитіофосфати відомі під назвою аерофлоти. Вони являються похідними дитіофосфорної кислоти і представлені діарил- і діалкілдитіофосфорними кислотами і їх солями. Дитіофосфати містять два радикали, їх спільна формула:



Водень у полярної групі може замінитися калієм, натрієм або групою NH₄. Залежно від цього аерофлот називається калієвим, содовим або амонієвим, етиловим або фенольним. Аерофлоти бувають рідкими і твердими, з рідких найбільше поширення одержав крезоловий аерофлот, а з твердих – содовий. Аерофлоти використовують для флотації сульфідних мінералів.

Катіон-активні збирачі є похідні аміаку, у якому атоми водню усі або частково замінені вуглеводневими радикалами. Залежно від числа замінених атомів водню аміни діляться на:



За своєю будовою аміни – органічні сполуки. Аміни з коротким радикалом добре розчинюються у воді, зі збільшенням довжини вуглеводневого радикалу розчинність амінів зменшується

Як збирачі, найбільш часто застосовують первинні аліфатичні аміни і четвертинні амонієві луги. Катіонні збирачі використовують при флотації силікатів, алюмосилікатів і окислів, для яких аніонні збирачі недостатньо ефективні. Однак відносно висока вартість і токсичність катіонних збирачів перешкоджають їхньому широкому використанню.

Аполярні збирачі являють собою вуглеводні. Вони хімічно не взаємодіють з поверхнею мінералів, майже не розчинюються у воді, не дисоціюють на іони. Аполярні речовини володіють виборчою здібністю закріплюватися на поверхні природно або штучно гідрофобних мінералів і підвищувати їхню незмочуваність водою. Аполярні збирачі закріплюються на поверхні мінералів в молекулярній формі за рахунок сил Ван-дер-Ваальсу (фізична адсорбція). Ці збирачі використовуються для флотації мінералів з високою природною флотованістю – вугілля, талькових, сірчанних, графітових та інших руд, а також спільно з гетерополярними збирачами при флотації багатьох різноманітних корисних копалин. Аполярні збирачі вводять у пульпу в виді водних емульсій. К цієї групі флотаційних реагентів відносяться різні вуглеводні масла, що одержують при переробці нафтопродуктів та вугільних смол (гас, трансформаторне, солярове та інші масла, мазут, природна нафта і т.д.).

Спінювачі – речовини, що мають здібність до сорбції на межі розділу фаз «рідина (вода) – газ (повітря)», в результаті чого зменшується поверхневий натяг, що сприяє збереженню повітряних бульбашок в дисперсному стані і запобігає їх коалесценції. Спінювачі збільшують стійкість флотаційної піни за рахунок підвищення стійкості мінералізованої бульбашки, яка спливає на поверхню.

Спінювачі сприяють диспергуванню повітря в об'ємі флотаційної пульпи і стабілізуванню піни на її поверхні. Спінювачі мають гетерополярну будову. Гетерополярні молекули спінювачів складаються з аполярного радикалу достатньої довжини (5...10 атомів вуглецю у радикалі) з однією або декількома полярними групами: карбоксильною ($-\text{COOH}$), карбонільною ($-\text{C}=\text{O}$), гідроксильною ($-\text{OH}$), аміногрупою ($-\text{NH}_2$), сульфогрупою ($-\text{SO}_2\text{OH}$) та ін. Полярна група спінювача взаємодіє з водою й тим самим утруднює коалесценцію бульбашок у об'ємі пульпи і у шарі піни.

У хімічному відношенні спінювачі являються похідними органічних вуглеводних сполук і можуть бути аніонними, катіонними і нейоногенними. При додаванні спінювачів у флотаційний процес підвищується стабільність і дисперсність пін, а також відбувається збільшення ступеня аерації пульпи за рахунок зниження швидкості підйому бульбашок і накопичення їх у пульпі.

Правильний вибір спінювача дозволяє суттєво підвищити результати флотації. Це обумовлено тим, що швидкість флотації, перетищення у шарі піни і циркуляція твердої фази у значному ступені визначаються властивостями піни. При цьому ефективно одночасне застосування двох спінювачів: одного – активного стабілізатора піни і диспергатора повітря, другого – активного диспергатора, але слабого стабілізатора піни.

Залежно від характеру впливу водневого показника (рН) розрізняють основні, кислі і нейтральні спінювачі. Основні спінювачі мають максимальну піноутворюючу здатність у лужному середовищі. Піноутворююча здатність кислих спінювачів знижується з підвищенням лужності пульпи. До кислих спінювачів належать фенольні реагенти (крезол, ксиленол, феноловмісні деревні масла і ін.), а також алкіларилсульфонати (детергенти, азоляти). Найбільшу групу складають нейтральні спінювачі, які підрозділяються на ароматичні і аліциклічні спирти (Т-66, ІМ-6-8 і ін.) і нейтральні реагенти, які містять речовини з ефірними зв'язками (ОПСБ, діалкілфталати, масло Х і ін.).

Модифікатори (активатори, депресори і регулятори середовища) – флотаційні реагенти, що використовуються для регулювання взаємодії збирача з мінералами з метою збільшення або змен-

шення гідрофобізації їх поверхні. Завдяки застосуванню модифікаторів підвищується селективність флотаційного процесу.

У одних випадках модифікатор (*активатор*) діє безпосередньо на поверхню визначеного мінералу і сприяє наступної взаємодії цього мінералу зі збирачем, у результаті чого підвищуються показники флотації. У іншому випадку модифікатор (*депресор*), навпаки, погіршує гідрофобізацію мінералу збирачем, що приводить до погіршення флотації визначеного мінералу. Крім того, модифікатор може безпосередньо робити вплив на стійкість гідратних шарів біля поверхні мінералу і тим самим змінювати флотуємість незалежно від дії збирача. Як активатори, так і депресори у більшості випадків являються неорганічними речовинами.

До модифікаторів відносяться також *регулятори середовища*. Регулятори середовища створюють сприятливе середовище для флотації одних мінералів і несприятливе – для флотації інших мінералів. Дія цих реагентів виявляється в забезпеченні необхідного для флотації іонного складу пульпи, зміні концентрації водневих іонів або розчинних солей, збереженні дисперсності частинок шлаків для поліпшення умов флотації і створенні оптимальних умов для дії збирача, активатора, депресора.

Модифікатори вибірково змінюють гідратованість поверхні частинок, в результаті чого у свою чергу змінюється взаємодія збирача з мінералами або на мінеральній поверхні утворюється гідрофільне чи гідрофобне покриття.

Використання модифікаторів дозволяє збільшити селективність дії збирача на мінерали і таким чином забезпечується їх чітке розділення при флотації. При введенні у пульпу модифікатора збирач гідрофобізує одні мінерали і не оказує помітної дії на інші. Як модифікатори використовуються різні за складом, структурою і властивостями хімічні сполуки (солі, кислоти, луги, електроліти, органічні і неорганічні речовини). Модифікатори взаємодіють з мінералами, збирачами і іонами, що присутні у пульпі, при цьому характер взаємодії може бути таким:

– модифікатори діють безпосередньо на поверхні мінералу і змінюють її хімічний склад. При використанні активатора досяга-

ється посилення взаємодії збирача з мінералом, при використанні депресора – припинення;

– модифікатори можуть витискувати збирач, що закріпився на поверхні мінералу, і таким чином припиняти його флотацію;

– модифікатори спроможні змінювати флотованість мінералів незалежно від їх взаємодії зі збирачем. Сорбція іонів або молекул модифікатора вільними від збирача ділянками поверхні мінералу змінює гідратацію цієї поверхні. Зниження гідратації приводить до підвищення гідрофобності мінеральної поверхні і посилення дії збирача. Підвищення гідратації приводить до протилежного результату;

– деякі модифікатори можуть у широкому діапазоні змінювати лужність середовища, у якому здійснюється взаємодія збирача з мінералом, і таким чином оказувати вплив на флотацію.

В практиці флотації використовують:

– *активатори*: мідний купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (активація сфалериту), сульфід натрію Na_2S (активація окислених мінералів руд кольорових металів), сірчана кислота H_2SO_4 (активація піриту), луги (активація силікатів) і ін. Активатори поліпшують взаємодію реагентів-збирачів з поверхнею визначених мінералів за рахунок утворення на поверхні мінералів плівки, на якій закріплюється збирач; закріплення іонів-активаторів, з якими потім взаємодіє збирач; розчинення і віддалення з мінеральної поверхні вторинної гідрофільної плівки з подальшою взаємодією збирача з свіжеоголеною поверхнею;

– *депресори*: ціанід натрію NaCN (депресія сфалериту, піриту, сульфідів міді), біхромат калію K_2CrO_7 (депресія сульфідів свинцю), силікат натрію Na_2SiO_3 (депресія кварцу і інших породних мінералів), вапно CaO (депресія піриту), сульфід натрію Na_2S (депресія сульфідних мінералів) і ін. Депресори використовуються для підвищення селективності флотаційного процесу за рахунок розчинення поверхневих сполук збирача; витиснення іонів збирача іонами депресора і утворення ним з іонами мінералу важкорозчинної гідрофільної сполуки; утворення гідрофільної сполуки на ділянках поверхні не зайнятої збирачем; зв'язування збирачів в нерозчинні сполуки;

– *регулятори середовища*: луги і кислоти (вапно CaO , їдкий натр NaOH , сода Na_2CO_3 , сірчана кислота H_2SO_4 і ін.) змінюють рН середовища і таким чином впливають на процес флотації.

Контрольні запитання

1. На які групи діляться руди кольорових металів?
2. Наведіть класифікацію руд кольорових металів за походженням.
3. Назвіть основні вимоги до крупності дроблення і подрібнення.
4. Охарактеризуйте умови утворення магматичних гірських порід.
5. Охарактеризуйте умови утворення осадових гірських порід.
6. Назвіть задачі підготовки рудної пульпи при флотаційному збагаченні.
7. Охарактеризуйте умови утворення метаморфічних гірських порід.
8. Назвіть основні технологічні характеристики рудної пульпи.
9. Який вплив робить вміст компонента в руді на ступінь його вилучення у концентрат?
10. Вплив мінерального складу руди на технологічні показники збагачення.
11. Який вплив роблять умови утворення руд на їхні флотаційні властивості?
12. Назвіть умови застосування попередньої концентрації руд кольорових металів.
13. Який вплив роблять вторинні зміни мінералів на їхні флотаційні властивості?
14. З якою метою здійснюється усереднення руд і продуктів їхньої переробки?
15. Поясніть чим відрізняється усереднення від шихтування.
16. Назвіть переваги технологічних схем із застосуванням попередньої концентрації.
17. Якими показниками оцінюється ефективність усереднення?
18. Яке основне призначення процесів дроблення і подрібнення при збагаченні руд кольорових металів?
19. Назвіть основні фактори, залежно від яких здійснюється вибір схем дроблення і подрібнення.
20. Назвіть переваги процесу самоподрібнення у порівнянні з подрібненням сталевим середовищем.
21. З якою метою здійснюється операція промивки?
22. Назвіть властивості глин, які роблять вплив на промивність руд.
23. Наведіть класифікацію мінералів за флотованістю.
24. Наведіть класифікацію флотаційних реагентів.
25. Поясніть механізм дії і призначення флотаційних реагентів.

3 ВИПАЛ У МЕТАЛУРГІЇ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ

3.1 Призначення випалювальних операцій

Випал - це пірометалургійний процес, який протікає при відносно високих температурах (500...1200 °С), але частіше навіть без часткового розплавлення матеріалу. Це процес, у якому змінюються основні характеристики вихідної сировини (хімічний і гранулометричний склад) внаслідок взаємодії твердих і газоподібних фаз. Усі процеси при випалі проходять між твердими і газоподібними фазами, при цьому вирішується завдання одержання таких хімічних сполук основного металу, які зручні для наступних переділів. Крім того, випал використовують для добування з вихідної сировини коштовних супутніх елементів (наприклад, сірки при випалі сульфідних концентратів для використання її у виробництві сірчаної кислоти або елементарної сірки; концентратів ренію при переробці молібденових концентратів) і для видалення з вихідного матеріалу елементів, шкідливих для наступних операцій або, що рідко знижують якість цільового продукту (наприклад, миш'яку і сурми при випалі сульфідних свинцевих, цинкових і мідних концентратів). За складом кінцевого продукту (недогарка) і виду газоподібного реагенту розрізняють кілька видів випалу.

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

По-перше, для одержання матеріалів, зручних для ефективного їхнього використання на наступних за випалом металургійних переділах. Наприклад, випалом сульфідних цинкових і молібденових концентратів вирішується завдання переведення сульфідів цинку і молібдену, нерозчинних у розчинах сірчаної кислоти і аміаку, у добре розчинні в цих розчинах оксиди. Частковий випал високосірчистих мідних концентратів призначений для виведення з нього частини сірки з метою одержання матеріалу такого складу, переробка якого на наступній стадії дозволяє одержати штейн із заданою концентрацією в ньому міді. На стадії випалу сульфідних свинцевих концентратів вирішується завдання його підготовки до шахтної відновної плавки, що здійснюється переведенням вуглецем сульфід-

дів свинцю, що важко відновлюються, в окисли і одержання цільового продукту випалу у вигляді великих, міцних шматків (агломерату) з великою поверхнею. Використання випалу для переробки цільових продуктів гідрометалургійних схем, таких як $\text{Al}(\text{OH})_3$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, H_2WO_4 , пов'язане з необхідністю їх переведення у відповідні окиси зручні для перетворення їх у метали, або у відповідні хімічні сполуки.

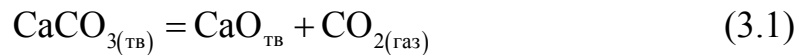
По-друге, випал у металургійних схемах використовують для добування з вихідної сировини коштовних супутніх елементів. Наприклад, при випалі сульфідних концентратів, поряд з основною проблемою, вирішується завдання виводу сірки в самостійну фазу для використання її у виробництві сірчаної кислоти або елементарної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

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

3.2 Фізико-хімічні особливості кальцинувального випалу

Кальцинувальний випал призначений для одержання оксидів металів з вихідних з'єднань (наприклад, CaCO_3 , ZnCO_3 , PbCO_3 , MgCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, H_2WO_4 , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) внаслідок їх термічної дисоціації. Такому випалу найчастіше під-

дають карбонати або гідроксиди. Наприклад, отримання вапна прожарюванням вапняка при 1000...1200 °С за реакцією:



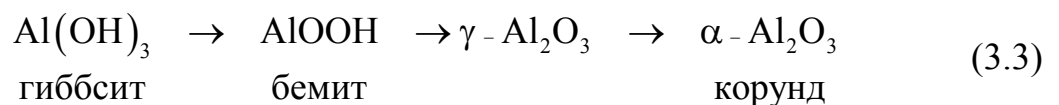
У технологічному процесі вапняк використовують для готування вапна, яке застосовують як добавку при вилуговуванні бокситу з метою зменшення втрат луги і збільшення глибини добування глинозему, а також для каустифікації промивних вод з метою виводу із процесу соди, що накопичується. Вапняне молоко застосовують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

Перед подачею на випал вапняк піддають контрольному просіванню для видалення фракції –40 мм, яка використовується в якості однієї зі складових шихти спікання для будівельних потреб. На випал, який проводять у шахтних печах, направляють вапняк фракції +40...80 мм. Температура в зоні випалу (1150±50) °С. При цьому відбувається термічна дисоціація карбонатів кальцію та магнію (декарбонізація), яка протікає з поглинанням теплоти. В отриманому вапні вміст $\text{CaO}_{\text{акт}}$ становить не менш 80...82 %.

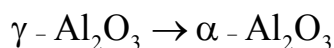
Кальцинація гідроксиду алюмінію при 1200 °С за реакцією



йде східчасто через наступні процеси:



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



у кінцевому продукті міститься 25...50 % α - Al_2O_3 і 50...75 % γ - Al_2O_3 . Неметалургійний глинозем одержують при більш високій температурі і α модифікації в ньому більш 85 %.

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

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

$$\frac{dm}{dt} = k \cdot S, \quad (3.4)$$

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

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

$$\frac{dm}{d\tau} = k \cdot m^{2/3}, \quad (3.5)$$

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

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

де k' - коефіцієнт пропорційності, наприклад, для сферичних ядер

$$k' = 4,73\sqrt{\rho^2}.$$

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

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

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

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

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

де α - ступінь перетворення вихідної речовини,

$$\alpha = \frac{a_0 - a}{a_0},$$

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

Розглянуті рівняння показують, що ефективність процесу, його якісні показники залежать як від зміни енергетичної активності поверхні вихідної фази, яка формується на попередніх стадіях, так і від часу перебування речовини в реакційній зоні. Отже, одним з керуючих параметрів топохімічних реакції є час перебування його в

реакційній зоні. У цей час для термічного розкладання використовують, як правило, апарати безперервної дії (печі киплячого шару, трубчасті обертові печі і т.д.), для яких взаємозв'язок часу перебування речовини в реакційній зоні, робочого об'єму апарата V і продуктивності Q (кількістю вихідної речовини, що надходить в апарат в одиницю часу) має вигляд:

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

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

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

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (3.9)$$

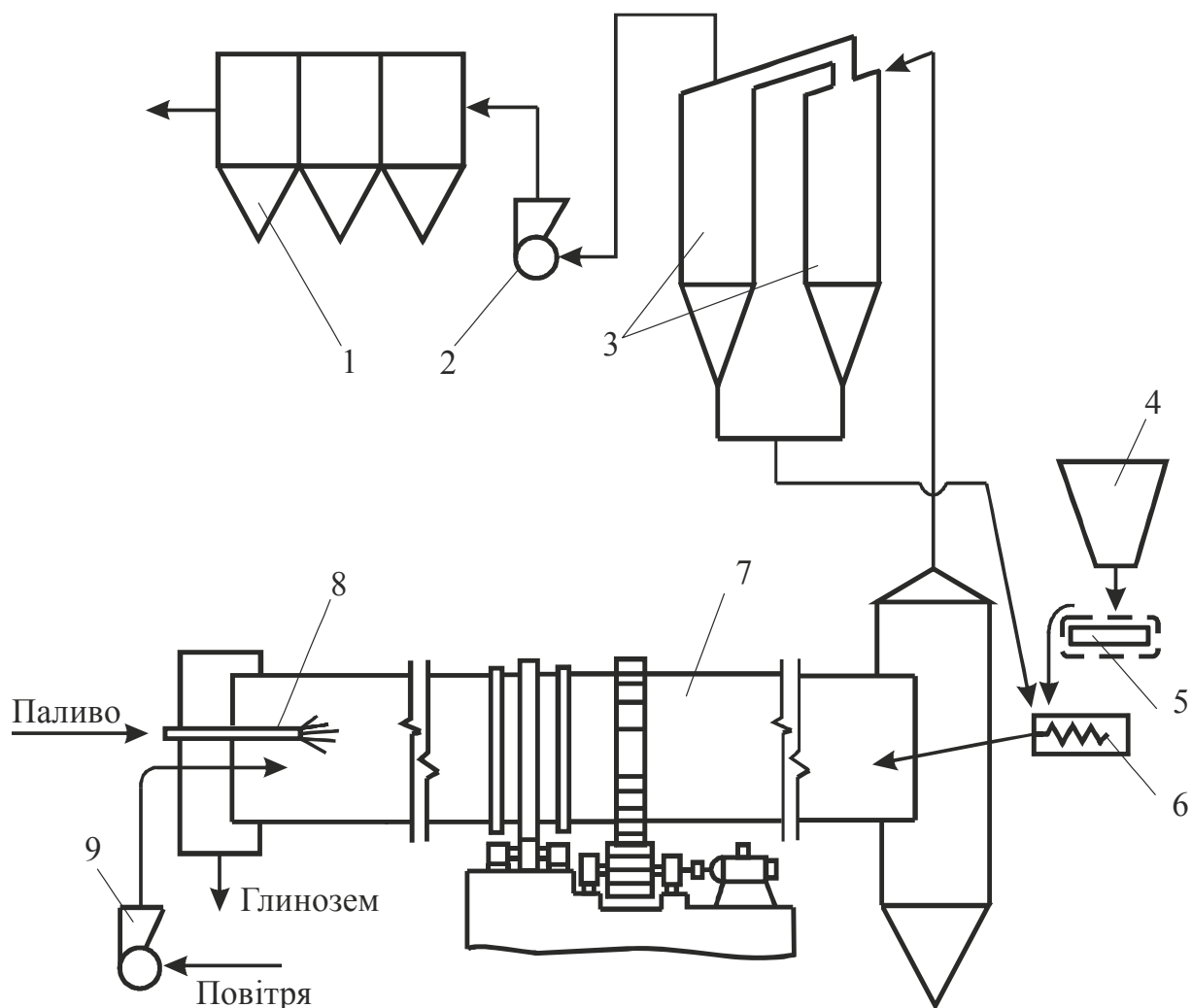
де A – передекспоненційний множник; E – енергія активації кристалізаційного процесу; R – газова постійна.

Другим керуючим параметром процесу є температура в реакційній зоні апарата.

Як приклад розглянемо процес кальцинації гідроксиду алюмінію в трубчастих обертових печах. Процес кальцинації гідроксиду алюмінію полягає в її перетворенні в оксид внаслідок нагрівання. При цьому спочатку випаровується волога (100...200 °С), потім у міру підвищення температури відбувається дегідратація з утворенням ряду нестійких форм з'єднань алюмінію: гідраргилиту (200...250 °С), бемиту (250...400 °С), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (400...450 °С). Нарешті, при 1100...1250 °С $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ перетворюється в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, що відрізняється меншою гігроскопічністю в порівнянні з іншими формами оксидних з'єднань алюмінію. Тому, змінюючи температуру та час витримки гідроксиду алюмінію, можна в широких межах міняти хімічний склад кінцевого продукту і співвідношення в ньому різних оксидів алюмінію, головним чином α - і $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Співвідношення останніх визначає якість цільового продукту і енергетичні витрати на ведення процесу. За ДСТУ металургійний глинозем повинен містити не менш 25 % кристалів $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Інші 75

% кристалів можуть складатися з інших, більш гігроскопічних форм оксиду, але при цьому величина втрат при прожарюванні (п.п.п.) не повинна перевищувати 1 %. Підвищення значення α - Al_2O_3 більш 25 % і зниження п.п.п. < 1 % вимагають додаткових витрат палива, які скорочують прибуток підприємства, оскільки відпускна ціна товарного продукту при цьому не зростає. Тому найбільш економічним є процес, у якому обидва показники якості близькі до своїх граничних значень, що головним чином залежить від апаратурного і технологічного оформлення процесу. У вітчизняній практиці для виробництва глинозему використовують технологічну схему, представлену на рис. 3.1.



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

Рисунок 3.1 – Технологічна схема процесу кальцинації гідроксиду алюмінію

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

З опису схеми випливає, що основні фізико-хімічні перетворення, що визначають якість цільового продукту, відбуваються при безперервному русі матеріалу в обертовій печі. При цьому якість продукту в апаратах цього типу визначається не тільки кінетикою, але й рухом матеріалу в них. Залежно від того, наскільки миттєві швидкості окремих часток відрізняються від середньої швидкості руху матеріалу (при постійному розподілу температури по довжині печі), змінюється ступінь перетворення кожної частки й, отже, фазовий склад глинозему. Так, експерименти на печі показали, що середній час перебування матеріалу в печі дорівнює 18 хв. Найшвидші і самі повільні частки проходять її відповідно за 8 і 45 хв. Наявність часток з високими швидкостями приводить до того, що втрати при прожарюванні (в.п.п.) виявляються вище 1 % через недостатній час для переходу гідроксиду алюмінію у негігроскопічні форми оксидів алюмінію. У той же час 30...40 % часток з повільними швидкостями руху перетворюються в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Наявність у печі часток з різними швидкостями руху та невизначеність у визначенні таких часток у промислових умовах через технологічні збурювання, що порушують режим, що встановився (наприклад, коливання витрати оборотному пилу), затрудняє теоретичне обґрунтування зв'язку між двома параметрами оптимізації процесу.

На практиці вибір параметра керування обґрунтований конкретними технологічними умовами. Статистичний аналіз роботи печі кальцинації вказує на наявність однозначного зв'язку між двома параметрами керування. Тому в якості регулюючого параметра можна вибирати кожну з них. Дійсно, аналіз однієї з таких залежностей, наданої на рис. 3.2 (на рисунку суцільні лінії обмежують довірчий інтервал при довірчій імовірності 96 %, а крапками відзначені результати середньозмінних значень вмісту в глиноземі $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ і відповідної йому величини в.п.п.) указує на можливість вибору як регульованого параметра вміст $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ рівним 31 %. У цьому випадку можна з імовірністю 96 % гарантувати, що в цільовому продукті буде втримуватися не менш 25 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а величина в.п.п. буде завжди менше 1 %.

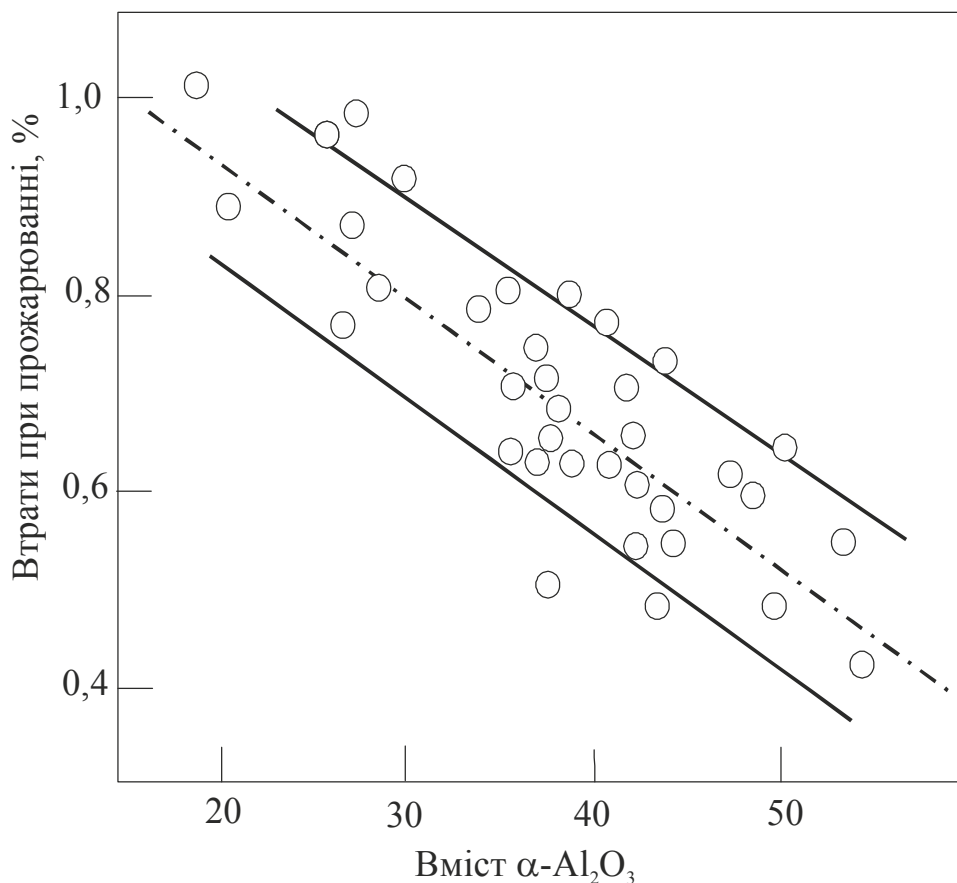


Рисунок 3.2 – Залежність втрат при прожарюванні (в.п.п.) від вмісту в продуктах кальцинації $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

З рис. 3.1 бачимо, що в піч входять чотири матеріальні потоки (паливо, повітря, гідрат і оборотний пил), а виходять лише два. Причому для керування процесом можна використовувати тільки

витрату палива (підтримка необхідного профілю температури по довжині печі) і витрата гідрату (підтримка необхідного часу знаходження матеріалу в реакційній зоні). Обидва регулюючих впливу можна змінити в широких межах для компенсації оббурювань, що порушують заданий режим. Однак, як показує практика роботи промислових печей і техніко-економічні розрахунки, найбільш доцільною схемою керування процесом є схема стабілізації витрат палива на максимально можливому рівні, а підтримка показників якості слід здійснювати зміною витрати гідрату.

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

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

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

де C – концентрація вихідної речовини, %; λ – коефіцієнт поздовжнього перемішування матеріалу, m^2/s ; v – швидкість руху матеріалу, m/s ; E – енергія активації kJ/mol ; R – газова постійна, $kJ/(mol \cdot K)$; T – температура, K ; l – лінійний параметр печі, m .

Перший член рівняння (3.10) визначає вплив поздовжнього перемішування матеріалу, другий – вплив швидкості руху, останній – кінетики процесу на швидкість перетворення. Зіставлення розрахункових і експериментальних визначень вмісту $\alpha-Al_2O_3$ на двох

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

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

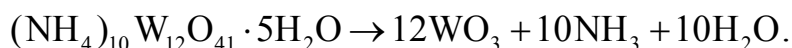
де T_1 і T_2 – температура матеріалу на границях зони кристалізації; a_0 – коефіцієнт, що враховує залежність процесу від стану теплотехнічних пристроїв печі й втрат тепла в навколишнє середовище, a_1 і a_2 – постійні коефіцієнти, що враховують час перебування матеріалів у реакційній зоні та ступінь їх впливу на формування показників якості.

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

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

Другим прикладом, який підтверджує вплив у реакційній зоні апарата є технологічна схема виробництва оксидів молібдену й вольфраму

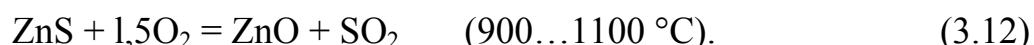
У виробничій практиці триоксид молібдену одержують термічним розкладанням парамолібдату амонію в трубчастих обертових електропечах безперервної дії при 450...500 °С. У результаті розкладання одержують порошок триоксиду молібдену блідо-зеленого кольору. Розкладання вольфрамової кислоти і паравольфрамату амонію можна описати наступними сумарними реакціями:



На практиці процес розкладання проводять в обертових електропечах. Режим прожарювання залежить від призначення триоксиду вольфраму і необхідного розміру його часток. Температура прожарювання при розкладанні паравольфрамату амонію 500...550 °С, а для вольфрамової кислоти 750...850 °С.

3.3 Фізико-хімічні особливості випалу сульфідних матеріалів

Ціль окислювального випалу сульфідних руд і концентратів - переклад сульфідів металів за допомогою обробки при підвищених температурах киснем повітря у водорозчинні форми: оксиди (окислювальний випал) або сульфати (сульфатизуючий випал). Застосовується для випалу сульфідних концентратів міді, цинку, молібдену, нікелю. Наприклад:



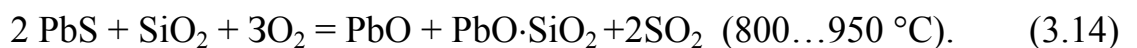
Якщо метою випалу є одержання сульфатів, то процес проводять при більш низьких температурах:



Окислювальний випал здійснюють у печах киплячого шару (печах КШ). Випал у киплячому шарі заснований на тому, що шар концентрату в порошкоподібному стані продувається знизу повітрям і здобуває рухливість, близьку до властивостей рідини. Стан такого псевдорідинного шару зовні схоже на його кипіння. Частки концентрату, що перебувають у зваженому стані, не виходять за

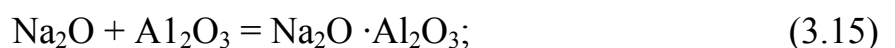
певні межі висоти шару й відмінно обмиваються окиснювачем (киснем повітря) при максимальному контакті з ним.

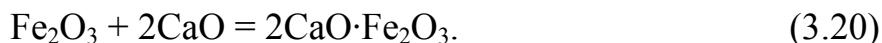
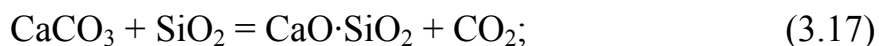
Агломераційний (спікаючий випал) використовується для перетворення вихідного порошкоподібного матеріалу в грудковий (агломерат). Процес агломерації здійснюється за рахунок рекристалізації матеріалу без його розплавлювання або внаслідок утворення невеликої кількості рідкої фази, яка при застиганні зв'язує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



Цей вид випалу застосовують у виробництвах свинцю, міді, нікелю, цинку перед плавкою руди в шахтних печах. Випалу піддають суміш сульфідного концентрату із флюсом (SiO_2). Утворена легкоплавка складова ($\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$) розплавляється при температурі порядку $750 \text{ } ^\circ\text{C}$ і виконує роль зв'язування. У процесі агломерації сірка "випалюється" з концентрату і сульфід переходить в оксид. Гази, багаті на SO_2 , ідуть на виробництво сірчаної кислоти. Процес здійснюється на агломераційних машинах.

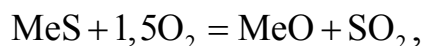
Прикладом спікаючого випалу на Ніколаєвському глиноземному заводі може служити одержання кальційвмісної добавки шляхом спікання шихти, що складається з бокситу, відсівань вапняку (фракція -40мм), взятих у співвідношенні 1,5:1,0, і маткового розчину Байєрської галузі глиноземного виробництва (вологість шихти 36...38 %). Метою спікання шихти є: можливе повне перетворення Al_2O_3 шихти в алюмінати натрію і кальцію; SiO_2 - у малорозчинний двохкальцієвий силікат; оксидів заліза - у феррити кальцію; дисоціація вапняку; перехід карбонатної соди маткового розчину в каустичну соду; випалювання органіки з рідкої фази шихти (маткового розчину). Спікання шихти проводять у барабанній обертовій печі (діаметр - 4м, довжина - 70м), що працює за принципом протитечії, яка умовно ділиться на чотири зони: сушильну, кальцинації, спікання і охолодження. Паливом служить малосірчаний мазут. Основні фізико-хімічні взаємодії і перетворення проходять у зоні спікання при температурі $950 \dots 1200 \text{ } ^\circ\text{C}$:





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

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



напрямок і повнота протікання якої визначається величиною зміни енергії Гіббса ΔG^0 і константи рівноваги K_p .

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

Аналіз даних окиснення основних сульфідів (табл. 3.1) для обраного інтервалу змін температури показує:

1) зміни енергії Гіббса для всіх реакцій мають негативне значення і, отже, усі ці реакції протікають убік утворення оксидів або сульфатів;

2) реакції протікають практично необоротно, внаслідок великих значень констант рівноваги;

3) при підвищенні температури випалу ступінь перетворення сульфідів в оксиди зменшується внаслідок зниження величини ΔG^0 і K_p .

При виборі умов для окислювального випалу, у тому числі температурних, слід ураховувати можливість протікання конкуруючих реакцій. Зокрема, у реальних умовах, коли випал проводять із надлишком окиснювача, кисень може взаємодіяти із сірчистим ангідридом по реакції:



Глибина протікання цієї реакції залежить від величини константи рівноваги:

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}}, \quad (3.22)$$

де P_{SO_3} , P_{SO_2} , P_{O_2} – парціальні тиски SO_2 , SO_3 , O_2 у газовій фазі, відповідно.

Таблиця 3.1 – Залежність ΔG^0 , Дж/моль і $\lg K$ реакцій типу $\text{MeS} + 1,5\text{O}_2 = \text{MeO} + \text{SO}_2$ від температури, К

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

Продовження табл. 3.1

$ZnS+1,5O_2=ZnO+SO_2$	-378273	22,60	-372401	19,19
$CoS+1,5O_2=CoO+SO_2$	-379200	22,70	-371980	19,55
$CuS+O_2=CuSO_4$	-450969	26,90	-	-
$FeS+O_2=FeSO_4$	-522333	31,10	-485983	26,50
$NiS+O_2=NiSO_4$	-464964	29,90	-419628	22,30
$ZnS+O_2=ZnSO_4$	-485348	28,98	-455321	24,34

З рівняння (3.22) неважко одержати вираз для розрахунків концентрації сірчаного ангідриду в газовій фазі

$$P_{SO_3} = P_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{1/2} \cdot K_p^{1/2}, \quad (3.23)$$

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

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_p^0}{RT},$$

де ΔG_p^0 - стандартна зміна енергії Гіббса реакції (3.21), обумовлена різницею між величинами стандартних змін енергії Гіббса при утворенні SO_2 і SO_3 з елементів:

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

Результати розрахунків константи рівноваги при різних температурах представлені на рис. 3.3.

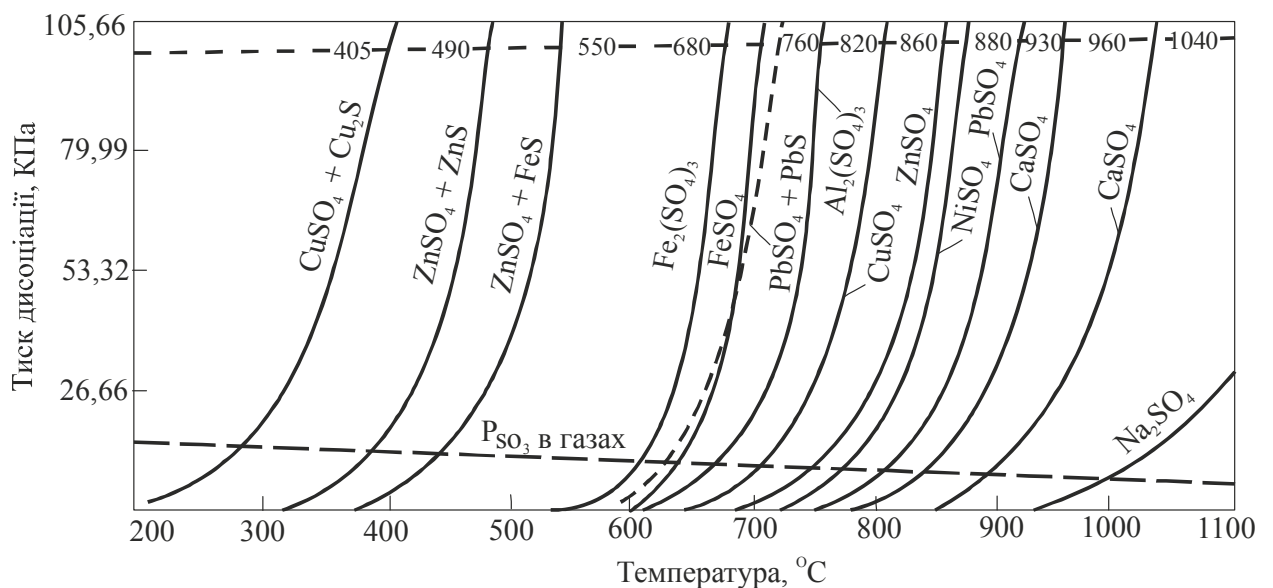
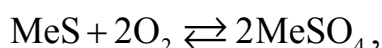


Рисунок 3.3 – Залежність тиску дисоціації сульфатів металів від температури

Аналіз рівняння (3.23) вказує на можливість зміни величини P_{SO_3} , при випалі в широкому інтервалі. Причому зміна величини P_{SO_3} , можливо регулюванням як температури, так і складу газового середовища по концентрації в ній кисню й сірчистого газу. Важливість організації такого керування пов'язана з тим, що саме величина парціального тиску сірчистого газу в грубних газах визначає процеси сульфатоутворення і, отже, хімічний склад недогарка.

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



які при нагріванні дисоціюють



$$K'_p = P'_{\text{SO}_3}.$$

Дисоціація сульфатів може протікати в ту або іншу сторону залежно від тиску сірчистого газу в грубних газах і тиску дисоціації сульфату P_{SO_3} . Розраховуючи характеристиками сульфату P_{SO_3} , у пічних газах (рис. 3.3), вирішують питання про можливість або неможливість утворення сульфату. Утворення сульфату стає можливим, якщо тиск P_{SO_3} , у пічних газах більше або дорівнює тиску дисоціації сульфату, тобто сульфат утворюється, якщо $P_{\text{SO}_3} > P'_{\text{SO}_3}$. А якщо ні, то утворення сульфату неможливо, а сульфат, що вже утворився, повинен розкластися. Отже, змінюючи склад пічних газів, як це було показано вище, можна міняти і якісний склад недогарка, тобто співвідношення в ньому оксидних і сульфатних форм металів.

З діаграми (рис. 3.3) видно, що випал сульфідних матеріалів при низьких температурах сприяє утворенню сульфатів і внаслідок того, що тиск дисоціації при цих температурах нижче, тому і тиск P'_{SO_3} пічних газів вище.

Тому, якщо метою випалу є одержання сульфатів, то процес необхідно проводити при відносно низьких температурах. Наприклад, сульфатизуючий випал мідних матеріалів необхідно проводити при температурах не вище 700 °С. Важливо відзначити при цьо-

му, що випал при таких температурах приводить не тільки до одержання добре розчинних з'єднань міді (CuSO_4), але й до переходу піриту, велика кількість якого міститься в мідних концентратах, у нерозчинні форми (Fe_2O_3). Це дозволяє відокремити основну масу заліза на наступній стадії вилуговування.

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

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

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

Особливості дослідження кінетики гетерогенних реакцій, у тому числі реакцій взаємодії конденсованих фаз сульфідів з газоподібним киснем, полягають у необхідності розчленування процесу

на окремі стадії, кінетика яких і визначає сумарну швидкість реакції.

Для розглянутого процесу такими стадіями можуть бути:

1) перенос кисню з об'єму газової фази до поверхні реагування і газоподібних продуктів з поверхні в об'єм газу;

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

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

$$dQ = -D \cdot S \cdot dC \frac{d\tau}{dx}, \quad (3.24)$$

де D – коефіцієнт дифузії.

За рівнянням Нернста найбільший опір дифузійному переносу виявляє ламінарний шар газу, що перебуває в безпосередньому зіткненні із твердою поверхнею. Цей шар називається прикордонним (дифузійним). Масопередача в такому шарі здійснюється в результаті молекулярної дифузії, дуже повільної в порівнянні з конвекційною дифузиею, характерною для об'єму газу. У зв'язку із цим градієнт концентрації в першому наближенні можна представити у вигляді різниці концентрації реагуючого газу на внутрішній C_1 , і зовнішній C_2 поверхнях дифузійного шару, по відношенню до товщини шару. Тоді рівняння (3.24) можна представити у вигляді:

$$\frac{dQ}{d\tau} = -\frac{DS(C_2 - C_1)}{\beta}, \quad (3.25)$$

де β - товщина дифузійного шару;

S - поверхня реагування.

З рівняння випливає:

1) швидкість масообмінних процесів у дифузійній області залежить від товщини дифузійного шару. Величина останнього визначається гідродинамічними умовами, тобто відносними швидкостями обтікання твердих часток газовим потоком. Наприклад, для випадку натікання газового потоку на тве-

рду поверхню товщина дифузійного шару обернено пропорційна квадратному кореню швидкості цього потоку. Тому варіюючи гідродинамічні умови при організації випалювальних операцій у промисловості, можна підібрати такі, при яких швидкості, i , отже, продуктивність апаратів будуть максимальними. Причому, регулювання відносних швидкостей і вибір їх оптимальних значень можливий тільки в умовах псевдорідонного стану твердих часток, тобто при використанні печі киплячого шару. Можливості такого регулювання в печах інших типів, що працюють із нерухливими шарами, обмежені через дію, що екранує, часток, розташованих на поверхні шару;

2) швидкості масообмінних процесів залежать від значення коефіцієнта дифузії, який складним чином залежить від цілого ряду параметрів (загального тиску, парціального тисків складових газової фази, в'язкості, температури та ін.). Залежність цього параметра від температури формально описується рівнянням Арреніуса (3.6). Однак відповідно до того, що величина енергії активації таких процесів відносно мала і становить 4...8 кДж/моль, вплив температури на дифузійний процес у порівнянні з хімічними стадіями відносно невеликий;

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

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

$$\frac{dC}{dt} = k \left[\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \right] \cdot S \cdot P_{O_2}, \quad (3.26)$$

де S – поверхня твердої фази;

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

k – константа.

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

Необхідно також відзначити, що для екзотермічних реакцій, у тому числі і реакції окиснення сульфідів, температура в зоні реак-

ції, тобто на поверхні часток $T_{\text{ч}}$, може значно відрізнятися від температури в об'ємі газової фази $T_{\text{г}}$. Температуру поверхні часток для екзотермічних гетерогенних реакцій можна визначити, використовуючи критерій Семенова S_m за рівнянням

$$T_{\text{ч}} = \frac{T_{\text{к.р}}}{1+S \cdot m} + T_{\text{г}} + \frac{S \cdot m}{1+S \cdot m},$$

де $T_{\text{к.р}}$ – калориметрична температура реакції; $S_m = \beta/k$, (β – коефіцієнт масообміну; k – константа швидкості).

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

Ці висновки узгоджуються з даними експериментальних досліджень. Так, збільшення температури процесу, як це витікає з рис. 3.4, супроводжується ростом швидкостей окиснення всіх без винятку сульфідів.

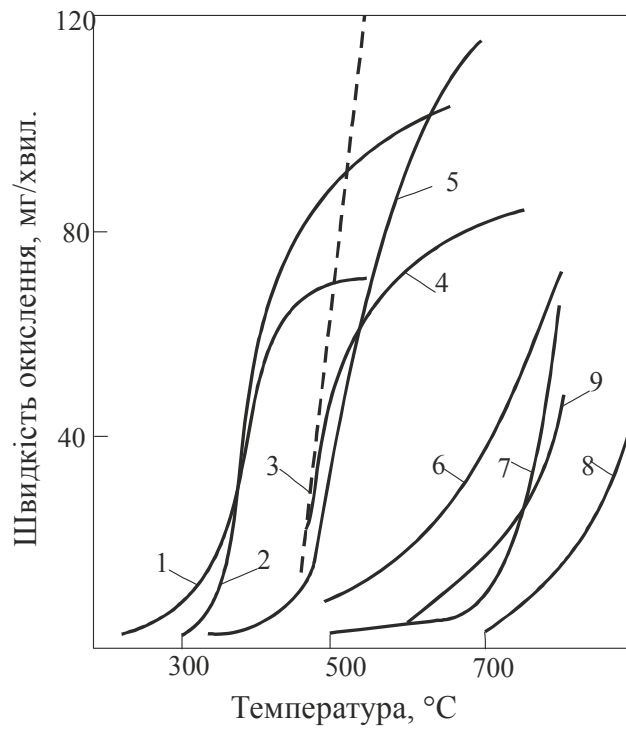
При цьому експериментально знайдено, що залежність швидкості окиснення сульфідів від парціального тиску кисню в газовій середовищі P_{O_2} можна виразити рівнянням:

$$V_{\text{FeS}_2} = 1170P_{\text{O}_2} ;$$

$$V_{\text{CuFeS}_2} = 860P_{\text{O}_2} ;$$

$$V_{\text{Cu}_2\text{S}} = 172P_{\text{O}_2} ;$$

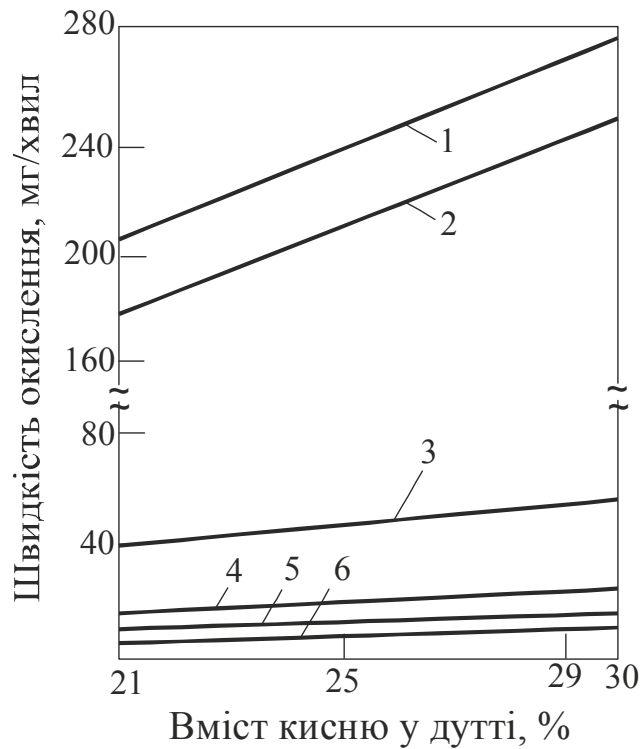
$$V_{\text{ZnS}} = 38P_{\text{O}_2} .$$



1 – ReS; 2 – MoS₂; 3 – FeS₂; 4 – In₂S₃; 5 – FeS; 6 – Cu₂S; 7 – ZnS; 8 – Ni₃S₂; 9 - CoS

Рисунок 3.4 – Залежність швидкості окислення сульфідів $v_{ок,S}$ у киплячому шарі від температури

Аналогічно на швидкість окиснення впливає підвищення концентрації кисню в газовій середовищі (рис. 3.5).



1 – FeS₂; 2 – CuFeS₂; 3 – Cu₂S; 4 – CoS; 5 – ZnS; 6 – Ni₃S₂

Рисунок 3.5 - Залежність швидкості окислення сульфідів у киплячому шарі при 700 °C від вмісту кисню C_{O_2} у дутті

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

$$V_{FeS_2} = 1170P_{O_2} ;$$

$$V_{CuFeS_2} = 860P_{O_2} ;$$

$$V_{Cu_2S} = 172P_{O_2} ;$$

$$V_{ZnS} = 38P_{O_2} .$$

Використання псевдорідинного шару для окиснення сульфідів, як правило, також супроводжується інтенсифікацією цих процесів у порівнянні із проведенням процесів у стаціонарному шарі. Так, швидкості окиснення сульфідів заліза і міді в псевдорідинному шарі збільшуються (наприклад, піриту, халькопіриту і напівсірчаної міді, відповідно, підвищуються в 2,2; 3,2 і 1,75 рази).

У ряді випадків при описі кінетики конкретних сульфідних систем необхідно враховувати структуру оболонок твердих продуктів реакції. Так, експериментальні дослідження окиснення молібдену вказують на істотне зменшення швидкостей цього процесу при температурах нижче 400 °С у порівнянні з більш високими температурами. Це пов'язане з тим, що при низьких температурах (рис. 3.6), на поверхні MoS_2 утворюється щільна оксидна плівка, яка відокремлює поверхню сульфідів від газового середовища.

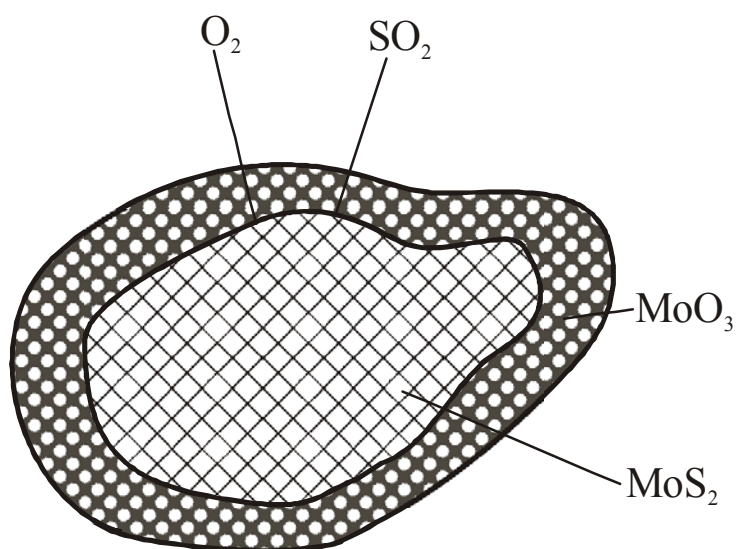


Рисунок 3.6 – Схема окислення часток молібденіту

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

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

Наприклад, освоєння випалу нікелевих фінштейнів у печах киплячого шару проходило з великими труднощами, пов'язаними зі спіканням і оплавленням матеріалу. Це обумовлене застосуванням при випалі високих температур (більш 900 °C), необхідних для ефективного добування сірки. Однак при цих температурах основна складова нікелевого фінштейну – сульфід нікелю переходить у розплавлений стан (температура плавлення Ni_3S_2 790 °C), у той час як продукт реакції – оксид нікелю перебуває у твердому стані (температура плавлення NiO більш 1660 °C). Поява в розглянутій системі трьох фаз суттєво ускладнює як ведення реального процесу, так і опис його кінетики.

Виходячи з основних уявлень про механізм процесу окиснення сульфїду нікелю можна вважати, що кінетика реакції визначається швидкістю хімічної реакції і дифузійним переносом кисню до поверхні крапель розплавленого сульфїду через пори закису, що утворюється в процесі окиснення.

Для одержання конкретного рівняння кінетики реакції перетворення сульфїду нікелю в NiO



можна використовувати наступну методику.

Визначення загальної реакційної поверхні.

Загальну поверхню всіх твердих часток, що перебувають у реакційній зоні, можна визначити за рівнянням

$$S^0 = N \cdot S = \frac{3G}{\rho_T \cdot R_e},$$

де N – число часток у реакційній зоні; S – ефективна поверхня однієї частки, см^2 ; G – маса часток у реакційній зоні, г ; ρ_T – щільність твердої фази, $\text{г}/\text{см}^3$; R_e – ефективний радіус часток, см .

Частка тієї поверхні, яку займає Ni_3S_2 , пропорційна початковій концентрації сірки C_S^0 (відношенню маси сірки до загальної маси часток у реакційній зоні). Ця частка, віднесена до одиниці маси, і представляє початкову реакційну поверхню

$$S_p^0 = \frac{3K'_n}{R_e \cdot \rho_T} \cdot C_S^0 = K_n \cdot C_S^0,$$

де K'_n – безрозмірний коефіцієнт пропорційності.

По мірі вигорання сірки реакційна поверхня буде зменшуватися, залишаючись пропорційній поточній концентрації сірки C_S :

$$S_p = K_n \cdot C_S. \quad (3.28)$$

$$\text{де } K_n = \frac{3}{\rho_T \cdot R_e} \cdot K'_n.$$

3.4 Приклад складання матеріального балансу за сіркою

Матеріальний баланс за сіркою, тобто зміна концентрації сірки в одиниці реагуючих часток за часом можна записати у вигляді:

$$\frac{dC_S}{d\tau} = -\Phi_S,$$

де Φ_S – потік окиснюваної сірки.

Потік окиснюваної сірки, згідно із загальним рівнянням кінетики хімічної реакції (3.28) можна записати у вигляді

$$\Phi_S = K_n \cdot C_S \cdot C_{O_2} \cdot k, \quad (3.29)$$

де k – константа швидкості; C_{O_2} – поточна концентрація кисню в газовому середовищі, $\text{г}/\text{см}^3$.

Використовуючи отримане рівняння для потоку матеріального балансу за сіркою будемо мати:

$$\frac{dC_S}{d\tau} = -K_n \cdot C_S \cdot C_{O_2} \cdot k. \quad (3.30)$$

3. Складання матеріального балансу за NiO, що утворюється в реакції.

Матеріальний баланс за NiO можна записати у вигляді:

$$\frac{dC_{NiO}}{d\tau} = \frac{a_3 \Phi_S}{a_2}, \quad (3.31)$$

де a_3, a_2 – стехіометричний коефіцієнт рівняння (3.30).

Наведене поточне значення маси дорівнює його концентрації:

$$G_{NiO} = C_{NiO} \cdot V_{NiO},$$

а її об'єм

$$V_{NiO} = \frac{C_{NiO}}{\rho_{NiO}},$$

де ρ_{NiO} – щільність оксиду нікелю, г/см³;

$$V_{NiO} = S_p^0 \cdot \delta,$$

де δ - товщина шару NiO, через пори якого здійснюється дифузія кисню з об'єму газової фази до поверхні реагування, см.

Тоді вираз для розрахунків товщини дифузійного шару буде мати вигляд:

$$\delta = \frac{C_{NiO}}{\rho_{NiO} \cdot S_p^0}. \quad (3.32)$$

3.5 Приклад складання матеріального балансу за киснем

Концентрації C_{O_2} на реакційній поверхні визначається умовами дифузії кисню через шар, що утворювався в процесі реакції закиси. Використовуючи рівняння (3.25) можна одержати для розрахунків дифузійного потоку кисню вираз у вигляді:

$$\Phi_{O_2} = \frac{S_p \cdot D_s (C_{O_2} - C_{O_2}^S)}{\delta}, \quad (3.33)$$

де Φ_{O_2} – наведений дифузійний потік, л/с; DS – ефективний коефіцієнт дифузії, $\text{см}^2/\text{с}$; C_{O_2} – концентрація кисню в об'ємі газової фази, $\text{г}/\text{см}^3$.

Прийmemo деякі допущення:

- 1) градієнт концентрації в напрямку радіуса часток однаковий для всього дифузійного шару;
- 2) обсяг газу в порах одиниці маси дифузійного шару постійний і виражається в сантиметрах кубічних на грам;
- 3) середня концентрація кисню в дифузійному шарі

$$C_{O_2}^d = \frac{1}{2}(C_{O_2} - C_{O_2}^s).$$

З урахуванням допущень матеріальний баланс дифузійного шару за киснем можна записати у вигляді

$$K_r \cdot \frac{d(C_{O_2}^d \cdot G_{NiO})}{d\tau} = \frac{S_p \cdot D_s (C_{O_2} - C_{O_2}^s) - a_1 \Phi_s}{\delta}, \quad (3.34)$$

де a_1 – стехіометричний коефіцієнт рівняння (3.30)

Тоді, використовуючи рівняння (3.28)-(3.308), одержимо остаточне рівняння матеріального балансу за киснем для реакції (3.27)

$$\begin{aligned} \frac{dC_{O_2}^s}{d\tau} = 2p \cdot \frac{K_n^2}{K_r} \cdot D_s \cdot \frac{C_s^0 \cdot C_s}{C_{NiO}^2} \cdot (C_{O_2} - C_{O_2}^s) - \\ - \frac{dC_{NiO}}{d\tau} \cdot \frac{C_{O_2} + C_{O_2}^s}{C_{NiO}} - 2 \frac{a_1}{K_r} \cdot K_n \cdot k \cdot \frac{C_{O_2}^s \cdot C_s}{C_{NiO}}. \end{aligned} \quad (3.35)$$

3.6 Математична модель процесу

Математична модель розглянутого процесу містить у собі рівняння матеріальних балансів основних складових реакції (3.30), тобто містить у собі рівняння (3.30), (3.31), (3.35) з початковими умовами при τ_0 :

$$C_s = C_s^0;$$

$$C_{NiO} = 0;$$

$$C_{O_2}^s = C_{O_2}.$$

Розв'язок цієї системи не може бути отриманий аналітично. Однак для уточнення кінетичних залежностей досить переконатися в тому, що урахування дифузійного кисню, який переноситься через шар твердого продукту реакції забезпечує адекватність моделюючого процесу реальним умовам. Із цією метою систему рівнянь можна спростити і привести до аналітично дозволеного виду.

Так як швидкість дифузійного переносу кисню в порівнянні зі швидкістю росту NiO велика, тому матеріальний баланс можна розглядати у квазістаціонарному наближенні, тобто, приймаючи рівність кисневих потоків, що вступають у хімічну реакцію й дифундує через шар окисла. Тоді, з урахуванням (3.29), (3.33), (3.35)

$$S_p \cdot D_s \cdot (C_{O_2} - C_{O_2}^S) = a_1 \cdot k \cdot S_p \cdot C_{O_2}^S.$$

Звідки

$$C_{O_2}^S = \frac{C_{O_2}}{1 + \frac{a_1 \cdot k \cdot \delta}{D_s}}. \quad (3.36)$$

З обліком (3.28) і (3.32) математичну модель приводять до виду:

$$C_{O_2}^S = \frac{C_{O_2}}{1 + \frac{a_1}{\rho_{NiO}} \cdot \frac{k}{R_{II} \cdot D_s} \cdot \frac{C_{NiO}^*}{C_S^0}}. \quad (3.37)$$

Початкові умови при цьому зберігаються.

Виведення рівняння кінетики процесу окиснення сульфиду нікелю. Отриману систему рівнянь математичної моделі (3.37) неважко звести до однієї за рахунок вводу нової змінної – ступеня десульфурізації

$$\alpha = \frac{C_S^0 - C_S}{C_S^0}.$$

Виразивши через α і стехіометричні коефіцієнти невідомі системи (3.37), неважко одержати рівняння з розділяючими перемінними

$$\frac{1}{1-\alpha} \frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{K_n \cdot k \cdot C_{O_2}}{1 + \frac{a_1 \cdot a_3}{\rho} \cdot \frac{K}{K_n \cdot D_s} \cdot \alpha}. \quad (3.38)$$

Вирішуючи отримане рівняння щодо ступеня десульфуризації, знайдемо кінетичне рівняння випалу

$$\alpha = 1 - \exp(M \cdot \alpha - k' \cdot \tau), \quad (3.39)$$

де

$$M = \frac{1}{1 + \frac{\rho \cdot k_n \cdot D_s}{a_1 \cdot a_3 \cdot k}}; \quad k' = \frac{K_n^2 \cdot k \cdot C_{O_2} \cdot \rho \cdot D_s}{1 + a_1 \cdot a_2 \cdot k}.$$

Після логарифмування рівняння (3.39), одержимо:

$$k' \cdot \tau = M \cdot \alpha - \ln(1 - \alpha).$$

Враховуючи, що $k' \tau \geq 0$,

$$f(\alpha) = M \cdot \alpha - \ln(1 - \alpha) \geq 0, \quad (3.40)$$

для всієї області існування

$$0 \leq \alpha \leq 1.$$

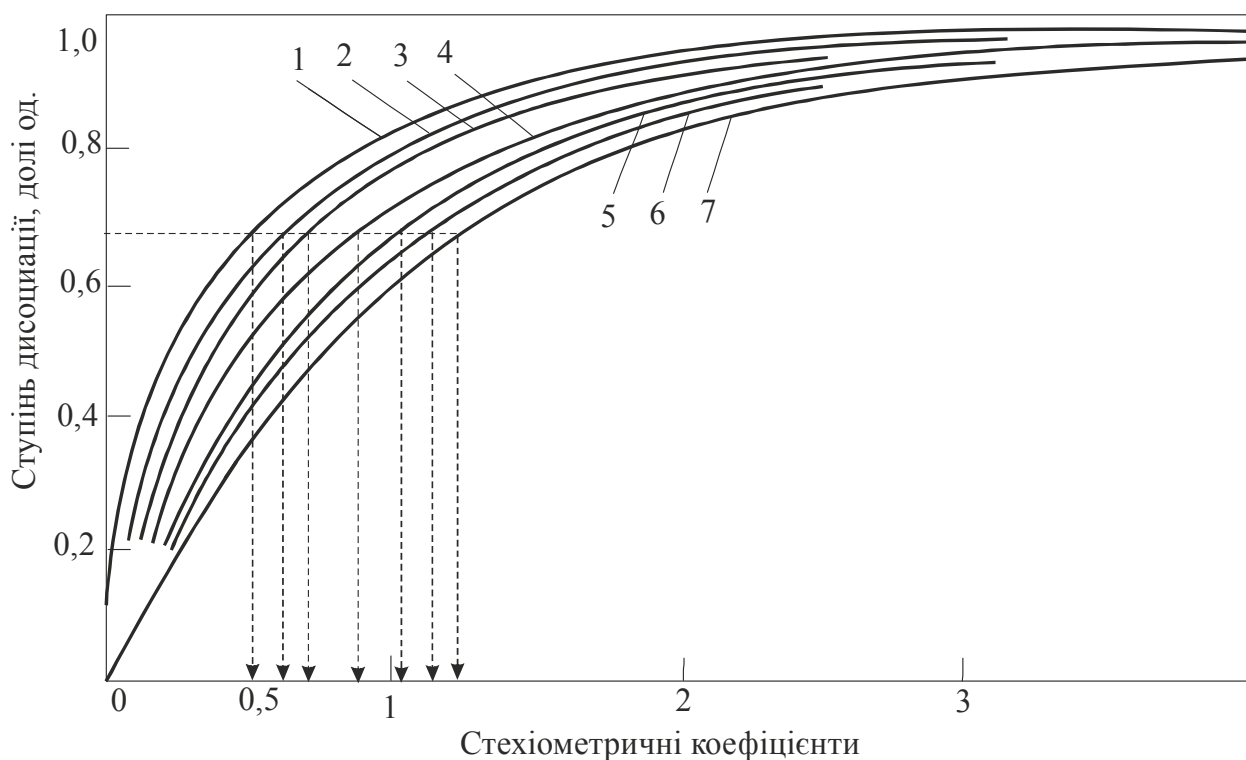
Нерівність (3.40) еквівалентно нерівності $df/d\alpha \geq 0$, звідки випливає, що область існування M

$$0 \leq M \leq 1. \quad (3.41)$$

Таким чином, кінетичні криві процесу окислювального випалу можна апроксимувати кривими, які описувалися рівнянням (3.38), у котрому параметр M залежно від умов випалу (температури, розміру часток і інших факторів, що впливають на коефіцієнт дифузії, константи швидкості й коефіцієнт реакційної поверхні) може змінюватися в діапазоні, обумовленому нерівністю (3.41). При цьому випадок $M=0$ відповідає умовам протікання реакції, при яких відсутнє дифузійне гальмування. Тоді рівняння (3.32) зводиться до звичайного рівняння Колмогорова-Єрофєєва. Чим ближче M до одиниці, тим дужче виражається ефект дифузійного гальмування.

Ідентифікація отриманої моделі полягає в знаходженні значенні M и k , відповідних до умов проведення експерименту. Для

зручності ідентифікації на (рис. 3.7) наведено сукупність кривих (3.38) у координатах α -k.



1 – 1,0; 2 – 0,93; 3 – 0,7; 4 – 0,46; 5 – 0,23; 6 – 0,12; 7 - 0

Рисунок 3.7 – Сімейство кінетичних кривих (значення М)

Цей рисунок можна використовувати в якості номограми, за допомогою якої значення М і k для експериментальних кривих знаходять методом подоби. Процедура ідентифікації зводиться до наступного. Одну із точок експериментальної кривої сполучають із точками всіх кривих, що відповідають тому ж ступені десульфуризації, що й експериментальна. Приймаючи рівними абсциси зазначених точок, визначають для кожної кривої значення k', відображають усі криві на площині α -k і порівнюють їх з експериментальними кривими.

Параметри М и k кривої, що забезпечує краще наближення до експериментальної, приймають за шукані значення цих величин.

Якщо помилка апроксимації перевищує припустиму, то процедуру повторюють, сполучаючи інші точки експериментальної кривої. Результати ідентифікації для випадку при 900 °С показують, що найкращий збіг експериментальних кривих і розрахункових даних виходить при М=0,7 і k=0,07, тобто вказують на необхідність

при опису кінетики окиснення сульфїду нікелю враховувати дифузїю кисню через шар закису, що утворюється на поверхні розплавлених часток сульфїду.

3.7 Окислювальний випал сульфїдних мїдних, цинкових, молїбденових, нікелевих концентратів

Технологїчна схема окислювального випалу сульфїдних концентратів мїстить у собі наступнї передїли: пїдготовку матерїалу до випалу, випал і пиловловлення. Пїдготовка сульфїдних матерїалів до окислювального випалу. Багато вїтчизняних заводів, як правило, переробляють концентрати не однїєї, а декїлькох збагачувальних фабрик. Такї концентрати часто значно вїдрїзняються один вїд одного, як по хїмїчному, так і по гранулометричному складу. Тому концентрати рїзних родовищ перед випалом усереднюють. На цинкових заводах усереднення здїйснюють пошаровою шихтовкою рїзних концентратів і оборотних матерїалів на бетонованих майданчиках і наступним перемїшуванням їх за допомогою грейферних кранів. При складаннї шихти, тобто визначення спїввїдношення в нїй концентратів, беруть до уваги вміст у кожному з них основних (Zn, S) і супутнїх (Cd, Au, Ag, рїдкі метали) компонентів, наявнїсть у них компонентів порожньої породи (оксидів Fe, Si, ДО и ін.), а також вартїсть концентратів і їх гранулометричний склад. У рядї випадків у схему пїдготовки цинкових концентратів включають магнїтну сепарацію для видалення з них рїзних металевих предметів.

При великій вологостї концентратів їх пїдсушують у обертових барабанних печах з форсунковим або топковим опаленням до залишкової вологостї 6...8 %. Для руйнування грудок використовують дисковї дробарки. У промислових умовах випал молїбденових концентратів, так само як нікелевих концентратів пїсля роздїлової флотації, проводять у гранульованому й порошкоподїбному станах. Грануляцію звичайно виконують у чашевих грануляторах. У якостї сполучного використовують бентонїт. До складу шихти для грануляції входить 4...6 % бентонїту, 12...15 % води, концентрат і оборотний пил. Гранули задовільної якостї виходять при дотриманнї оптимального состава шихти, який для концентратів рїзних родовищ рїзний, гарного перемїшування компонентів, розти-

рання суміші в бігунах і розпушення матеріалів перед грануляцією. Для випалу звичайно застосовують сирі гранули розміром від 0,2 до 2 мм.

Випал мідних концентратів відрізняється від випалу інших матеріалів тим, що в шихту додають флюси (кварцову руду, вапняк) у кількостях, необхідних для одержання шлаків заданого складу при наступній плавці недогарка на штейн. Так, на Середньо-уральському мідноплавильному заводі до складу шихти для випалу поряд з різними мідними й мідно-цинковими концентратами, вводять до 25 % кварцу й 5 % вапняку. Кварц і вапняк попередньо дроблять і подрібнюють. Для кращого усереднення компонентів шихти пульпу концентратів і флюсів змішують у необхідних пропорціях і спільно фільтрують. Відфільтрований продукт складують у штабелі в шихтарнику, звідки рудоусереднюючою машиною і системою транспортерів подають у відділення підсушування. Шихту сушать у сушильних барабанах діаметром 2,2 і довжиною 15 м. При сушці вміст вологи в шихті знижується з 12...15 до 5...6 %. Підсушена шихта надходить у прийомні бункери печей КШ.

Окислювальний випал сульфідних матеріалів у печах КШ. Підготовлений сульфідний матеріал обпікається в печах киплячого шару. Основні параметри печей і техніко-економічні показники їх роботи на заводах, що переробляють сульфідні мідні, цинкові, молібденові й нікелеві концентрати, представлені в табл. 3.2.

Таблиця 3.2 – Основні параметри печей випалу концентратів у печах киплячого шару

Параметри	Cu	Zn	Mo	Ni
Площа, м ² :				
поду загальна	10,6...29,0	34...90	4...10	10...23,8
форкамери	3...3,9	–	–	–
Діаметр печі, м	4,0...4,6	6,3...11,3	2,1...2,5	3,7...5,5
Висота печі, м	7...11	9...17	7...10	5,0...10,5
Висота киплячого шару, м	1,5...1,7	1,0...2,0	1,0...1,5	донне розвантаження
Температура випалу, °З	850...920	930...1030	550...575	970...1120
Тиск повітря, кПа	14,7...19,6	14,7...15,7	–	24,5...51,9
Питома продуктивність, т/(м ² ·доб)	55...60	4,8...8,3	1,2...1,3	5,5...11,0
Пиловиніс від завантаження, %	25...90	30...35	30...45	18...35
Зміст, %:				
сірки в шихті	26...32	–	27...30	18...35
сірки в недогарку	2,5...15,0	0,24...0,62	0,6...0,8	0,1...0,6
SO ₂ у газах	6...11	7...8	4...6	5,5...10,5
Десульфуризація, %	50...55	92...93	95...98	52...98

З табл. 3.2 випливає, що при переробці різних концентратів, як розміри печей, так і техніко-економічні показники їх роботи змінюються в широких межах. Так, випалювальний цех одного з вітчизняних мідноплавильних заводів обладнаний печами круглого перетину із зовнішнім діаметром 5,57 м і висотою робочого простору 9 м. Площа поду печі спільно із площею форкамери становить 16,5 м². Висота зливального порога 1,5 м. Живий перетин сопів у робочій камері становить 0,7 % поду, в (форкамері – 0,9 %).

Повітря надходить від повітродувок типу 700-21-1 продуктивністю 24000...26000 м³/год при напорі 21,5 кН/м². Потік повітря перед піччю розділяється на два, один надходить у форкамеру, інший в основну частину печі. На стороні печі, протилежній форкамері, на висоті 1,5 м від поду розташований отвір розміром 1500×1500 мм для вивантаження недогарка в спеціальний бункер. Суміш недогарка і уловленого пилу надходить на плавку у відбивну піч. Випал у таких печах шихти, яка містить, %: 9...14 Cu; 4,5 Zn; 22...25 Fe; 26...28 S₂; 2...3 CaO; 20...25 SiO₂, дозволив при температурі в шарі 870...890 °С и пиловиносі з печі 83...84 % завантаження знизити сумарний вміст сірки в недогарку до 13...15 % сірчистого ангідриду. Питома продуктивність таких печей по сухій шихті становить 55...57 т/(м²·доб).

У цей час на всіх вітчизняних нікелевих заводах окислювальний випал нікелевих концентратів розділової флотації фінштейну і першу стадію випалу нікелевих фінштейнів проводять у печах КШ із донним розвантаженням недогарка. Так, на міднонікелевих заводах Заполяр'я для випалу нікелевих концентратів які містять, %: 67...69 Ni; 3...4 Cu; 1...1,3 Z; 3...3,5 Fe; 22...24 S₂ і 7...11 вологи, застосовують печі, у яких площа поду становить 19...19,5 м² і висота 9...9,5 м.

На одному із заводів випал ведуть при 1050...1100 °С, швидкості повітря в шарі, рівної 0,08...0,1 м/с і висоті киплячого шару 1,2...1,5 м. При цих режимах одержують недогарок, що містить 0,3...0,6 % S і пил зі вмістом у ній сірки близько 3 %. Вихід пилу становить 30 % маси шихти. Питома продуктивність печей 5,5...6 т/(м²·доб).

На іншому заводі підвищення температури шару до 1150 °С та його висоти до 2...2,5 м дозволило в тих же печах знизити пиловиніс до 18...22 % маси шихти, підвищити питому продуктивність до 9...11 т/(м²·доб) за концентратом і концентрацією сірчистого ангідриду в газах, що відходять, – до 8...11 %. Зміст сірки в недогарку при цьому не перевищував 0,1 %.

Для першої стадії окислювального випалу нікелевих фاینштейнів на вітчизняних заводах використовують печі із площею поду 7,2...7,9 м² і висотою 9...10,5 м. На одному з Уральських нікелевих заводів у таких печах обпікається фاینштейн, подрібнений до розміру 1 мм, у суміші з оборотним пилом, кількість якого приймають рівним 20...25 % маси завантаження. Випал проводять при 900...950 °С, при висоті киплячого шару 1,5 м. У результаті одержують недогарок, що містить 1...3 % S при продуктивності печі 5...6,5 т/(м²·доб).

На іншому заводі за рахунок більш тонкого розмелу фاینштейна до класу 0,4 мм, більш високої температури (960...1010 °С) і більшій висоті киплячого шару (3...3,5 м) збільшили продуктивність печей по фاینштейну до 9...10 т/(м²·доб) при інших рівних показниках процесу і якості недогарка за сіркою. Отриманий у результаті випалу на першій стадії недогарок на вітчизняних заводах звичайно після операції знеміднення направляють на другу стадію окисного випалу. Друга стадія випалу проводиться в трубчастих обертових печах при температурах до 1250 °С. У результаті одержують недогарки, що містять не більш 0,02 % S.

Системи пиловловлення печей КШ. Для грубого очищення газів, що відходять, від пилу майже на всіх заводах застосовують циклони, які в один щабель дозволяють знизити запиленість газів, що відходять, з 140...160 до 3...8 г/м³. Пил із циклонів вивантажують за допомогою герметизуючих пристроїв. Прикладом такого пристрою може служити широко розповсюджений у промисловості короткий шнек (4...6 витків) із затвором з пилу, що вивантажується. Після циклонів димососами різних типів, гази, що відходять через колектор брудного газу направляють на тонке очищення від пилу. Тонке очищення газів від пилу здійснюють у сухих електрофільт-

рах. Запиленість газів після електрофільтрів звичайно не перевищує $0,1 \dots 0,2 \text{ г/м}^3$. Очищений газ, як правило, використовують для виробництва сірчаної кислоти. Основні напрямки по вдосконалюванню окиснюваного випалу в печах КШ. Найбільш перспективними напрямками подальшого вдосконалювання процесу випалу сульфідних матеріалів у киплячому шарі можна вважати наступні.

1. Оптимізація аеродинаміки псевдорозрідження за рахунок збільшення висоти киплячого шару. Підвищення рівня киплячого шару¹ до $1,5 \dots 2,0 \text{ м}$ сприяє поліпшенню якості недогарка внаслідок кращого масообміну в щільному, рівномірно псевдорозріженому шарі і збільшенню часу контакту твердих часток зі свіжими порціями кисню, котрі подають через розподільні ґрати. Як показують експерименти, у печах КШ із невисоким шаром час такого контакту не перевищував $1,5 \dots 2$ год. При збільшенні товщини шару і розмірів печі час перебування матеріалу в шарі досягає 5 годин. Тому, незважаючи на порівняльну низьку швидкість дифузійних процесів подачі кисню усередину частки концентрату і зворотного руху газоподібних продуктів окиснення, недогарки в таких печах рідко містять більш $0,2 \dots 0,3 \%$ сульфідної сірки. Слід також зазначити можливість створення пристроїв по зміні висоти киплячого шару. Регулюючи висоту киплячого шару залежно від фізико-хімічних властивостей сировини, що переробляється, можна підібрати такі умови, при яких недогарок буде мати задану якість. Крім того, регулюючи висоту киплячого шару і, отже, його об'єм можна нівелювати мінливу пористість шару, тобто запобігати перерозподілу повітря по площі поду, утворінню поршневого проскакування і пов'язаних із цим явищами підвищеного пиловиносу і залягання матеріалу на подині печі.

2. Зниження пиловиносу створенням найбільш раціональної форми апарата. При аналізі конструктивних особливостей печей КШ звертає на себе увагу тенденція росту на нових печах КШ відношення надшарового об'єму V до площі поду S . Вплив V/S на пиловиніс і якість недогарка значний. Так, збільшення цього відношення на печах одного з вітчизняних цинкових заводів з $2,57$ до $8,6$

¹ В цинкової промисловості рівень шару дорівнює $1,0 \dots 1,2 \text{ м}$

дозволило знизити зміст сульфідної сірки в пилах і підвищити розчинність цинку в них з 76,0 до 89,4 %. При реконструкції печі цинкоелектролітного заводу в Кирджалі (НРБ) збільшення висоти печі з 7,74 до 11,8 м дозволило збільшити і відношення V/S з 7,8 до 13,54, внаслідок чого пиловиніс знизився з 50,1 до 31,6 %.

У цей час при будівництві нових пече КШ спостерігається тенденція до збільшення відношення V/S до 22...25 за рахунок як висоти печей, так і будівництва печей з розширеною догори реакційною камерою.

3. Інтенсифікація процесів застосуванням киснево-повітряної сировини і підвищених температур.

Випал цинкових концентратів на повітряно-кисневому дутті в промисловому масштабі був уперше розроблений і впроваджений на одному з вітчизняних заводів. У табл. 3.3 представлені показники роботи печей на повітряно-кисневім дутті. Із цих даних випливає, що при збільшенні на 60...70 % питомій продуктивності зміст кислоторозчинного цинку в суміші недогарка з пилом збільшилося.

Таблиця 3.3 – Показники роботи печі киплячого шару на повітряно-кисневому дутті

Вміст O ₂ у дутті, %	Питома продуктивність, т/(м ² ·доб)	Вміст цинку в недогарку, %		Вміст SO ₂ в газах, що відходять, %
		загального	кислоторозчинного від загального	
21,0	5,2	60,1	93,0	8,5
24,5	8,20	64,3	94,0	12,8
27,0	8,45	61,4	94,0	14,0
28,0	8,44	60,6	94,6	14,0
29,0	8,40	61,2	95,2	13,6
35,0	8,35	61,6	95,7	13,0

Однак вміст кисню в дутті на цьому заводі не повинне перевищувати 29...30 %, тому що розчинність цинку і питома продуктивність при подальшому збільшенні його концентрації зростають незначно. Крім того, при вмісті в дутті понад 30 % O₂ важко усунути зростаючий надлишок тепла в шарі за допомогою трубчастих кесонів, застосованих на печах.

Істотний інтерес для інтенсифікації випалу представляє підвищення температури в киплячому шарі. Так, дослідження з випалу

цинкових концентратів (49...50 % Zn, 30...32 % S₂, 4...6 % Fe і 3...4 % SiO₂) при 1090...1120 °С і питомій продуктивності 9,5...12 т/(м²·доб) показали, що пиловиніс зменшується до 25 %, зміст кислоторозчинного цинку в недогарку підвищується до 95...96 %. Порівняльні досвіди, проведені при тих же режимах, але при температурі випалу 950 °С, дали наступні результати: питома продуктивність 5,37 т/(м²·доб); пиловиніс 42,4 %; зміст у недогарку цинку в кислоторозчинній формі 91,7 %.

4. При розробці локальних систем автоматичного керування в печах КШ основними регульованими параметрами є температура в шарі і концентрація продуктів реакції в недогарку газах, що відходять. У деяких процесах, наприклад, заходів при випалі мідноцинкових концентратів і нікелевих фاینштейнів, крім того, вирішуються завдання по підтримці заданої маси ванни, розмірів часток і якості псевдорозрідження.

Керування витратою повітря, що подають в піч, в основному, залежить від створення оптимальної гідродинаміки киплячого шару. Витрата повітря вибирається відповідно до гранулометричного складу недогарка. При однаковому гранулометричному складі, що характерно для роботи більшості промислових печей, витрата повітря підтримується постійною. Витрата повітря змінюється тільки у випадках, коли змінюється навантаження вихідного матеріалу на піч відповідно до загальнозаводських оперативних планів. Досвід довшої експлуатації промислових печей підтвердив правильність такого принципу.

Оперативне керування температурою екзотермічних процесів, у тому числі процесами окиснення сульфідних концентратів, у печах КШ можна здійснювати зміною як витратою завантажуючого матеріалу (на приливі тепла), так і навантаження теплозаборних пристроїв (на стороні стоку тепла). Однак аналіз роботи різних систем виводу тепла з об'єму киплячого шару показав, що для високотемпературних процесів ($t > 600$ °С), якщо не використовувати схеми з рециркуляцією газів і твердого, можна досягти діапазону регулювання відібрання тепла, рівного 20 %. Це значить, що стаціонарне відхилення теплового режиму не буде перевершувати 10 %, що

недостатньо для нормальної роботи систем автоматичного керування в промислових умовах. Тому для більшості екзотермічних процесів у цей час прийняті схеми автоматизації з регулюванням температури в киплячому шарі по зміні витрати завантажуючого матеріалу. Структурна схема автоматизації екзотермічних процесів по каналу температура витрата вихідної сировини представлена на мал. 36. Таку систему широко використовують при випалі сульфідних матеріалів у печах КШ, у тому числі при випалі сульфідних цинкових концентратів. Експериментальне дослідження такої схеми керування на одній промисловій вітчизняній печі показало наступне.

1. При випалі цинкових концентратів відбувається істотний розподіл параметрів по довжині киплячого шару. Тому вибір точки з метою установки термопар виміру температури киплячого шару має велике значення. Експериментально було встановлено, що підбір інформації про температуру киплячого шару найбільше доцільно вести із точки, що відстоїть на 25...30 % по довжині, вважаючи від точки вивантаження недогарка. Вимір температури в киплячому шарі звичайно проводять хромель-алюмелевими термопарами, установленими на висоті 500 мм від рівня поду.

2. Для регулювання витрат, завантажуючого концентрату раціонально використовувати трапецеїдальні бункера зі стрічковими живильниками оснащеними регулюючими шиберами.

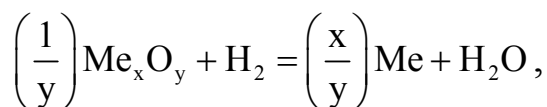
3. Для поліпшення якості регулювання процес випалу необхідно проводити при температурі до 970...980 °С и використовувати Пд-регулятори замість Пі-регуляторів, що застосовувалися раніше, при 930...940 °С. Результати випробування нових режимів і систем показали що при 20 %-их оббурюваннях Пд-Регулятор забезпечує динамічну помилку не більш ± 10 % і статичну до ± 5 %. Це дозволяє надійно вести процес випалу, не побоюючись потрапити в область автоколивань (1020...1050 °С), у якій процес важко регулювати. У цій області можливі тривалі перегріву шихти в шарі, супроводжувані спіканням часток і аварійними зупинками печі.

4. У результаті автоматизації печей КШ підвищуються техніко-економічні показники процесу і удвічі зростає продуктивність праці.

3.8 Відновний випал у металургії кольорових металів

Відновний випал у металургії кольорових металів використовують для одержання металів (W, Mo, Re, Ge та ін.) з оксидів, а також для перетворення вихідної сировини в матеріали, зручні для наступних металургійних процесів. Відновниками при відновному

випалі служать водень, угарний газ, сірка та ін. Процес відновлення оксидів металів воднем можна описати реакцією:



якій відповідає константа рівноваги

$$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = \frac{\%H_2O}{\%H_2}.$$

де %H₂O і %H₂ – відсотки (об'ємні) водяної пари і водню в рівноважній газовій фазі, відповідно.

Аналіз даних, представлених у табл. 3.4, вказує на складний характер взаємодії оксидів металів з воднем. Ця складність обумовлена, з одного боку, утворенням при відновленні ряду проміжних з'єднань і, з іншої, відмінністю термодинамічних характеристик цих з'єднань.

Таблиця 3.4 – Термодинамічні характеристики реакцій відновлення оксидів металів воднем

Реакція	Температура, °С	$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$	H_{298}^0 , кДж/моль
WO ₃ +0,1H ₂ =WO _{2,9} +0,1H ₂ O	630	2,5	
	750	8,1	167
	630	1,3	
WO _{2,9} +0,18H ₂ =WO _{2,72} +0,18H ₂ O	750	4,9	69,5
WO _{2,72} +0,72H ₂ =WO ₂ +0,72H ₂ O	630	0,8	21,5
WO ₂ +2H ₂ =W+2H ₂ O	750	1,0	
	630	0,21	
	750	0,43	38,4
MoO ₃ +H ₂ =MoO ₂ +H ₂ O	400	5,0·10 ⁷	
	600	1,7·10 ⁶	-84,0
	645	0,234	
	927	0,550	105,3
MoO ₂ +2H ₂ =Mo+2H ₂ O	25	1·10 ¹⁰ ^{·8}	
GeO ₂ +2H ₂ =Ge+2H ₂ O	600	1·10 ¹ ^{·1}	-62,0

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

умовах, близьких до рівноважних, невисокі, тому у виробничих умовах прагнуть забезпечити надлишок водню в парогазовій фазі. Із цією метою водень спочатку очищають від домішок кисню і води, організують протитечію твердої і газової фаз, і пропускають водень через піч зі значно більшими швидкостями, чим потрібно по розрахунках для відновлення потрапляючих у піч оксидів вольфраму.

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

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

Зіставлення даних для реакцій відновлення оксидів вольфраму і молібдену (див. табл. 9) показує, що MoO_3 можна відновлювати до MoO_2 при більш низьких температурах і більшій вологості водню в порівнянні з переходом WO_3 в WO_2 , у той час як для перетворення MoO_2 у металевий молібден потрібні більш високі температури й більш сухий водень, чим для відновлення WO_2 . Тому першу стадію відновлення MoO_3 до MoO_2 у виробничих умовах здійснюють при поступовому підвищенні температури від 454 до 600 °С. Слід ураховувати, що при швидкому просуванні вихідного матеріалу з низькотемпературних зон у високотемпературні можливий перегрів

матеріалу теплом, яке виділяється в процесі реакції відновлення. У результаті перегріву у вихідному матеріалі можливо утворення евтектик MoO_3 із проміжними оксидами, температура плавлення яких відносно невелика (550...600 °С). Тому при відновленні можливе оплавлення часток оксидів, яке супроводжується різким зменшенням швидкостей реакцій. Крім того, у силу високої летючості MoO_3 , при температурах вище 600 °С, внаслідок перегріву спостерігаються втрати молибдену з парогазовою фазою. Тому на практиці процес відновлення MoO_3 до MoO_2 прагнуть провести так, щоб основна кількість MoO_3 перетворювалося в MoO_2 у зонах з температурою не вище 550 °С.

Другу стадію відновлення проводять при поступовому підвищенні температури від 600 до 950 °С.

Так само, як оксиди вольфраму і молибдену, діоксид германія відновлюється поетапно з утворенням на проміжному етапі відносно летучого при температурі більш 700 °С монооксиду германія (при 1000 °С $P_{\text{GeO}} = 101,35$ кПа). Тому процес відновлення германія проводять у дві стадії: на першій стадії підтримують температуру 675...700 °С; на другій при 1050...1150 °С отриманий порошок германія розплавляють, утворений злиток направлено кристалізують у міру виходу його із другої зони.

У виробничій практиці оксиди вольфраму, молибдену і германія відновлюють у трубчастих, муфельних або барабанних обертових печах.

Трубчасті печі складаються з кожуха, футерованого вогнетривкою цеглою. У середині змонтовані труби: одна, якщо піч використовують для відновлення двооксиду германія або 9...12 труб із хромонікелевої сталі, діаметром 60...75 мм і довжиною 5...7 м. У середині цих труб за допомогою механічного штовхача з регульованою швидкістю переміщаються уздовж печі контейнери (човники) з вихідними оксидами.

Печі мають від трьох до п'яти температурних зон, нагрівання в яких здійснюється за допомогою окремих ніхромових нагрівачів. Для дотримання температурного режиму печі оснащені приладами контролю і автоматичного регулювання температури по зонах.

До розвантажувального кінця печі примикає горизонтальний холодильник для охолодження відновного продукту.

Водень подається з боку розвантажувального кінця назустріч руху човників. Звичайно для відновлення застосовують електролітичний водень після його попереднього очищення від кисню і пар води. Оскільки ступінь використання водню в процесі не перевищує 20 %, то зволожений водень, який виходить з печі повторно використовують після очищення його від пару води в регенераційній установці.

При відновленні окислів молібдену і вольфраму використовують і муфельні печі. На відміну від трубчастих печей усередині кожуха муфельної печі монтують не труби, а чотири прямокутні муфелі, у кожному з яких переміщаються триярусні човники. Таке розташування поліпшує умови дифузії водню в кожному шарі порошку і поліпшує видалення з нього пару води.

Крім описаних вище печей, у виробництві молібдену і вольфраму на першій стадії більшість заводів застосовують барабанні обертові електропечі безперервної дії. Вони являють собою сталеву трубу довжиною 4 м і діаметром 400 мм. Така труба, встановлена на опорних роликах, які приводяться в обертання спеціальним пристроєм, встановлюється у нагрівальну камеру із чотирма температурними зонами. Для поліпшення контакту газової і порошкоподібної твердої фаз усередині обертової труби розміщені кільцеві діафрагми і поздовжні ребра. Діафрагми призначені для попередження ковзання матеріалу уздовж труби, що збільшує час перебування матеріалу в реакційній зоні. Поздовжні ребра сприяють поліпшенню контакту твердого матеріалу з воднем. Завантаження і вивантаження в цих печах здійснюється за допомогою шнекових пристроїв.

У виробничих умовах першу стадію відновлення оксидів вольфраму і молібдену здійснюють у трубчастих, муфельних або обертових барабанних печах, другу тільки в багатотрубних. Зазвичай продуктивність печі на першій і другій стадіях визначається інтервалами відповідно 10...16 і 5...6 кг/ч. Швидкість переміщення човників у трубчастих і муфельних печах 100...200 см/год, витрата водню на першій й другій стадіях на одну трубу становить відповідно 0,5...0,8 і 2...3 м³/год. Температура по зонах на першій стадії від-

новлення залежить від заданого розміру кінцевого продукту процесу. Для одержання порошків металевого вольфраму температура по зонах для дрібних і великих порошків змінюється в інтервалах 620...670 і 720...750 °С.

На першій стадії відновлення оксидів молібдену температура у зонах змінюється в межах 450...650 °С.

На другій стадії при відновленні WO_2 в зонах дрібнозернистих і грубозернистих порошків температура змінюється відповідно в інтервалах 720...800 і 800...900 °С. При відновленні діоксиду молібдену зміна температури відбувається в межах 650...950 °С. У деяких випадках при відновленні молібдену в технологічну схему включають третю стадію, яку проводять при 1100 °С. У результаті відновлення одержують порошки вольфраму і молібдену, середні розміри яких відповідно змінюються в межах 3...5 і 0,2...2 мкм. Зміст кисню в порошках не перевищує 0,05...0,3 %.

Відновлення діоксиду германію проводять у двотонних трубчастих печах, через які пропускається очищений водень. Контейнери з особливо чистого графіту переміщуються зі швидкістю 60 см/хв через першу і другу температурні зони (температура в них відповідно 675...700 і 1050...1150 °С). У першій зоні утворюється порошок германію, який розплавляється в другій зоні. Злиток у міру виходу його в холодильник направлено кристалізується. Корольок германію піддають аналізу на вміст у ньому домішок. Частини злитка й цілі злитки з питомим опором нижче 10 Ом/см направляють на повторне хімічне очищення. Германій з питомим опором більше 10 Ом/см надходить у цикл зонного очищення.

3.9 Теоретичні основи хлоруючого і фторуючого випалу

Під терміном випал, що хлорує (хлорування) або фторує (фторування), мають на увазі процеси, у яких хлор або фтор у зв'язаному або вільному вигляді взаємодіє з оксидами елементів або іншими їхніми сполуками, утворюючи при цьому різні галогеніди. Перевага цих процесів перед іншими металургійними способами переробки сировини полягає в тому, що галогеніди, що утворюються при цьому, характеризуються температурами кипіння (табл. 3.5),

значно більш низькими, чим для вихідних матеріалів. Ці важливі властивості галогенідів дозволяють при переробці багатоконпонентної сировини виділяти з нього корисні елементи при відносно низьких температурах з використанням простих і ефективних технологічних прийомів. Простота і ефективність прийомів розділення галогенідів, а також можливість одержання з них металів високої якості, послужили підставою для широкого використання таких випадів у виробництві цілого ряду кольорових металів.

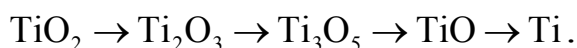
Таблиця 3.5 – Температури кипіння деяких галогенідних металів

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

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

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

Дійсно, відновлення діоксида титану йде багатостадійно:



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

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

Дорівнюючи отримане значення до логарифма пружності дисоціації CaO, рівному

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

і, вирішуючи отримані рівняння відносно TiO, знайдемо: $[\text{TiO}] = 0,0035$, що відповідає вмісту кисню у відновленому металі 0,12 % (за вагою).

Досліди з відновлення TiO₂ металевим кальцієм дозволили одержати метал, що містить 0,1...0,3 % O₂.

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

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

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

Титанові шлаки відновної плавки, які використовують у промисловості для хлорування, складаються, в основному, з оксидів титану (82...87,5 %) і оксидів інших елементів (Fe₂O₃, FeO, CaO, MnO, MgO, Cr₂O₃, Al₂O₃ та ін.). Основний компонент титанових шлаків реагує із хлором за рівнянням



Зміна енергії Гиббса цієї реакції при 1000 K складає $\Delta G_{1000} = 127,2$ кДж/моль, а зміна ентальпії 191,5 кДж/моль. Константа рівноваги при 1000 K рівна

$$k_1 = 2,24 \cdot 10^{-7} = \frac{P_{\text{TiCl}_4} \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{Cl}_2}^2}.$$

Відповідно до цієї реакції $P_{\text{TiCl}_4} = P_{\text{O}_2}$, і, оскільки загальний тиск газів у системі складає 101 кПа або 1 ат,

$$(1 = P_{\text{Cl}_2} + P_{\text{O}_2} + P_{\text{TiCl}_4}),$$

то парціальний тиск хлору дорівнює

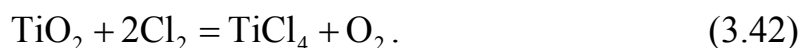
$$P_{\text{Cl}_2} = 1 - (P_{\text{TiCl}_4} + P_{\text{O}_2}) = 1 - 2P_{\text{TiCl}_4}.$$

Виходячи із цих співвідношень, знаходимо, що для реакції хлорування двоокиси титану при 1000 К рівноважний парціальний тиск парів TiCl_4 становить 4,7 кПа. Це відповідає концентрації його парів у парогазовій суміші $\sim 0,05\%$ (об'єм.). При 1000 К

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\Delta H}{RT} = 2,3 \cdot 10^{-2}$$

більше нуля, тому зі збільшенням температури константа рівноваги зростає, що буде відповідати підвищенню концентрації TiCl_4 у газоподібних продуктах хлорування. Так, концентрація TiCl_4 при 1000 °С досягає 0,5 % (об'єм.).

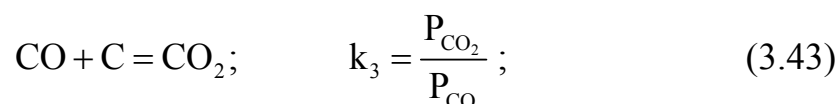
Наведені розрахунки показують, що організація процесу хлорування титанових шлаків з використанням тільки газоподібного хлору практично неможлива, тому що продуктивність хлоратора і ступінь використання хлору будуть при цьому досить низькими. Тому в цей час процес хлорування титанових шлаків проводять у присутності вуглецевого відновника. При цьому відновник зв'язує кисень, що приводить до зрушення рівноваги реакції хлорування вправо. Для цього випадку основна реакція хлорування TiO_2

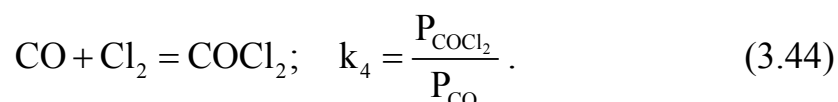


Ця реакція екзотермічна і протікає зі значним зменшенням енергії Гиббса. При 1000 К $\Delta G_{1000}^0 = -272,8$ кДж моль і константа рівноваги

$$k_2 = \frac{P_{\text{TiCl}_4} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{Cl}_2}^2} = 10^{14,2}.$$

Крім того, необхідно враховувати можливість протікання реакції реакція Будуара і утворення фосгену:





Оскільки реакції (3.42)-(3.44) протікають одночасно, рівноважний склад газової фази можна визначити, розв'язавши систему з п'яти рівнянь. З них три (для k_2 , k_3 , k_4) виражають умови рівноваги реакції; два інших впливають із рівняння матеріального балансу і рівності $P_{\text{заг}}=101$ кПа.

$$P_{\text{TiCl}_4} = P_{\text{CO}_2} + \frac{1}{2}P_{\text{CO}} + \frac{1}{2}P_{\text{COCl}_2};$$

$$P_{\text{TiCl}_4} + P_{\text{Cl}_2} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}} + P_{\text{COCl}_2} = 101325.$$

Результати розрахунків (табл. 3.6) показують, що при температурах вище 500 °С реакція хлорування діоксида титану в присутності вуглецю протікає практично необоротно, утворення фосгену мало ймовірно, а концентрація TiCl_4 у парогазовій фазі значна. Слід також зазначити, що з підвищенням температури процесу вміст С у рівноважній суміші газів росте і зменшується частка CO_2 .

Таблиця 3.6 – Рівноважний склад газової фази при хлоруванні TiO_2 хлором у присутності вуглецю

Температура, °С	Парціальний тиск, $n \cdot 10^5$ Па				
	TiCl_4	CO_2	CO	Cl_2	COCl_2
600	0,172	0,377	0,463	$0,442 \cdot 10^{-9}$	$0,570 \cdot 10^{-12}$
700	0,199	0,199	0,402	$0,114 \cdot 10^{-7}$	$0,501 \cdot 10^{-10}$
800	0,595	0,060	0,357	$0,241 \cdot 10^{-7}$	$0,645 \cdot 10^{-10}$
900	0,661	0,015	0,310	$0,101 \cdot 10^{-6}$	$0,107 \cdot 10^{-8}$

Поведінка інших оксидів, що складають титанові шлаки, у процесі хлорування також визначається їхніми термодинамічними характеристиками (табл. 3.7). З даних табл. 3.7 випливає, що зміна енергії Гиббса при хлоруванні CaO , MnO , FeO негативне, а значення констант рівноваги великі. Звідси випливає, що рівновага цих реакції сильно зрушене у бік утворення хлоридів, і реакції можуть протікати в розглянутому діапазоні температур практично до кінця без уведення додаткових реагентів для зв'язування кисню.

Таблица 3.7 – Изменение энергии Гиббса хлорирования основных компонентов титановых шлаков

Реакція	ΔG_T , кДж/моль		K_p при 1000 °С
	500 °С	1000 °С	
$\text{CaO} + \text{Cl}_2 = \text{CaCl}_2 + 1/2\text{O}_2$	-206,49	-219,25	$31 \cdot 10^4$
$\text{MnO} + \text{Cl}_2 = \text{MnCl}_2 + 1/2\text{O}_2$	-102,93	-82,84	$5,0 \cdot 10^1$
$\text{FeO} + \text{Cl}_2 = \text{FeCl}_2 + 1/2\text{O}_2$	-33,47	-43,51	7,8
$1/3\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2 = 2/3\text{CrCl}_3 + 1/2\text{O}_2$	-119,66	155,60	$6,46 \cdot 10^{-4}$
$1/3\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2 = 2/3\text{AlCl}_3 + 1/2\text{O}_2$	329,46	133,04	$2,46 \cdot 10^{-2}$
$1/2\text{SiO}_2 + \text{Cl}_2 = 1/2\text{SiCl}_4 + 1/2\text{O}_2$	203,35	178,24	$2,14 \cdot 10^{-4}$

Реакція хлорування інших оксидів має позитивні значенні зміни енергії Гиббса, тому хлорування цих оксидів можливо тільки в присутності відновника.

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

Каталітичну дію на процеси хлорування можуть виявляти і такі складові шлаків, як Na_2O , Fe_2O_3 , CaO , MnO , ZrO_2 , рідкі землі та ін.

Складність вивчення хімізму збільшується присутністю в процесі хлорування великої кількості фаз. Так, при хлоруванні шлаків, що містять титан, число фаз буде не менш п'яти: шлаки, кокс, тверді хлориди, розплавлені хлориди і газоподібні вихідні та кінцеві продукти хлорування (CO , CO_2 , TiCl_4 , AlCl_3 , FeCl_3 , Cl_2 та ін.)

За характером протікання процесу в таких складних системах, крім чисто хімічних факторів, величезний вплив будуть виявляти чисто фізичні процеси масо- і теплообміну, швидкості яких, так само як швидкості чисто хімічних процесів, в основному, будуть залежати від розмірів і характеру поверхні контактуючих фаз. При цьому слід підкреслити одну істотну особливість процесу хлорування – величезну швидкість хімічних реакцій і високий ступінь хлорування всіх компонентів. Це в значній мірі полегшує завдання керування процесом і зводить її фактично до регулювання фізичних

параметрів: газодинаміки процесу, розмірів контактуючих фаз (тонкості помелу шлаків, коксу), кількості тепла, що підводиться і відводиться та ін. На практиці намагаються стабілізувати хімічні фактори, підтримуючи певні температуру і хімічний склад вихідної сировини. Окислені з'єднання танталу і ніобію при хлоруванні поводяться аналогічно оксидам титану.

3.10 Практичне використання випалів, що хлорують і фторують

На вітчизняних підприємствах для хлорування титан- і ніобій-вмісних матеріалів у цей час використовують два способи: хлорування брикетованої шихти в шахтних хлораторах і хлорування в сольових розплавах.

Хлорування брикетованої шихти. У здрібнений (90 % фракції –0,105 мм) вихідний матеріал додають задану кількість відновника (90...92 % нафтового коксу фракції 0,150 мм) і сполучних (10...14 % сульфід-целюлозного лугу, кам'яновугільного або нафтового пеку). Отриману суміш, в атмосфері пари, що гріє, перемішують і сушать у шнекових змішувачах протягом 15...30 хв. Потім усю масу брикетують на вальцьових пресах у брикети яйцеподібної форми розмірами 15×40×35 мм.

Сирі брикети прожарюють протягом 12...16 год при 650...800 °С у шахтних, тунельних або ретортних печах. Прожарювання необхідне для збільшення міцності і пористості брикетів, видаленню з них вологи і летучих. Міцність брикетів після прожарювання коливається в інтервалі 350...600 кг на один брикет. У них втримується 20...28 % вуглецю і не більш 0,2 % летучих.

Брикети з лапоритового концентрату або титанових шлаків, сумарний вміст у яких CaO і MgO перевищує 5 %, хлорують у шахтних електричних печах (ШЕП) внутрішнім діаметром 4...6 і висотою до 8 м.

Нижня зона, заповнена вугільною насадкою, служить приймачем і копильником розплавлених висококиплячих хлоридів кальцію, магнію, заліза, рідкісноземельних елементів та ін.

У цю зону через фурми надходить хлор. Тиск хлору на фурмах коливається від 4 до 50 кПа. Газ, проходячи через вугільну насадку,

нагрівається до 700...800 °С. Тепло для нагрівання хлору, а також для підтримки в розплавленому стані хлоридів, одержують за рахунок електричного струму, якої проходить через вугільну насадку. Підведення електроенергії здійснюється системою із шести графітових електродів, розташованих у два яруси. Кожний ярус електродів харчується від окремого трифазного одинадцяти- або дев'ятиступеневого автотрансформатора, робоча напруга якого змінюється в інтернаті 15...36 В.

Безперервне завантаження брикетів у ШЕП здійснюється у верхній частині печі за допомогою системи, що складається із золотникового або дзвонового затвора і розподільного конуса.

Хлоратор умовно можна розділити на три золи. Нижня зона (температура 700 °С) заповнена залишками хлорування, збагаченими в порівнянні з вихідним концентратом оксидами кремнію і алюмінію. В міру протікання хлорування висота зони, яка заповнена цим залишком, збільшується, внаслідок чого хлоратор періодично піддають чищенню. Тривалість безперервної роботи ШЕП залежно від режимів роботи і складу вихідної сировини 1,5...6 місяців. Звичайно процес чищення печі займає від 12 годин до 2 діб.

При хлоруванні сировини, що містить висококиплячі хлориди, у нижній зоні накопичується розплав, який періодично віддаляється через спеціальну льотку.

Над першою зоною перебуває зона хлорування, де основна маса матеріалу взаємодіє із хлором. Температура в цій зоні піднімається до 1100 °С за рахунок тепла екзотермічних реакцій. Більш високі температури в цій зоні небажані через швидке руйнування футеровки печі і труднощів, що виникають при конденсації хлоридів з парогазової фази. Температурний режим у цій зоні можна регулювати зміною витрати хлору і температури його попереднього нагрівання. Середня висота реакційної зони звичайно змінюється от 0,2 до 2,4 м залежно від параметрів дуття. На практиці висоту реакційної зони підтримують такою, щоб вона забезпечувала задану продуктивність. Над зоною хлорування розташована зона підігріву брикетів, у якій брикети, опускаючись, поступово нагріваються до 700 °С парогазовою сумішшю, що відходить. У цій зоні також про-

тікають реакції взаємодії парів $TiCl_4$ з оксидами елементів, у яких спорідненість до хлору вище, чим у титану. Хлориди магнію, кальцію, заліза та інших елементів, що утворюються при цьому, конденсуються в порах брикетів, зменшуючи їх пористість. Закупорка пор хлоридами знижує їхню загальну реакційну здатність, тобто приводить до зниження продуктивності печі.

Слід також ураховувати, що в міру збільшення шару шихти негативний вплив розглянутих процесів підвищується. Зменшення шару шихти нижче певної межі також негативно впливає на процес, внаслідок збільшення проскакування хлору і системи конденсації, та утворення в ній фосгену. Тому вибір оптимальної висоти шару брикетів і її регулювання надзвичайно важливо для одержання на виробництві високих техніко-економічних показників.

У цілому хлоратор типу ШЕП невибагливий в експлуатації, забезпечує хлорування діоксида титану на 96...97 %. До його недоліків слід віднести періодичність процесу, обумовлену необхідністю вивантаження залишку, що не прореагував, малу питому продуктивності за тетрахлориду титану ($2 \text{ т}/(\text{м}^2 \cdot \text{доб})$).

В останні роки у зв'язку з появою вихідних матеріалів з низьким вмістом CaO і MgO хлоратор типу ШЕП у промисловості витісняється більш досконалим апаратом – хлоратором безперервної дії. Основною відмінністю останнього від ШЕП є відсутність у його конструкції пристроїв для електронагріву і наявність розвантажувального пристрою для безперервного видалення залишку, що не прореагував. Наявність у хлораторі пристрою для безперервного виводу залишків хлорування дозволяє докорінно улучити газодинамічні параметри і створити умови для підтримки на оптимальному рівні температурного режиму регулюванням кількостей хлору і брикетів, що надходять до хлоратора, і швидкості виводу з нього залишків, що не прореагували. Стабілізація температурного режиму, а також безперервне відновлення реакційної поверхні дозволяє різко інтенсифікувати процес хлорування і підвищити в кілька разів їх питому продуктивність у порівнянні з апаратами інших типів. Шахта хлоратора (внутрішній діаметр 1,8, висота 10 м) футерована динасовою і щільною шамотною цеглою. Брикети подаються з бункера через золотниковий живильник, залишок вивантажується шне-

ком. Фурми для подачі хлору розташовано на висоті 2 м від вивантаження. Хлорування проводять при 950...1000 °С. Витрата хлору при хлоруванні титанових шлаків складає 0,85...0,9 т на 1 т тетрахлорида титану, що вище теоретичної витрати (0,75 т хлору) внаслідок витрат хлору на хлорування з'єднань домішок. При прийнятих у промисловості режимах хлорування процес протікає за рахунок теплоти реакції. При витраті хлору 400 кг/см² висота реакційної зони рівна 0,8...1,0 м. Питома продуктивність шахтних хлораторів безперервної дії рівна 1,8...2,0 т TiCl₄ на 1 м³ об'єму хлоратора. Недолік хлорування брикетованої шихти – високі витрати на приготування брикетів.

Хлорування в сольовому розплаві. При хлоруванні титанових шлаків розплавом служить відпрацьований електроліт магнієвих ванн наступного складу, %: 75...80 KCl, 10...15 NaCl, 5...7 MgCl₂, 5...7 CaCl₂, 1...3 (FeCl₂+MnCl₂). При хлоруванні лапоритових концентратів розплавлена ванна створюється безпосередньо в процесі хлорування, що утворюються висококиплячими хлоридами. Зразковий склад такого розплаву, %: 55 (ΣРЗЕ)Cl₃ – сумарної кількості оксихлоридів рідкоземельних елементів; 20 CaCl₂; 15 NaCl; решта (до 10 %) – хлориди інших елементів.

Хлорування в сольових розплавах протікає в такий спосіб. Здрібнений до крупності –0,13...0,08 мм вихідний матеріал і нафтококс крупністю 0,2...0,13 мм завантажують у хлоратор шнековим живильником на поверхню розплаву висококиплячих хлоридів (мал. 44). У нижню частину хлоратора подають хлор. Хлор нагрівається в розплаві і вступає в реакцію зі шлаками та коксом. Висхідний у розплаві потік газів забезпечує його інтенсивну циркуляцію, що перешкоджає осадженню шлаків на черені хлоратора і спливанню коксу на поверхню. Газоподібні продукти хлорування направляються з верхньої частини хлоратора в конденсаційну систему. Малолетучі хлориди, що утворюються, і залишок, що не прореагував, віддаляються через льотку разом з розплавом. Надлишкове тепло від розплаву відводиться за допомогою графітових штанг, у середині яких передбачені труби, по яких пропускається вода, яка поглинає тепло, що виділяється.

Хлорування титанових шлаків ведуть при 750...800 °С, лопаритових концентратів при 850...900 °С с безперервним завантаженням вихідного матеріалу та коксу. При хлоруванні титанових шлаків концентрацію діоксида титану в розплаві підтримують і інтервалі 0,5...1,0 %, коксу 7...9 %, а висоту шару розплаву на відстані 2,3...3,2 м від подини. Швидкість подачі хлору 40...60 м³/год на 1 м³ розплаву. При хлоруванні шлаків розплав частково обновляють два рази на добу. Відпрацьований розчин звичайно має склад, %: 30...40 KCl, 2...5 NaCl, 2...4 CaCl₂, 25...35 MgCl₂, 15...20 (FeCl₂+MnCl₂), 0,5...1 TiO₂, 7...9 C. Відразу ж після зливу розплаву в хлоратор заливають свіжий відпрацьований електроліт, узятий з магнієвих ванн. При хлоруванні лопаритових концентратів надлишковий розплав безупинно виводиться через переточний канал і збирається в накопичувачі. У хлораторах для лопаритових концентратів перед переточним каналом розташовані фільтри для очищення розплаву, що зливається, від зважених у ньому часток концентрату та коксу. Нагрів розплаву здійснюється за допомогою графітових електродів, вмонтованих у стінки хлораторів. Процес хлорування в розплаві безперервний, не вимагає брикетування і коксування вихідної сировини й характеризується високою питомою продуктивністю (більш 10 т TiCl₄ у добу з 1 м² площі поперечного переріза хлоратора).

До недоліків хлорування в розплаві, зокрема титанових шлаків, відноситься, насамперед, періодичний виведення відпрацьованого розплаву хлористих солей (до 200 кг на 1 т TiCl₄), з якими губиться частина, що втримується в розплаві діоксида титану. До недоліків відносяться втрати титану з возгонами, що вловлюються в пилових камерах. Вміст у них титану (у перерахуванні на TiO₂) коливається від 10 до 30 %.

Контрольні питання

- 1. Призначення випалювальних операцій*
- 2. Фізико-хімічні особливості кальцинувального випалу*
- 3. Фізико-хімічні особливості випалу сульфідних матеріалів*
- 4. Приклад складання матеріального балансу за сіркою*
- 5. Складання матеріального балансу за киснем*
- 6. Математична модель процесу*
- 7. Окислювальний випал сульфідних мідних, цинкових,*
- 8. молибденових, нікелевих концентратів*
- 9. Відновний випал у металургії кольорових металів*
- 10. Практичне використання випалів, що хлорують і фторують*

4 РУДНІ ПЛАВКИ В МЕТАЛУРГІЇ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ

4.1 Шлакові розплави в металургії кольорових металів

Шлаковим розплавом називається сплав оксидів, одержуваний у результаті розплавлювання вихідної металургійної сировини. Основна функція металургійних шлаків полягає у відділенні порожньої породи і домішок від основного компонента вихідної металургійної сировини. Крім основної функції, металургійні шлаки служать середовищем, у якому завершуються основні реакції одержання коштовного компонента і відбувається поділ продуктів плавки. Шлаки, відокремлюючи коштовний продукт плавки від зовнішнього середовища, захищають його від насичення газами пічної атмосфери і окиснення. Шлаки в електротермічних пристроях використовують у якості елементів опору.

При рудних плавках, особливо руд і концентратів кольорових металів, кількість шлаків за масою і об'єму значно перевершує кількість коштовних продуктів плавки. Тому властивостями шлаків визначаються такими показники пірометалургійного процесу, як продуктивність агрегатів, витрата палива, втрати коштовного компонента і собівартість переділу. Найважливішими оксидами, що складають основу шлаків кольорової металургії, є SiO_2 , $(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO})$, CaO , Al_2O_3 , MgO . Крім того, у них входять значно менші кількості оксидів лужних і лужноземельних металів ZnO , Cr_2O_3 , V_2O_5 та ін. Співвідношення найважливіших оксидів у шлаках визначає основні їхні властивості: температуру плавлення, щільність, в'язкість.

Вибір складу шлаків із заданою температурою плавлення здійснюється на основі ліній ліквідусу діаграм стану оксидів, що складають основу конкретних шлаків. Наприклад, з діаграми стану системи $\text{SiO}_2\text{--FeO}$, шлаки з якої широко використовують при конвертуванні штейнів, впливає, що з ростом (концентрації) SiO_2 вище 41,5 % температура плавлення шлаків швидко підвищується до $1700\text{ }^\circ\text{C}$, у той час як для шлаків, що містять 60...80 % оксидів заліза, температура плавлення набагато нижче і змінюється в діапазоні $1130\text{...}1240\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 4.1).

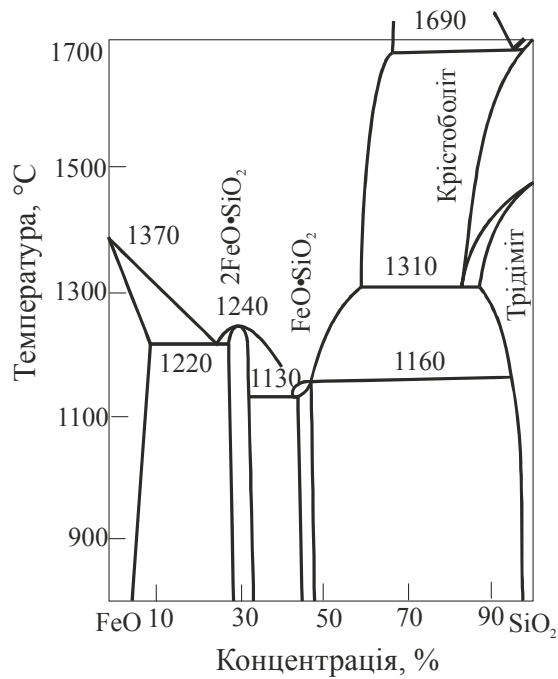


Рисунок 4.1 – Діаграма стану системи $\text{SiO}_2\text{-FeO}$

Аналіз діаграми стану потрійної системи $\text{SiO}_2\text{-FeO-CaO}$ (рис. 4.2), шлакові розплави з якої широко використовують у пірометалургійних процесах кольорової металургії, показує, що область шлаків з найменшою температурою плавлення має координати, % (моль): 44...57 SiO_2 ; 34...50 FeO і 6...18 CaO .

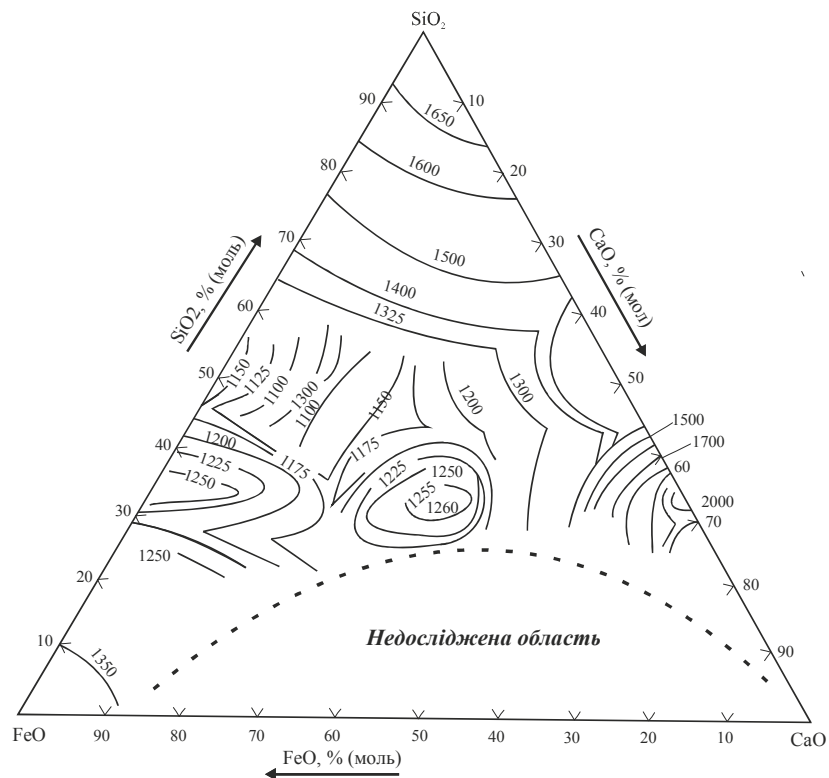
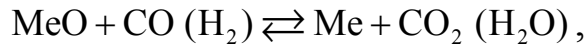
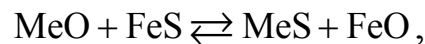


Рисунок 4.2 - Діаграма стану системи $\text{FeO-SiO}_2\text{-CaO}$

Вибір шлаків з мінімальною температурою плавлення обумовлено не тільки необхідністю звести витрати палива до мінімуму, але й, головним чином, звести хімічні втрати кошовного компонента до мінімуму. Дійсно, хімічні втрати зобов'язані своїм походженням оборотності реакції відновлення або сульфідуювання оксидів:



або



повнота протікання яких залежить від констант рівноваги відповідних реакцій. Однак внаслідок того, що реакції відновлення і сульфідуювання основних реакцій у кольоровій металургії протікають із виділенням енергії, з ростом температури процесу їх константи рівноваги будуть зменшуватися і, отже, зростуть хімічні втрати кошовного компонента зі шлаками.

При визначенні температури плавлення шлаків по діаграмах стану слід мати на увазі, що верхня критична точка вказує тільки температуру, при якій система переходить у розплавлений стан. У шлакових системах нерідкі випадки, коли їх перехід у розплавлений стан характеризується дуже малою плинністю, яка відповідає високим значенням коефіцієнта в'язкості і супроводжується значними механічними втратами кошовних компонентів зі шлаками. Ріст механічних втрат при високих значеннях коефіцієнта в'язкості обумовлено залежністю швидкості ліквідаційного розділення продуктів плавки і, отже, утворення самостійної фази кошовного компонента від величини цього параметра. Цю залежність можна описати рівнянням Стокса з поправками Адамара і Рябчинського

$$v = \frac{2}{g} \cdot \frac{(\rho_1 - \rho_2) \cdot r^2 \cdot g}{\eta^2} \cdot \frac{3(\eta_1 + \eta_2)}{3\eta_1 + 2\eta_2},$$

де v – швидкість осадження рідких крапель іонного компонента, що утворюються в розплаві шлаків;

ρ_1, ρ_2 – щільності розплавів кошовного компонента і шлаків, відповідно;

r – радіус крапель кошовного компонента;

η_1, η_2 – коефіцієнти в'язкості розплавів кошовного компонента і шлаків, відповідно;

g – прискорення сили важкості.

Значення в'язкості жужільних розплавів, також як їхню температуру плавлення, можна варіювати в широких межах зміною в них основних компонентів. У цей час в'язкість шлаків вивчена досить повно і для основних шлакових систем відомі діаграми в'язкості, що дозволяють при заданій температурі процесу підібрати такий склад шлаків, в'язкість якого буде мінімальною. Наприклад, з діаграми в'язкості системи $\text{SiO}_2\text{-FeO-CaO}$ (рис. 4.3) випливає, що шлаки з підвищеним вмістом SiO_2 дуже в'язкі. Додавка в такі шлаки флюсів у вигляді залізної руди і вапняку сприяє зниженню в'язкості і, отже, підвищенню техніко-економічних показників пірометалургійного процесу.

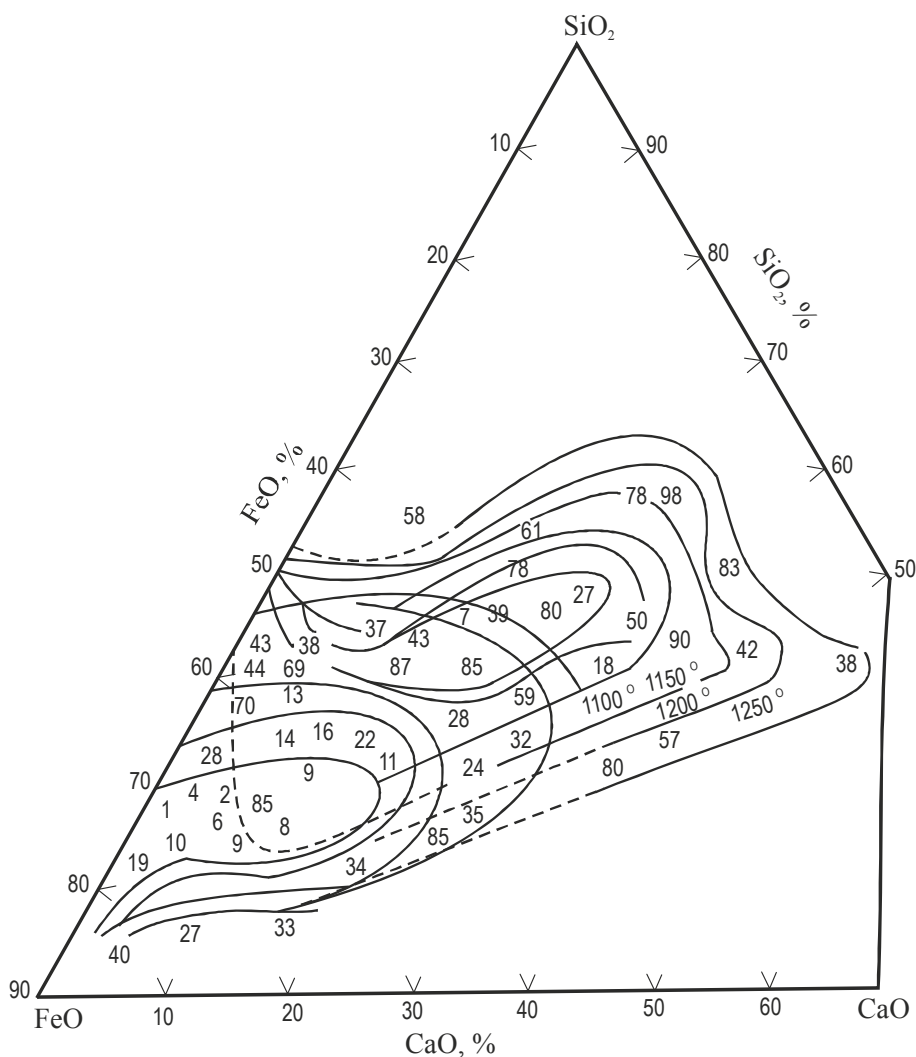


Рисунок 4.3 – Діаграма в'язкості трійної системи $\text{FeO-SiO}_2\text{-CaO}$

Щільність шлакових розплавів також відіграє істотну роль при організації пірометалургійного процесу, тому що цей параметр визначає як об'єм металургійного апарата, так і величину механічних втрат. Щільність шлакових розплавів, також як характеристики шлаків, розглянуті раніше, залежить від співвідношенні в ньому основних оксидів. Щільність шлаків зростає при введенні в них добавок FeO, Fe₃O₄, ZnO, BaO та ін. і знижується при добавці в них більш легких компонентів (CaO, MgO, SiO₂ та ін.).

При плавці визначеної сировини склад шлаків вибирають із урахуванням характеру процесу, складу вихідної сировини, флюсів і кількості припустимих втрат коштовних компонентів зі шлаками. Залежно від характеру пірометалургійних процесів звичайно використовують шлаки, склад і основні характеристики яких представлені в табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Склад С, температура t и щільність ρ шлаків деяких пірометалургійних процесів

Процес	С, % (за вагою)					t, °С	ρ, г/см ³
	SiO ₂	CaO	FeO	Al ₂ O ₃	TiO ₂		
Відбивна плавка мідних концентратів	33...42	2...12	34...35	5...8	–	1200...1300	2,8...3,3
Конвертування штейнів	20...28	1...3	65...70	6...9	–	1200...1300	3,5...4,3
Шахтна плавка окиснених нікелевих руд	40...45	16...22	14...20	6...9	–	1300...1400	2,3...3,1
Шахтна плавка свинцевого агломерату	18...25	6...20	23...28	10...20	–	1200...1350	3,6...4,0
Відновна плавка титанових концентратів в електропечах	2,8...6,0	0,3...1,2	2,5...6,5	–	82...87	1550...1650	3,8...4,4

4.2 Фізико-хімічні основи пірометалургійних процесів

Відновні процеси в пірометалургії кольорових металів широко використовують для одержання металів або їх сплавів з таких хімічних сполук як прості або складні оксиди, галогеніди, сульфіді.

При організації відновних процесів у якості відновника застосовують водень, оксид вуглецю, вуглець, продукти згоряння при-

родного газу або вугілля, карбід кальцію, метали, у яких спорідненість до металоїду вище, чим у відновлюваного металу, а також електричний струм. Зіставлення різних способів застосування відновників указує на те, що при сучасному розвитку техніки найбільш ефективними виявилися способи хімічного відновлення. Фізико-хімічна сутність цього способу відновлення полягає в тому, що відновником служить речовина, спорідненість якої до металоїду, що зв'язує метал у хімічну сполуку, вище, чим у відновлюваного металу. Тому процес їх взаємодії буде супроводжуватися появою в системі металу у вільному виді внаслідок зменшення енергії Гіббсу. Наприклад, процес відновлення оксидів металів у присутності твердого відновника по сучасних уявленнях описується двома реакціями, що спільно протікають,



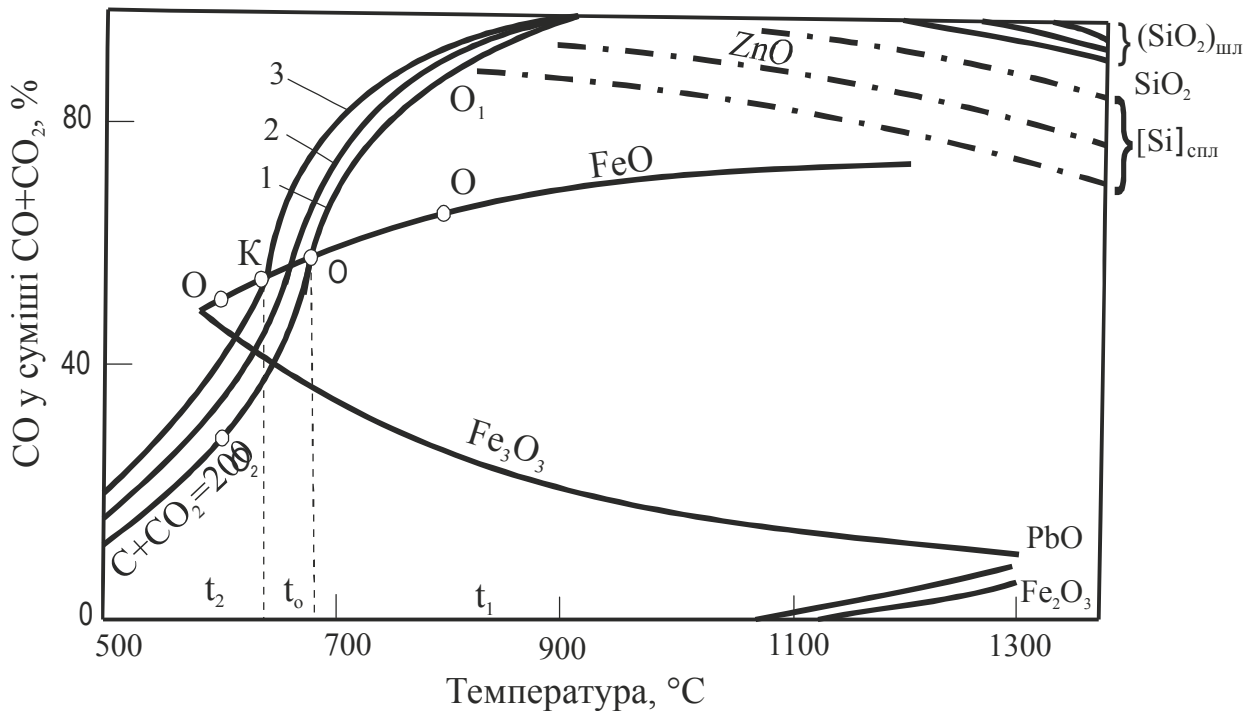
При такому механізмі реакції відновлення вибір умов, при яких реакція (4.1) буде протікати у бік утворення металу, залежить від термодинамічних характеристик як реакції газового відновлення (4.1), так і реакції Будуара (4.2). Очевидно, реакція (4.1) піде в потрібну сторону тільки тоді, коли P_{CO} газової фази буде більше P_{CO} , рівноважного для відновлюваного оксиду, але менше P_{CO} , рівноважного для реакції газифікації твердого вуглецю.

У силу того, що термодинамічні характеристики залежать від температури, мабуть, спільне протікання реакцій (4.1) і (4.2) можливо лише починаючи з певних температур, характерних для кожного з оксидів.

При аналітичному розгляді цього термодинамічного завдання і, отже, завдання з вибору температурного режиму процесу відновлення використовують два методи. Перший зводиться до складання і рішення рівнянь процесу за методикою розрахунку термодинамічних характеристик. Згідно з другим методом використовують графічне зображення залежностей термодинамічних характеристик від температури. Із цією метою, відповідно до термодинамічних даних,

будують залежності рівноважних складів газової фази для реакції відновлення оксидів, які втримуються у вихідному матеріалі, і реакції газифікації твердого матеріалу (рис. 4.4).

З даних, представлених на рис. 4.4, безпосередньо випливає, що загальна сполучена рівновага системи C-CO-CO₂ одна для кожного з оксидів і воно графічно визначається точкою перетинання рівноважних кривих реакцій відновлення і газифікації. Цьому стану системи відповідає лише одна температура. Наприклад, для реакції відновлення FeO до металу ця температура рівна t₀ і їй відповідає єдиний рівноважний склад газової фази, обумовленою точкою «0». При більш високих температурах, наприклад, при t₁, рівноважний газовий склад суміші для реакції Будуара (точка 01) буде вище, чим для реакції відновлення (точка а).



1 – 101,3; 2 – 50,65; 3 – 20,24

Рисунок 4.4 - Поєднання кривих рівноваги реакції відновлення оксидом вуглецю і реакції CO₂+C=2CO і залежності від температури при різному тиску, кПа

Тому в системі при цій температурі буде протікати реакція відновлення FeO+C=Fe+CO₂, а рівноважний склад буде прагнути до точки а. У цілому реакція відновлення протриває до тих пір, поки в системі не зникне FeO або C, тобто реакція йде до зникнення однієї з фаз. При надлишку вуглецю оксид заліза весь перетвориться в за-

лізо, а кінцевий склад газового середовища буде відповідати точці 01.

При температурах нижче t_0 відновлення FeO не відбувається, тому що рівноважний вміст CO у газовім середовищі за реакцією Будуара (точка 02) нижче, чим у рівноважному складі для реакції відновлення (точка б), тобто середовище стосовно оксидів заліза буде окисним. Таким чином, наведений аналіз показує, що вибір умов процесу відновлення системи, що полягає з оксиду одного металу і вуглецю, пов'язаний з визначенням тільки температури. Причому ця температура повинна бути вище температури, відповідної до сполученої рівноваги системи C-CO-CO₂.

Якщо вихідна система складається з оксидів декількох металів і на стадії відновної плавки вирішується завдання їх розділення, внаслідок селективного відновлення одних оксидів і переведення продуктів у металеву фазу і концентрації інших у шлаковому розплаві, то вибір температури в якості основного регулюючого параметра процесу, на відміну від розглянутого вище, виявиться недостатнім для рішення поставленого завдання.

Наприклад, основна мета, яка вирішується при відновній плавці свинцевого агломерату в шахтних печах, полягає в переведенні основної кількості свинцю з окиснених форм у метал. При цьому процес прагнуть вести таким чином, щоб залишити в шлаковому розплаві основну кількість оксидів заліза та цинку. Організація такого процесу можлива внаслідок розходження в спорідненості до кисню таких металів, як свинець, залізо та цинк. Дійсно з даних рис. 4.5 випливає, що при температурах вище 1200...1350 °C, які необхідні для одержання шлакового розплаву, створюються сприятливі умови для розвитку реакції Будуара і відновлення до металу всіх оксидів, що складають свинцевий агломерат.

Тому рішення основного завдання можливо тільки в умовах з регульованим складом пічних газів. Причому для розглянутого складу і діапазону температур, мабуть, концентрація CO у суміші із CO₂ у пічних газах повинна перебувати в межах 20...70 %. При більш високих концентраціях CO у пічних газах відновлюються до металу FeO і ZnO, а при більш низьких – не відновлюються оксиди свинцю.

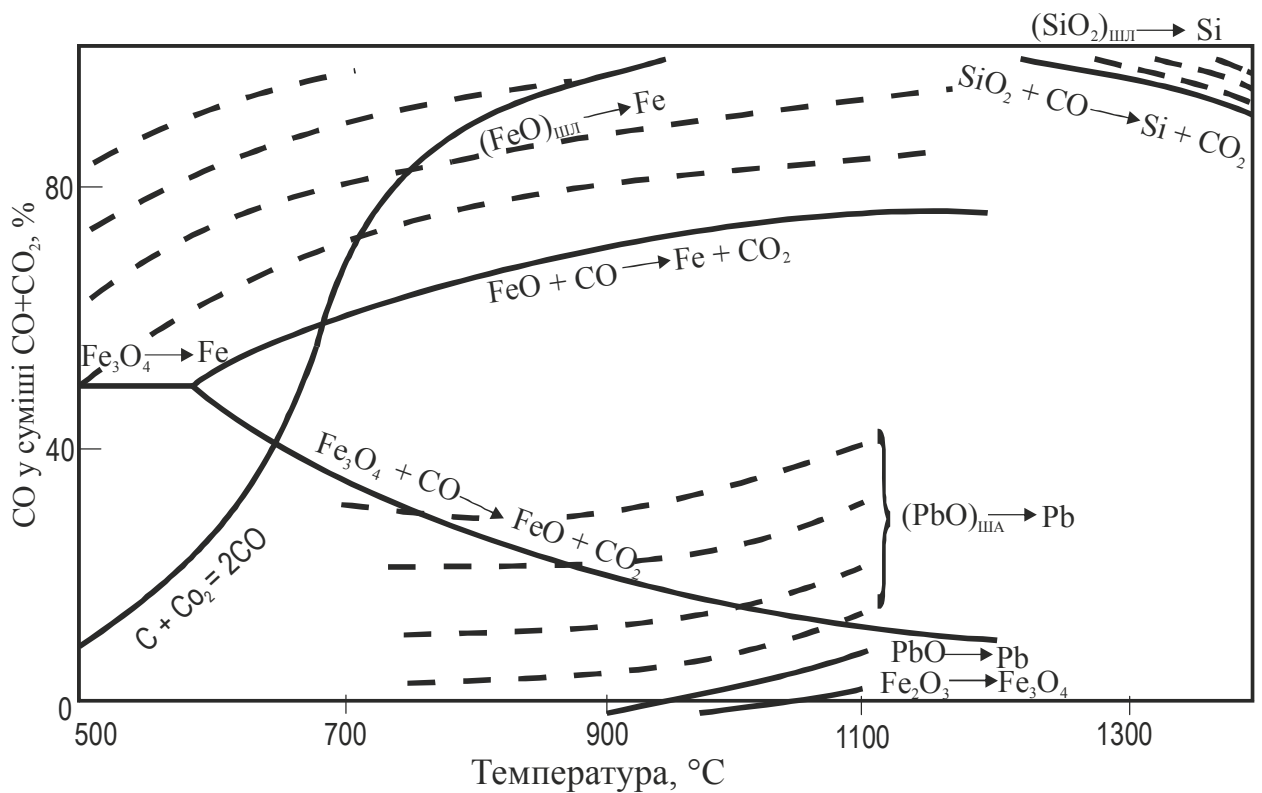


Рисунок 4.5 – Криві рівноваги реакцій відновлення оксидів металів вуглецем залежно від температури t і концентрації (MeO) в шлаку

Таким чином, при організації відновної плавці свинцевого агломерату необхідно в реакційному просторі підтримувати не тільки задану температуру, але і певне співвідношення між кількістю кисню, що вдувається в піч, і вуглецю, що вводиться в піч у вигляді коксу.

Відновна плавка свинцевих концентратів. У промислових умовах відновну плавку свинцевого агломерату проводять у шахтних печах. Шахтна піч для плавки свинцевого агломерату звичайно прямокутного перетину довжиною від 3,0 до 8,5 м, шириною в області нижнього ряду фурм 1,1...1,6 м і висотою 5...7 м; вона складається з горна, кесонованої шахти і колошника.

Горно шахтної печі призначений для збору продуктів відновної плавки; чорного свинцю, мідного штейну і шлаків. Розмір горна відповідає розмірам області фурм. Глибина коливається від 0,4 до 1,0 м і залежить від концентрації свинцю і агломераті. Горно викладають шамотною цеглою. Для попередження роз'їдання внутрішню кладку виконують із магнезитової цегли. Під горна виконують у вигляді зворотного склепіння.

На більшості заводів свинець і шлаково-штейновий розплав випускають роздільно, причому свинець вивантажують безупинно через сифон. При одержанні чорного свинцю з високим вмістом міді його випускають через спеціальний шпуровий отвір періодично. Шлаково-штейновий розплав випускають через шпурові отвори, розташовані в торцевих стінках горна.

Шахту печі кесонують по всій довжині. У деяких печах вода циркулює в замкненому циклі з теплообмінником, що приводить до зниження витрати води, підвищенню питомої продуктивності печі і зниженню витрати коксу.

Стінки шахти роблять із невеликим ухилом (близько 10 см на 1 м висоти печі), тому у верхній частині ширина печі досягає 1,4...2,1 м.

У сучасних печах кладку із шамотної цегли роблять нижче колошникового майданчика на 1,5...3,0 м. Для її захисту від механічних руйнувань під дією шихти, що завантажується, внутрішню поверхню цегельних стінок покривають чавунними плитами.

Як показала практика роботи промислових печей, для подачі усередину печей повітря найбільше доцільно використовувати круглі фурми діаметром 63...100 мм при двох'ярусному їхньому розташуванні і фуременому відношенні, рівному 3,5...7 %.

Колошник шахтної печі призначений для завантаження матеріалів і відводу газів, що утворюються в печі .

Колошники сучасних печей мають різний пристрій. Найчастіше печі постачені центральним або бічним відводом газу. Намет виконують у вигляді металевого каркаса, внутрішня частина якого має футеровку з вогнетривкої цегли.

Завантаження печі здійснюється окремими порціями (калошами) через спеціальні вікна із заслінками, призначеними для забезпечення герметизації печі. На ряді заводів у колошниках установлені відбійні плити, що знижують сегрегацію шихти по перетину печі, що і урівноважують схід калош. По змінах, що відбуваються в шихті, і по тем процесам, які є переважним на певному температурному горизонті, шахтну піч для плавки свинцевого агломерату умовно можна підрозділити на п'ять зон.

Перша зона (підігріву шихти) характеризується температурами до 400 °С. У цій зоні шихта підсушується гарячими пічними газами, що надходять знизу, віддаючи їм гігроскопічну і частково хімічно зв'язану воду. У цій зоні починаються процеси відновлення вільних оксидів свинцю та міді і відбувається конденсація деяких парів із пічних газів.

Друга зона (верхня зона відновлення) обмежена температурами 400...700 °С. У ній триває розкладання гідратів і починаються процеси дисоціації карбонатів і деяких сульфатів. У цій зоні триває відновлення вільних оксидів і починається реакція відновлення різних сульфідів, наприклад PbSO_4 : $\text{PbSO}_4 + 4\text{C} = \text{PbS} + 4\text{CO}_2$. Відновлений свинець у цій зоні накопичується в кількостях, достатніх для утворення великих крапель, здатних текти між шматками шихти. При омиванні шматків шихти розплавленим потоком свинцю в нього витягає основну кількість благородних металів з вихідної сировини і відновлена мідь.

Третя зона (нижня зона відновлення) з температурою 700...900 °С. У ній інтенсивно тривають і у великій своїй частині закінчуються реакції, що почалися в другій зоні. У ній енергійно дисоціюють карбонати кальцію та магнію, відбувається сульфідкування вільних металів і деяких оксидів парами елементарної сірки, яка утворюється за реакцією: $2\text{SO}_2 + 4\text{CO} = \text{S}_2 + 4\text{CO}_2$. Крім того, у цій зоні протікають реакції утворення летучих з'єднань миш'яку As_2O_3 і сурми Sb_2O_3 , а з них – нелетучих з'єднанні As_2O_5 і Sb_2O_5 . У третій зоні з високими швидкостями протікають реакції окиснення вуглецю вуглекислим газом і утворення штейну в кількостях, достатніх для утвору крапель, здатних текти між шматками.

Четверта зона (плавлення). У ній закінчуються всі описані реакції. Досить енергійно протікають реакції шлакоутворення і розплавлювання шлаків. Найважливішим у цій зоні є процес горіння вуглецю коксу. Усі складові вихідної шихти в цій зоні переходять або в розплав, або в газ.

П'ята зона (горно печі), у якій концентрується розплав і закінчуються реакції між окремими складовими. У цій зоні остаточно формуються фази і відбувається їхній розподіл у відповідності зі

значеннями щільності на чорновий свинець, штейн і шлаки (щільність яких складає 10; 5,0...5,5 і 3,2...3,5 г/см³). Таким чином, у процесі відновної плавки свинцевого агломерату утворюється, як правило, три продукти, склад яких представлений у табл. 4.2.

Таблиця 4.2 – Хімічний склад продуктів плавки свинцевого агломерату в шахтних печах

Компоненти, %	Продукти плавки, %			
	свинцевий агломерат	чорновий свинець	штейн	шлак
Pb	36...5	92,0...98,8	7,5...29,0	1,5...25,0
Cu	0,5...1,0	0,5...7,0	7,0...37,5	0,1...0,9
As	–	0,02...0,3	–	–
Sb	–	0,1...1,3	–	–
Bi	–	0,001...0,05	–	–
Fe	10...15	0,01...0,1	7,0...45,0	–
S	1...2	0,1...0,3	15...23	3,4...10,5
Zn	5...10	5,0...8,5	5,0...8,5	1,2...5,4
SiO ₂	3...5	–	–	17...30
FeO	–	–	–	28...41
CaO	7...8	–	–	6,0...19,0
MgO	–	–	–	0,6...4,0
Al ₂ O ₃	–	–	–	3,5...7,0
ZnO	–	–	–	6...17

Інтенсифікація процесів плавки в шахтних печах проводиться в напрямку вдосконаленні конструкцій шахтних печей і технології плавки, а також створення систем оптимального керування процесом

У теперішній час на свинцевих заводах усе ширше застосовують печі складного перетину, площа верхнього перетину яких приблизно вдвічі більше площі нижнього перетину, і їх робота на високому висипі (4...5 м). Це дозволяє збільшити час перебування шихти в атмосфері відбудовних газів, внаслідок чого повніше здійснюються хімічні і термофізичні процеси, і зменшується витрата коксу.

Повітря і газу розподіляється в печі більш рівномірно, скорочується їхня швидкість і, отже, зменшується пиловиніс із печі.

Впровадження на одному вітчизняному заводі печі складного профілю із центральним завантаженням, шириною в області нижнього ряду фурм 1,5 і довжиною 5,53 м дозволило знизити (темпе-

ратуру газів на колошнику з 500 до 174 °С, зменшити пиловиніс в 2... 2, 5 рази і скоротити витрату коксу з 14,8 до 12,5 %).

Впроваджений спільний випуск продуктів плавки із шахтної печі забезпечує безперервний випуск дозволяє збільшити проплав печі і скоротити витрату коксу, однак вміст свинцю в шлаках збільшується до 3,5...3,8%.

Важливим фактором росту питомої продуктивності шахтних печей є інтенсифікація горіння коксу. Тому підвищене вміст кисню в повітрі дуття супроводжується, як правило, ростом техніко-економічної характеристики роботи шахтних печей. Як показала практика, на ряді свинцевих заводів підвищення концентрації кисню в повітрі дуття до 30 % збільшує проплав на 20...30 % і скорочує витрату коксу на 10 %. Однак існує верхня межа за вмістом кисню в дутті. При концентрації кисню в повітрі більш 30 % показники роботи печі погіршуються. Ряд заводів використовує попередній підігрів дуття, який також зменшує витрату коксу на 5...7 %.

Розроблені і впроваджені у свинцевій промисловості локальні системи регулювання і стабілізації окремих параметрів (системи по регулюванню витрати повітря і завантаженню шихти, стабілізації температури води в кесонах, газів, що відходять) не забезпечують оптимальних умов процесу відновної плавки свинцевого агломерату в шахтних печах. Тому основні роботи з удосконалювання систем керування шахтною піччю полягають у створенні оптимальних систем керування на базі математичних моделей, наприклад, статистичних.

Завдання одержання статистичної моделі об'єкта з метою наступного використання її для оптимізації зводиться до збору статистичного матеріалу по окремих параметрах і наступної обробки цього матеріалу з використанням кореляційного аналізу. Для шахтної плавки свинцевого агломерату в промисловій печі статистична модель була отримана у вигляді наступної системи регресійних рівнянь.

$$\left. \begin{aligned}
x_1 &= 7,51 - 0,002x_2 - 0,029x_3 - 0,01148x_4 - 0,096x_6 + 0,089x_7 + \\
&+ 0,079x_8 - 0,005x_9 + 0,052x_{10}; \\
x_2 &= 16,56 + 0,0698x_2 - 0,206x_3 + 0,1227x_4 - 0,256x_5 - 0,196x_6 + \\
&+ 0,225x_7 - 0,321x_9 + 0,968x_{10}; \\
x_9 &= 11,22 + 0,0072x_2 - 0,175x_3 - 0,00115x_4 + 0,147x_5 + 0,0246x_6 - \\
&- 0,1337x_7 - 0,086x_8 + 0,099x_{10}; \\
x_4 &= 32,8 - 0,565x_7; \\
x_5 &= 26 - 0,068x_6; \\
x_0 &= 17,14 - 0,175x_7.
\end{aligned} \right\} \quad (4.4)$$

де x_1 і x_2 – відповідно, вміст свинцю у відвальному шлаку і агломераті, %;

x_3 – вміст сірки в агломераті, %;

x_4, x_5, x_6, x_7 – вміст $\text{SiO}_2, \text{FeO}, \text{CaO}$ і ZnO у відвальному шлаку, %;

x_8 – проплав у зміну, т/м^2 ;

x_9 – витрата коксу, %.

Адаптація цієї моделі до нових умов може бути здійснена рішенням завдання ідентифікації по визначенню, для наступних поточних спостережень, параметрів для відомої вже структури пошуковим алгоритмом виду

$$K[n] = K[n-1] - \gamma[U] \nabla K \pm J(x[n], K[n-1], Q[n]). \quad (4.5)$$

де $K[n]$ – величина кроку на n -інтервалі;

$K[n-1]$ – те ж на $n-1$ інтервалі;

γ – скаляр (коефіцієнт);

($K(J$ – градієнт функціонала якості адаптації).

Одним з показників роботи шахтних печей, як показує практика діючих виробництв, є величина втрат свинцю з відвальними шлаками. Тому при розробці математичної моделі однієї з діючих шахтних печей для побудови системи оптимального керування відновної плавки свинцевого агломерату значення втрат свинцю з відвальними шлаками було обране у якості критерії оптимізації. Тоді, після уточнення коефіцієнтів системи (4) за допомогою (5) для конкретної печі, можна одержати функцію втрат свинцю з відвальними шлаками у вигляді

$$x_1 = 7,51 - 0,02x_2 - 0,029x_3 - 0,1215x_4 - 0,114x_5 - 0,09x_6 - \\ - 0,0089x_7 - 0,079x_8 - 0,005x_9 - 0,052x_{10},$$

яку необхідно мінімізувати при обмеженнях, що накладаються роботою промислової печі:

$$40,4 \leq x_2 \leq 45,6; \quad 1,9 \leq x_3 \leq 2,2 \quad x_4 = 32,8 - 0,355x_3; \quad x_5 = 26 - 0,315x_6;$$

$$x_6 = 17 - 0,284x_7; \quad 15 \leq x_7 \leq 18,4;$$

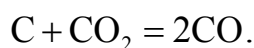
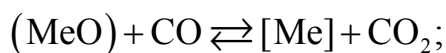
$$x_8 = 16,06 + 0,07x_2 - 0,206x_3 + 0,123x_4 - 0,265x_5 - 0,192x_6 + 0,225x_7 - \\ - 0,321x_9 + 0,097x_{10};$$

$$x_9 = 11,22 + 0,007x_2 + 0,175x_3 + 0,001x_4 + 0,148x_5 + 0,025x_6 - \\ - 0,134x_7 + 0,086x_8 + 0,1x_{10};$$

$$8,2 \leq x_{10} \leq 11,4.$$

Оптимізація статичного режиму плавки, наприклад, для агломерату, що містить 45,5 % Pb і 2,2,% S₂, можлива. Для цього необхідно, як показують розрахунки, плавку вести на шлаку, що містить, %: 27,5 SiO₂; 22 FeO; 12,9 CaO і 15 ZnO при витраті коксу 13,1 %, питомому змінному проплаві 13,69 т/м² і витраті повітря 8500 м³/год. При таких параметрах процесу вміст синиця у відвальних ішаках складає 2,32 %, у той час як до оптимізації втрати свинцю зі шлаками в середньому минулому рівні 2,8 %.

Плавка титанових концентратів на шлаки. Відновлення оксидів, розчинених у шлакових розплавах, твердим вуглецем і продуктами його газифікації протікає по реакціях



Константа рівновазі K_p для реакції відновлення може бути представлена у вигляді

$$\left. \begin{aligned} K_p &= \frac{a_{Me} \cdot P_{CO_2}}{a_{MeO} \cdot P_{CO}} \\ \text{або} \quad \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} &= \frac{a_{Me}}{K_p \cdot a_{MeO}} \end{aligned} \right\}, \quad (4.6)$$

де a_{Me} і a_{MeO} – активності (концентрація) відповідно відновлюваного металу в металевій фазі і оксиду в розплаві шлаків.

Безпосередньо з вираження (4.6) випливає, що співвідношення рівноважних тисків CO і CO_2 при відновленні оксидів з розплаву є не тільки функцією температури, але й функцією активностей (концентрацій) MeO в шлаках і металу в металевій фазі. Причому рівноважний тиск P_{CO} із зменшенням активності MeO в шлаковому розплаві росте і, отже, зростають труднощі, пов'язані з переведенням оксидів у металеву фазу. Цим пояснюється неможливість повного відновлення розчинених у шлаках оксидів, навіть якщо в чистому виді вони порівняно легко відновлюються. З вираження (4.6) також випливає, що зниження активності металу внаслідок його розчинення в металевому розплаві сприяє відновним процесам. Цим пояснюється присутність у металах отриманих у відновних плавках, домішок важковідновлюваних металів, оксиди яких не змогли б відновитися у випадку відсутності розчинника. Таким чином, при побудові систем керування процесом відновлення в шлакових розплавах необхідно передбачити системи регулювання не тільки співвідношення CO і CO_2 у пічній атмосфері, але і температури. Причому залежно від складу сировини і заданому ступеню добування температура процесу повинна змінюватися по алгоритмах, що передбачають підвищення температури в міру зменшення концентрації основного відновлюваного оксиду в шлаковому розплаві.

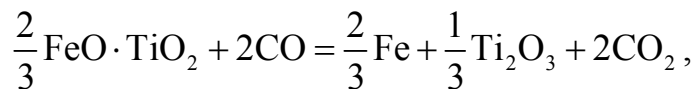
Процеси відновлення оксидів твердим вуглецем з шлакових розплавів широко використовують у металургії кольорових металів, у тому числі в металургії титану.

У цей час металевий титан одержують із тетрахлорида титану. Однак безпосереднє хлорування титанових концентратів і очищення хлоридів титану від домішок, головним чином, від великих кількостей з'єднань заліза настільки ускладнює процес, що в промислових умовах виявляється економічно доцільніше перед хлоруванням виділити з концентрату залізо. Для цього використовують плавку титанових концентратів на багатий титановий шлак (82...87 % TiO_2) і чавун за рахунок відновлення оксидів заліза твердим відновником.

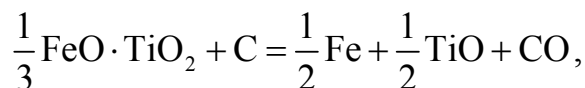
Титанові концентрати, використовувані для плавки на титановий шлак, в основному складаються з різних оксидів титану і заліза, сумарний вміст яких змінюється в діапазоні 84...95 %. Титан у цих

концентратах перебуває у вигляді деяких мінералів – ільменіту FeTiO_3 , аризоніту $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ і, частково, рутилу TiO_2 . Залізо в концентратах представлено гематитом Fe_2O_3 і магнетитом Fe_3O_4 , мінерали порожньої породи – кварцом, біотитом і хлоритами. Хімічний склад вітчизняних титанових концентратів змінюється в наступних межах, %: 40...65 TiO_2 , 13...28 Fe_2O_3 , 30...33 FeO , 1,5...3,5 Al_2O_3 , 1,3...5,0 Cr_2O_3 , 1,1...4,2 SiO_2 , 0,9...2,0 MgO , 0,85...1,15 MnO і до 0,12 V_2O_5 .

Процеси, що протікають при відновній плавці титанових концентратів, надзвичайно складні. Це обумовлено, з одного боку, складним хімічним і мінералогічним складом вихідної сировини, з іншого тим, що при підвищених температурах, поряд з оксидами заліза, відновлюються і інші компоненти з вихідної сировини, у тому числі і вищі оксиди титану. Наприклад, при температурах вище 1300 °С, як показують термодинамічні розрахунки, можливі реакції



$$\Delta G_{1577\text{K}}^0 = -64,77 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta G_{1577\text{K}}^0 = -22,99 \text{ кДж/моль}.$$

Оксиди титану, що утворюються при цьому, здатні розчинити в себе оксиди заліза, ільменіт, а також мінерали порожньої породи. Це приводить до утворення в розплаві шламу складних оксидних з'єднань типу анасовита – $m[(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ti})\text{O} \cdot 3\text{TiO}_2] \cdot n[\text{Al}, \text{Fe}, \text{Ti})_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2]$, які не дисоціюють в умовах плавки. У міру відновлення оксидів заліза основні фізичні властивості шлакового складу розплаву також суттєво міняються. Так, температура його плавлення, в'язкість і електропровідність підвищуються в міру зниження концентрації в шлаковому розплаві закису заліза. Тому при організації процесів плавки алгоритмами керування повинне передбачатися не тільки

підвищення температури по ходу процесу але й зміна робочих режимів роботи електропечей.

При виплавці багатих титанових шлаків, мабуть, процес відновлення оксидів заліза зі складних шлакових складів відіграє визначальну роль. При відновленні оксидів заліза з титанових концентратів експериментально було встановлено, що цей процес, навіть при 1350...1400 °С, у твердій фазі йде лише в незначному ступені. В основному закис заліза відновлюється в середовищі розплавленого шлаку. Це положення має важливе значення для інтенсифікації процесу плавки. При проведенні плавки немає потреби затримуватися на повільній стадії відновлення заліза у твердій фазі, а доцільно форсувати його відновлення безпосереднє в рідкому шлаку. Ця особливість відновлення покладена в основу безфлюсової плавки титанових концентратів на багатий титановий шлак.

Безфлюсова плавка титанових концентратів у промисловості проводиться в руднотермічних електричних печах. Така піч, наприклад, потужністю 5000 кВа з відкритим колошником складається з фундаменту, кожуха, подини, пристроїв для випуску чавуну і шлаків, електродних пристроїв, струмопідводів короткої мережі, систем охолодження і вентиляції. Сталевий циліндричний кожух печі діаметром 5,5 м виготовляють із двох зварених половин і встановлюють на сталеві плити, розміщені на фундаменті печі. Усередині кожух футерують магнезитовою цеглою.

Шахту печі діаметром близько 4 і висотою 1,6 м викладають уступами нагору. Випускна льотка розташована на 310 мм вище нижньої точки поду, товщина якого рівна 1,4 м. Льотка печі має шунтовий пристрій для електропропалювання.

Над колошником печі розташований завантажувальний пристрій, що складається із трьох бункерів, через які матеріал, що завантажується, подається в піч по поворотних жолобах, що дозволяють направляти шихту в потрібне місце печі. Гази виводяться через витяжний ковпак.

У процесі підготовки печі до експлуатації на її стінках нарощують гарнісаж більш тугоплавкий, чим шлаки. Тому гарнісаж при нормальній експлуатації не проплавляється і охороняє футеровку шахти від роз'їдання розплавленим шлаками. Звичайно при постій-

ному спостереженні за станом гарнісажу і підтримкою його товщини футеровка печі витримує більш 2000 плавок.

Для живлення печі електричним струмом використовують трансформатори типу ЕТЦПТ 7500/6 з п'ятьома ступенями напруги: 133,5; 118; 106; 96,5 і 89 В. Силу струму на печі підтримують постійною, а напруги змінюють за допомогою релейно-контакторних автоматичних регуляторів.

Застосовують графітовані електроди діаметром 500...610 мм, які підтримуються чотириохщокковим електродотримачами кільцевого типу, підвішеними до траверс, для підйому і опускання яких застосовують електричні лебідки. На печах більшої потужності використовують електроди, що самообпалюються, діаметром 900 мм.

Електричний струм від пічного трансформатора підводиться до печі через так званий «короткий ланцюг», що звичайно складається із трьох ділянок. Безпосередньо від трансформатора струм передається через шинний пакет, що складається з мідних пластин, далі через гнучку частину, зібрану з мідних кабелів у пакети, і від гнучких пакетів через струмоведучі водоохолоджувані мідні трубки - до щік електродотримача.

Процес плавки складається з ряду послідовно проведених операцій. Перед завантаженням необхідно очистити колошник від сплесків застиглого шлаку. Шихту рівномірно завантажують по всій печі. Звичайно в плавку додають суміш небрикетованої і брикетованої шихти, причому частки останньої змінюються залежно від складу вихідної сировини від 50...60 до 75...90 %.

Шихту брикетують на валкових брикетних пресах. У якості сполучних використовують кам'яновугільний пек або сульфоцелюлозний луг (3...6 % маси шихти).

Після закінчення завантаження печі включають на перший ступень трансформатора (133,5 В). Перед включенням електроди встановлюють на 200...250 мм вище рівні чавунної ванни. Коли шихта, розташована біля електродів, розплавиться, включають автоматику, за допомогою якої регулюється електричне навантаження печі. На початковій стадії плавку ведуть на шлак, що містить від 10 до 20 % FeO, питомий електроопір якого досить високий і дозволяє працювати на занурених у шлак електродах.

Наприкінці цього періоду, що займає 60...70 % часу плавки, у шлаках збільшується вміст нижчих оксидів титану і, отже, підвищується його електропровідність до значень, які не дозволяють далі працювати в режимі із зануреними електродами, тому далі плавку ведуть із відкритою електричною дугою.

У цей період плавки для довідновлення шлаків у розплав завантажують відновник порціями по 40...60 кг. При зниженні вмісту в шлаках закису заліза нижче 8 % зменшують порції відновника, що завантажуються. Електропровідність шлаків у цей період досить висока і піч практично увесь час працює на відкритому дуговому режимі.

По закінченню відновлення шлаки протягом 20...30 хв відстоюються з метою осадження корольків чавуну, що залишилися в шлаках. Після відстоювання продукти плавки випускають разом через одну льотку в каскадом розташовані виливниці. Після випуску виливницю із чавуном витримують протягом 40...60 хв на стенді, потім з-під кірки шлаків, що утворилася, чавун виливають у піскові форми, а шлакову кірку укладають у металевий короб для транспортування на склад.

Плавку титанових шлаків на багатий титановий шлак в цей час проводять із добавкою флюсів і без їхньої добавки. Добавка невеликих кількостей матеріалів, що флюсують, у шихту, наприклад, 4...5 % оксиду кальцію, забезпечує різке зниження електропровідності титанвмісних шлаків та їх температуру плавлення. Ці переваги, однак, необхідно оцінювати критично, коли проводять плавку на багатий титановий шлак, використовуваний для виробництва тетраклорида титану. Це пов'язане з тим, що незважаючи на ряд труднощів, що виникають у технології плавки без флюсів, вона ефективніше плавки із флюсами тому, що вміст титану в шлаках одержують більш високе. Особливість виплавки титанових шлаків без добавки флюсів полягає у використанні в якості матеріалів, що флюсують, оксидів алюмінію, кальції, магнію, хрому і закиси заліза, помітні кількості яких майже завжди присутні у вихідній шихті.

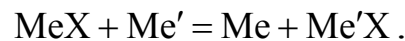
Друга особливість безфлюсової плавки полягає в тому, що протягом приблизно 70 % часу плавки необхідно підтримувати досить високу концентрацію закису заліза в шлаках. Тому вихідну

шихту складають із розрахунку одержання шлаків, що містять не менш 10 % закиси заліза. Інший відновник додають порціями після розплавлення шихти. У результаті плавки титанових концентратів одержують шлаки наступного складу, %: 82...87,5 TiO₂; 2,7...6,5 FeO; 2,7...5,2 SiO₂; 1,9...6,1 Al₂O₃; 0,3...1,2 CaO; 2,2...5,6 MgO; 0,0...1,6 Cr₂O₃; 0,14...0,6 V₂O₅. Звичайно до складу чавуну, крім заліза, входить, %: 1,8...2,2 C; 0,27...0,68 Si; 0,02...1,1 Cr; 0,08...0,13 Ti; 0,21...0,23 S₂; 0,1...0,18 P.

4.3 Фізико-хімічні основи металотермічних плавок

Металотермічний процес заснований на відновленні з'єднань металів іншими металами, у яких спорідненість до металоїду значно вище, чим у відновлюваного металу.

Запишемо в загальному виді реакцію металотермічного відновлення

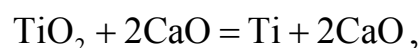


Реакція йде убік одержання металу Me, якщо за даних умов (температура, тиск) відновлення енергія Гіббса ΔG_T^0 має негативну величину. Інтенсивність і повнота реакції відновлення залежить як від хімічної спорідненості відновлюваного металу до неметалу (кисню, хлору, фтору), так і від спорідненості метала-відновника до цих елементів. Причому спорідненість елементів у даному з'єднанні оцінюється величиною зміни енергії Гіббса при утворенні з'єднань із елементів. Тому зміна енергії Гіббса для реакції металотермічного відновлення можна розрахувати за рівнянням

$$\Delta G_T^0 = \Delta G_{\text{Me}'\text{X}}^0 - \Delta G_{\text{MeX}}^0,$$

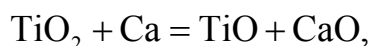
де ΔG_{MeX}^0 і $\Delta G_{\text{Me}'\text{X}}^0$ - енергія утворення з'єднань Me_x і Me'_x, відповідно, з елементів при температурі реакції.

Однак при оцінці ефективності металу відновника в тих випадках, коли реакція відновлення протікає з утворенням проміжних з'єднань, необхідно враховувати можливість їх розчинення у відновлюваному металі. Наприклад, зміна енергії Гіббса для реакції

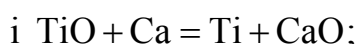


при 1000 °С - є величина негативна, вона рівна $\Delta G_{1000}^0 = -318$ кДж/моль .

Звідси не виходить, що один з найсильніших відновників - кальцій - можна використовувати для одержання металевого титану з його оксидів. Це значить тільки, що спорідненість до кисню в кальцію вище, чим у титану. Для термодинамічної оцінки кальцію і його використання в якості відновника треба враховувати наступне: по-перше, що реакція відновлення протікає у дві стадії



$$\Delta G_{1000}^0 = -213 \text{ кДж / моль};$$



по-друге, внаслідок того, що TiO добре розчиняється в металевому титані, зміна енергії Гіббса другої стадії буде залежати від температури реакції і активності (концентрації) TiO у металевому титані.

Розрахунки спорідненості титану до кисню залежно від активності кисню показують, що ця величина змінюється при 1000 °С від -398 кДж/моль (при насиченому розчині кисню в титані) до -502 кДж/моль, яка відповідає концентрації кисню в титані, близької до 0,2 % (ат). Але при цих умовах у розглянутій системі встановлюється термодинамічна рівновага, тому що

$$\Delta G_{\text{TiO}}^0 = \Delta G_{\text{CaO}}^0 = -502 \text{ кДж / моль},$$

і, отже, $\Delta G_{1000}^0 = 0$.

Розглянутий приклад вказує на те, що при відновленні оксидів титану кальцієм неможливо одержати метал не утримуючий кисень, який суттєво знижує якісні показники металевого титану. На підставі вищевикладеного при виборі відновника необхідно враховувати:

1) різницю у вільних енергіях утворення з'єднань відновника і відновлюваного металу. Вона повинна бути досить високою, щоб забезпечити можливість більш повного відновлення металу;

2) взаємну розчинність вихідних компонентів шихти, проміжних з'єднань і продуктів плавки. При цьому взаємна розчинність компонентів повинна бути мінімальна;

3) можливість щодо простого і повного розділення продуктів відновлення.

Цим вимогам до відновлення при одержанні металевого титану з його тетрахлориду або двооксиду відповідають тільки кальцій і магній.

Сучасне виробництво титану засноване на використанні в якості вихідного матеріалу тетрахлорида титану. У якості відновника на вітчизняних заводах застосовують магній. Магній і його хлорид не утворюють з'єднань із титаном і практично не розчиняються один в одному. Електролітичний магній, що випускається вітчизняною промисловістю, відносно дешевий і випускається в великих кількостях. Кількість домішок у магнії, здатних забруднювати титан, не перевищує 0,01 %. Магній має більш високу спорідненість до хлору ($\Delta G_{1073\text{K}}^0 = -230$ кДж/1/2 молю Cl_2) але порівнянню із хлоридами титану

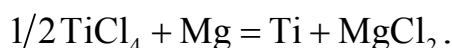
$$(\Delta G_{1073\text{K}}^0 = -159 \text{ кДж/1/2 молю } \text{Cl}_2 \text{ для } \text{TiCl}_4),$$

і

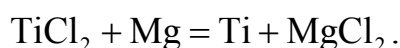
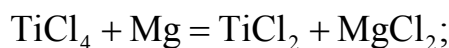
$$(\Delta G_{1073\text{K}}^0 = -175 \text{ кДж/1/2 молю } \text{Cl}_2 \text{ для } \text{TiCl}_2).$$

Діапазони між температурами плавлення і кипіння магнію ($t_{\text{пл}}=651$ °С, $t_{\text{кип}}=1100$ °С) і хлористого магнію ($t_{\text{пл}}=714$ °С, $t_{\text{кип}}=1418$ °С) дозволяє відновлювати пари TiCl_4 рідким магнієм в області вище 800 °С з виплавою хлористого магнію, що утворюється. Процес відновлення проводять у спеціальних реакторах, виготовлених з різних сортів сталей. У такий реактор спочатку завантажують увесь магній, необхідний для процесу, а потім у нього подають рідкий TiCl_4 . Після відновлення титан у вигляді губки витягають із реактора і направляють його на рафінування від залишків MgCl_2 і магнію.

Металотермічне відновлення тетрахлорида титану можна описати сумарною реакцією



У дійсності відновлення протікає східчасто, через ряд бімолекулярних стадій, основними з яких є:



З даних по зміні енергії Гіббса ΔG_T^0 залежно від температури T (рис. 4.6) випливає, що в інтервалі температур 300...1200 К магній відновлює всі хлориди титану до металу. Однак подальше підвищення температур небажане.

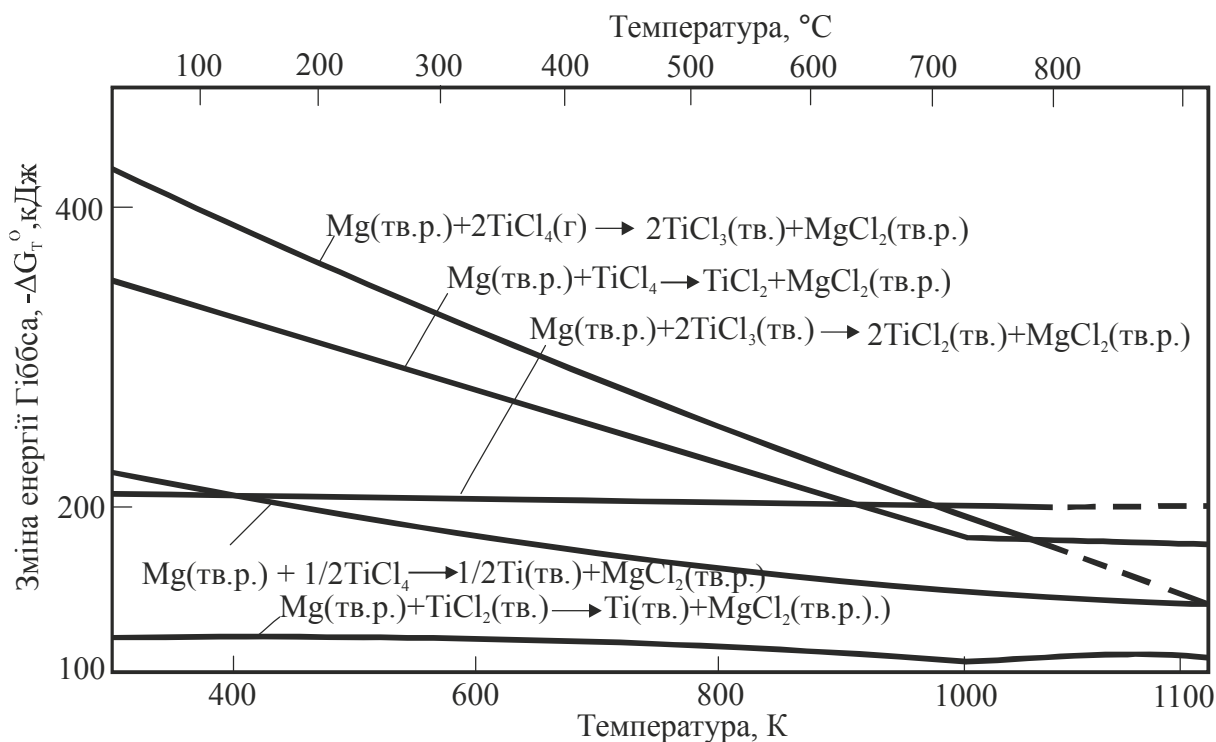


Рисунок 4.6 – Енергія Гіббсу для реакції відновлення хлоридів титану магнієм

По-перше, ріст температур вище 1200 К супроводжується зменшенням енергії Гіббса і, отже, ефективності протікання реакції відновлення.

По-друге ріст температури вище 1200 К призведе до забруднення титанової губки компонентами матеріалу реактора (Fe, Ni та ін.) внаслідок їхньої взаємодії з титаном. Крім того, залізо, сплавляючись із титаном, утворює евтектику з відносно низькою температурою плавлення (1085 °С). Тому при високих температурах можливий вихід реактора з ладу через розплавлення його стінок.

Механізм формування блоку титанової губки можна представити в такий спосіб. Тетрахлорид титану у початковий момент, потрапляючи на поверхню розплавленого магнію у вигляді киплячих крапель, випаровується і у газовій фазі вступає у взаємодію з парами магнію. Діхлорид титану і хлорид магнію, що утворюються при цьому, конденсуються на поверхні розплаву і на кристалах титану,

що утворився раніше. Рідкий магній, контактуючи з розплавом MgCl_2 , відновлює розчинений у ньому TiCl_2 до металу (розчинність TiCl_2 в MgCl_2 , при $800\text{ }^\circ\text{C}$ рівна 12% , а при $950\text{ }^\circ\text{C}$ 40% , стосовно суми $\text{MgCl}_2+\text{TiCl}_2$). У міру росту кристалів титану і нагромадження хлористого магнію вони під дією сили важкості опускаються на дно реактора. У процесі проходження часток титану через розплав магнію титан концентрує в собі основну масу домішок (Fe, Ni, Mn, Al і т.д.) з магнію. Тому перші порції титанової губки містять у своєму складі більше домішок, чим в основній частині блоку. Кристали титану, що накопичуються в нижній частині реактора, спікаються і утворюють пористу масу (губку), частина якої осідає на охолоджуваних стінках реактора.

Слід ураховувати, що в перший період швидкість утворення титану незначна. Цей початковий «індукційний» період триває кілька хвилин і залежить від розмірів реактора, температури ванни і т.п. і характеризується невисокою подачею тетрахлорида титану в реактор.

Наступний період відновлення відноситься до етапу, коли кінетика процесу визначається швидкістю подачі тетрахлорида титану в реактор і описується рівнянням: $v=k\cdot C^2$, де C – концентрація тетрахлорида титану, k - константа швидкості.

Константа швидкості залежить від температури: $k=\alpha\cdot e^{-E/RT}$, де α - фактор, що залежить від числа активних зіткнень молекул; E - енергія активації ($E=92\dots 117$ кДж/моль).

Розрахунки за цим рівнянням показують, а експерименти підтверджують, що з ростом температури швидкість реакції відновлення сильно збільшується. Так, при концентрації TiCl_4 рівної $0,85\cdot 10^{-2}$ моль/л, значення k при 750 , 850 і $950\text{ }^\circ\text{C}$ рівні відповідно $0,75$; $2,24$ і $7,48$ л/(моль·с).

Однак у цей період швидкість подачі тетрахлорида титану обмежують витратами до 600 кг/($\text{m}^2\cdot\text{ч}$) і температурами на зовнішній стороні стінок реактора не вище $850\dots 900\text{ }^\circ\text{C}$. У міру розвитку реакцій відновлення загальмовується процес розшаровування магнію і його хлориду. І все-таки швидкість процесу при цьому не зменшується, тому що в міру нагромадження титанової губки, підвищується

ся можливість транспортування магнію безпосередньо в реакційну зону, у результаті дії капілярних сил змочуванні титанової губки магнієм. При цьому магній, в основному, піднімається в центральній частині реактора. Це пов'язане з тим, що в центральній частині створюються найбільш сприятливі умови, як для подачі магнію в реакційну зону (губка в центральній зоні монолітна і має максимальну щільність), так і умови для максимальних швидкостей реакцій (подача $TiCl_4$ звичайно здійснюється в центральну зону і її температура вище, чим температура в периферійних зонах через відвід у них тепла через стінки реактора).

У наступний період після зникнення вільного дзеркала магнію губка виступає над рівнем хлористого магнію, який періодично випускається з реактора через отвір, розташоване в нижній частині реактора. Магній у цей період повністю перебуває в порах титанової губки, тому в зоні відновлення відчувається його недолік. Недолік магнію в реакційній зоні приводить до росту кількості нижчих хлоридів титану. Ці хлориди опускаються через пори титанової губки в нижню частину реактора, де вони відновлюються в порах титанової губки до металу. Очевидно, збереження колишньої швидкості подачі чотирьох хлористого титани на цій стадії буде супроводжуватися як збільшенням концентрації нижчих хлоридів, так і ростом парціального тиску $TiCl_4$. Відновлення нижчих хлоридів поступово перейде на поверхню розділу фаз, і буде супроводжуватися створенням закритих пор, що містять хлориди. Тому на цій стадії доцільно вести процес із поступовим зменшенням подачі тетрахлорида титану і підвищенням температури на стінках реактора.

У заключний період процесу (після використання 50...60 % Mg) більша частина магнію перебуває в порах губки, важкодоступних для контакту із хлоридом титану. Процес у цей період уповільнюється і характеризується низькою витратою $TiCl_4$ і ростом його тиску, підвищенням концентрації нижчих хлоридів титану. Тому при використанні 60...65 % Mg подачу $TiCl_4$ припиняють, а реактор витримують близько 1 години при 900 °C для завершення відновлення нижчих хлоридів і більш повного відділення хлористого магнію, який після витримки витягається з реактора.

4.4 Фізико-хімічні основи концентраційних плавок

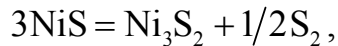
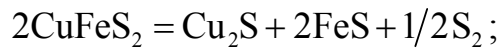
Ціль окисної концентраційної планки полягає в переведенні вихідної металургійної сировини, що складається із суміші сульфідних і окиснених з'єднань, у розплавлений стан для його розподілу на штейнову і шлакову фази та добування основних коштовних складових вихідної сировини в штейн. Так при переробці сульфідних мідних і мідно-нікелевих концентратів або окиснених нікелевих руд у штейн відповідно витягають мідь, мідь і нікель або нікель.

Штейн це сплав нижчих сульфідів металів, стійких при підвищених температурах. Основною складовою штейнів рудних плавок є сульфід заліза. Сульфіди кольорових металів Cu, Ni, Pb, складають, як правило, меншу частину маси промислових штейнів.

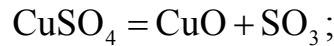
Усі промислові штейни є гарними колекторами благородних металів. Концентрація благородних металів у штейнах в умовах плавки в сотні раз перевищує концентрацію цих металів у співіснуючій зі штейном шлаковій фазі. Втрати благородних металів з вихідної сировини в промислових умовах пропорційні механічним втратам штейну зі шлаками. Високе добування благородних металів у штейн робить плавку найбільш здійсненим способом добування цих металів з рудної сировини. Тому в цей час значну частину благородних металів одержують не спеціальними методами обробки рудної сировини, а мідної, свинцевої і нікелевої плавками та наступним їхнім добуванням із чорнових металів.

Штейни від другого продукту плавки – шлаків, відрізняються більш високою щільністю і більш низькими значеннями температур плавлення та в'язкості. Тому розподіл продуктів плавки не викликає утруднень і відбувається в рідкому стані в міру здійснення ліквідаційних процесів.

При нагріванні вихідної металургійної сировини з метою виділення з нього штейнової фази в ньому протікають різні фізико-хімічні перетворення: випар вологи, нагрівання й плавлення шихти, дисоціація вищих і складних сульфідів на стійкі в умовах плавки найпростіші сульфіди

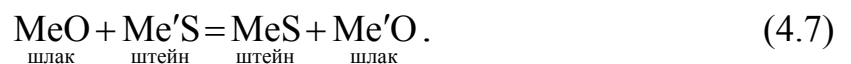


дисоціація сульфатів і карбонатів



взаємодія компонентів шихти і продуктів їх хімічних перетворень між собою, які супроводжуються утворенням штейну і шлаків, взаємодія газової фази із шихтою і розплавом, а також твердих, рідких і газоподібних фаз із футеровкою печі. Особливе місце при цьому займають ті перетворення, які істотно впливають на розподіл цінних компонентів між продуктами плавки і, отже, визначають добування потрібних металів у штейнову фазу.

Дійсно, у рудній сировині кольорові метали, як правило, присутні у вигляді не тільки сульфідних з'єднань, але і різних оксидів. Наприклад, продукт окисного випалу сульфідних мідних концентратів містить мідь і у вигляді сульфїду, і у вигляді оксидів та феритів міді. Окиснені нікелеві руди, широко використовувані для отримання нікелевих штейнів, містять нікель тільки у вигляді простих і складних оксидів. Тому основною реакцією, що визначає добування цінних металів у штейн, є взаємодія між оксидами цінних компонентів MeO і сульфїдами менш цінних елементів Me'S вихідної шихти, тобто реакція



Звичайно ця реакція протікає між штейнковою і шлаковою фазами, тому розподіл елементів між фазами визначається величиною константи рівноваги

$$K = \frac{[(\text{MeS})(\text{Me'O})]}{[(\text{MeO})(\text{Me'S})]}.$$

Константа рівноваги, як відомо, залежить від зміни енергії Гіббса цієї реакції

$$\ln K = -\frac{G_T^0}{RT},$$

яка може бути розрахована за рівняннями:

$$\Delta G_T^0 = \Delta G_{\text{MeO}}^0 + \Delta G_{\text{Me'S}}^0 - \Delta G_{\text{Me'O}}^0 - \Delta G_{\text{MeS}}^0; \quad (4.7a)$$

$$\Delta G_T^0 = (\Delta G_{\text{MeO}}^0 - \Delta G_{\text{MeS}}^0) - (\Delta G_{\text{Me'O}}^0 - \Delta G_{\text{Me'S}}^0). \quad (4.7б)$$

Останнє вираження показує, що величина зміни енергії Гіббса реакції (4.7a) залежить від різниці двох різниць між спорідненістю до кисню і сірки відповідної пари металів, як показано в (4.7б) Ці різниці для різних температур розраховані і дані на рис. 4.7.

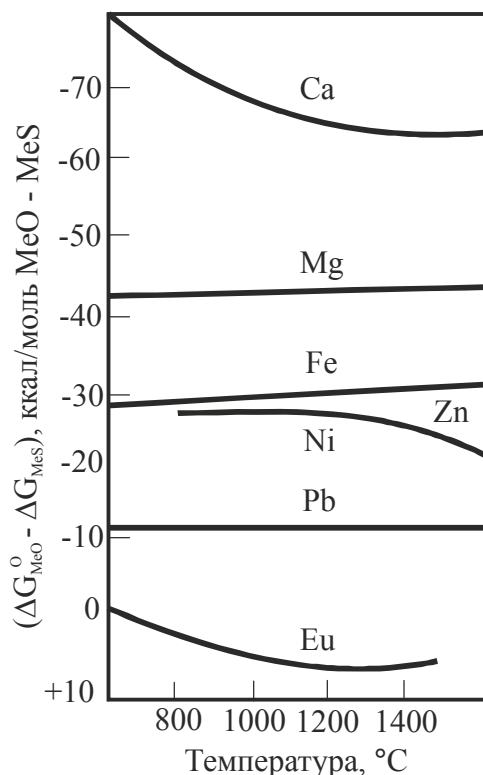
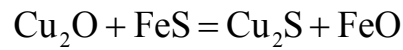


Рисунок 4.7 – Криві залежності різниці у сродстві до кисню і сірки у металів від температури

Згідно з діаграмою можна скласти уявлення про розподіл тієї або іншої пари металів між штейнової і шлакової фазами. Якщо, наприклад, взяти мідь і залізо, то видно, що в умовах термодинамічної рівноваги при достатній кількості сірки в шихті основна час-

тина міді буде сконцентрована у вигляді сульфїду в штейні, а залїзо, вїрніше його закис, перейде в шлак.

Детальні розрахунки пїдтверджують зроблений вище висновок про розподїл оксидів міді при плавці недогарка на штейн. Так при 1200 °С реакція



характеризується зміною енергїї Гїббса, яке рївно

$$\Delta G_{1200}^0 = -116 \text{ кДж/моль} .$$

Цїй змїні енергїї Гїббсу вїдповїдає $K = 1 \cdot 10^{4,1}$. Приймаючи, що $[\text{FeO}]$ у шлаку змїнюється вїд 0,2 до 0,4, а $(\text{Cu}_2\text{S}):[\text{FeS}]$ вїд 0,137 до 2,23, розрахунками можна довести, що концентрація закиси міді, що не прореагувала, в умовах промислової плавки і, отже, її хїмїчні втрати складають мїзерно малу величину порядку $4,25 \cdot 10^{-4} \%$ (моль).

Якщо для окиснених нїкелевих руд у якості сульфїдизатора використовувати FeS або CaS, то нїкель у процесї плавки, згїдно з діаграмою на рис. 4.7, буде поводитися аналогїчно оксидам міді, тобто при достатнїй кїлькості сульфїдизатора вїн буде переходити в штейнову фазу. Дїйсно реакції сульфїдизації оксиду нїкелю сульфїдами залїза і кальцію

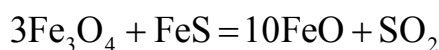


характеризуються високими негативними значеннями змїн енергїї Гїббсу, які вїдповїдно рївнї -70 і -202 кДж/моль. Цим змїнам вїдповїдають великі значення констант рївноваги ($1 \cdot 10^{2,3}$ і $1 \cdot 10^{6,4}$), які вказують на те, що нїкель, також як і мїдь, буде при плавці концентруватися в штейні.

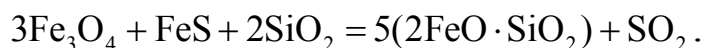
Добування коштовних компонентів у штейн, як показує практика роботи сучасних заводів, залежить не тїльки вїд повноти протїканнї розглянутих вище реакцій, але в значнїй мїрї і вїд поведїнки оксидів залїза в процесї плавки. При плавці матерїалів з пїдвищеним вмістом залїза особливу увагу слїд придїляти магнетиту. Маг-

нетит надходить у процес із недогарком, якщо переробляються обпалені сульфідні концентрати міді або нікелю, з рудою, якщо нікель у штейн видобувається з окиснених нікелевих руд, а також з оборотними конвертерними шлаками.

Негативний вплив магнетиту на техніко-економічні показники процесу плавки на штейн пов'язане з тим, що він в умовах плавки досить добре розчиняється як у штейнах, так і в шлаках. Розчинення магнетиту в основних продуктах плавки супроводжується зниженням щільності штейнів і ростом цього показника для шлаків. Зниження різниці в щільності продуктів плавки знижує ефективність їх ліквідаційного розділення і, отже, приводить до росту механічних втрат кошовних компонентів зі шлаками. Крім того, при великих кількостях магнетиту можливо утворення самостійної магнетитової фази, яка внаслідок високої температури плавлення¹ буде виділятися на черені печі, що суттєво утрудняє роботу печі. Тому повнота руйнування магнетиту в процесі плавки в основному визначає техніко-економічні показники процесу одержання штейнів. При підвищених температурах розкладання магнетиту можливо в результаті його відновлення сірчистим залізом. Реакцію взаємодії магнетиту із сульфідом заліза



неодноразово вивчали. Дослідники дійшли висновку, що взаємодія в цій системі помітно тільки при температурах вище 1200 °С. Однак навіть при цих температурах, як показують термодинамічні розрахунки, повнота відновлення магнетиту невисока ($K_{1200}=2,47 \cdot 10^{-3}$). Тому, з метою підвищення повноти розкладання магнетиту, відновлення здійснюють у присутності кремнезему. Ця реакція відновлення магнетиту, що протікає за таких умов, може бути записана в наступному виді:



Для неї зміна енергії Гіббсу при 1200 °С дорівнює $-27,39$ кДж/моль, а константа рівноваги рівна 38,2. З наведених даних ви-

¹ Температура плавлення магнетиту дорівнює 1597 °С

пливає, що взаємодія магнетиту із сірчистим залізом у присутності кремнезему протікає повніше. Тому у виробничих умовах плавку вихідної шихти, що містить значну кількість магнетиту, проводять із добавкою кварцових флюсів. Причому кількість флюсів, що додаються у вихідну шихту, залежить від вихідної сировини. Так, статистичний аналіз роботи відбивних печей Алмаликського гірничо-металургійного комбінату дозволив визначити взаємозв'язок між втратами міді зі шлаками (C_{Cu} , %) і вмістом кремнезему в шлаках (C_{SiO_2} , %) у вигляді наступного регресійного рівняння:

$$C_{Cu} = 3,455 - 0,1417C_{SiO_2} + 0,001683C_{SiO_2}^2.$$

Експериментальна перевірка висновку про вплив концентрації кремнезему на втрати міді, проведена на відбивній печі діючого заводу, показала, що, по-перше, отримане регресійне рівняння достатнє точно описує взаємозв'язок між втратами міді і вмістом у шлаках кремнезему і, по-друге, стосовно до концентратів, що переробляються на Алмаликському гірничо-металургійному комбінаті, плавку слід вести на шлаках, що містять 40...45 % SiO_2 . Як показали промислові випробування при плавці концентратів без конвертерного шлаку, вміст міді у відвальних шлаках зменшується з 0,43 до 0,2 % при одночасному збільшенні вмісту кремнезему в шлаках з 32,2 до 43 %.

Головною умовою штейно- і шлакоутворення, поряд з повнотою протікання описаних вище реакцій, є тонке здрібнювання флюсів і гарне змішування компонентів шахти. Очевидно, підвищення температури в реакційному просторі і зниження температури утворення шлаків буде інтенсифікувати процес плавлення шихти, тому що температура плавлення штейнів завжди нижче температури плавлення шлаків. Температура плавлення основних сульфідів та їх евтектик наведена нижче.

Сульфід	Температура плавлення, °C	Евтектика	Температура плавлення, °C
Cu_2S	1130	$Cu_2S-Ni_3S_2$	995
Fes	1190	Cu_2S-PbS	550
Zns	1900	$Cu_2S-Ni_3S_2$	728
Pbs	1100	$FeS-ZnS$	1080
Ni_3S_2	790	$FeS-PbS$	863

Температура плавлення шлаків залежить від співвідношення в них основних шлакоутворювальних оксидів. Склад шлаків і, отже, їхня температура плавлення залежать від складу вихідних концентратів і флюсів. Так, плавку мідних концентратів зі зниженим вмістом в їх складі цинку, %: 18...34 Cu, 7,5...9,0 Fe, 6...18 S₂, і 20...45 SiO₂, ведуть на шлаках зі вмістом у них, %: 40...48 SiO₂, 12...20 CaO, 12...16 FeO і 10...15 Al₂O₃.

При переробці сульфідних концентратів, що містять 10...12 % Cu і 7...8 % Zn, доцільно обпалювати їх на недогарок, що містить близько 9...12 % загальної сірки перед плавкою на штейн. При плавлі такого недогарка одержують штейни, у якому є 40 % Cu і більш. При цьому до 80 % Zn (вихідного) переходять у шлаки, 8...12 % у гази і тільки 8...9 % у штейн. При цьому шлаки містять, %: 30...32 SiO₂, до 46 FeO, 3...5 CaO і 10...15 ZnO. Знижений вміст кремнезему у шлаках з високим вмістом цинку пов'язане з вимогою наступного процесу їх переробки з метою добування цинку методом ф'юмінгування. Практика роботи ф'юмінг-установок показує, що процес успішно протікає, коли вихідні шлаки містять менш 32 % кремнезему.

4.5 Технологія мідних, нікелевих і мідно-нікелевих штейнів

У теперішній час для виробництва штейнів кольорових металів, в основному, використовують відбивні, шахтні і електротермічні печі.

Виробництво мідних штейнів у відбивних печах. Сучасна відбивна піч довжиною 28...35, шириною 7...10 і висотою 4 м має площу черену від 180 до 330 м². У такій печі маса рідкої ванни зі штейну і шлаків досягає 1000 т. Стіни відбивної печі на всю висоту викладають магнезитовою вогнетривкою цеглою. Відповідальні частини внутрішньої кладки стін печі в області ванни і у місцях випуску штейну і шлаків викладають із хромомагнезитової цегли. Під печі роблять із вогнетривкої хромомагнезитової цегли і з магнезитової набійки. Із цією метою її нагрівають до 1400...1500 °C і заливають гарячим конвертерним шлаком, що виходить при продувці штейну без флюсів. Цей шлак витримують якийсь час у розплавлен-

ному стані, потім знижують температуру до 900...1000 °С і просочують здрібненим магнезитом на глибину 150...170 мм. Товщина такого поду складає 1,5 м.

У сучасних відбивних печах передбачені підвісні склепіння. Так на Алмаликському мідеплавильному заводі склепіння радіусом 8500 мм набране дугами із хромомагнезитової цегли. Між цеглинами однієї дуги прокладені пластини з листової сталі товщиною 0,8...1,0 мм. Виступаючі смуги листової сталі підвішені на куточки, які у свою чергу підвішені до аркових балок, що опираються на кронштейни, приварені до вертикальних стійок кріплення печі. Склепіння відбивної печі втримується кріпленням, яке складається з парних швелерних стійок, стягнутих поперечними і поздовжніми гуртами із круглого заліза діаметром 50...63 мм. Довгі гурти роблять із коротких, з'єднуючи їх муфтами.

У сучасних відбивних печах аптейк (газовідвідний пристрій печі) виконують похилим, обтічної форми, що плавно переходить у боров печі. Такий пристрій аптейка дозволяє пропускати велику кількість газів і спалювати значну масу палива. По борову газу з температурою 1250...1300 °С поступають у казани-утилізатори, де тепло газів, що відходять, використовується для виробництва пари. Потім газу попадають в електрофільтри і проходять у димар.

Для завантаження шихти у склепінні відбивної печі уздовж бічних стін роблять 20...23 отвори діаметром 300 мм із кожної сторони печі, у які вставляють завантажувальні рукава, що служать для подачі в піч шихти. Для подачі і розподілу шихти по довжині робочого простору печі використовують вібро- і скребкові конвеєри, а також закриті вагонетки, що пересуваються електровозами.

У топковому торці печі передбачені отвори для газових пальників або форсунок, за допомогою яких піч опалюється кам'яновугільним пилом, мазутом або природним газом. У відбивних печах на корисну роботу, тобто власне на плавлення шихти, витрачається відносно невелика частина палива; більша частина його йде на відшкодування різних втрат і нагрівання газів, які з високою температурою йдуть у газохідну систему. Звичайно витрата палива в 3...4 рази перевищує теоретичну кількість, яка необхідна для плавлення

шихти з усіма її хімічними перетвореннями і взаємодіями, і складає 2930...4100 МДж/т при плавці гарячої обпаленої шихти і 4200...6300 МДж/т при роботі із сирію необпаленою шихтою. Тому у вартості переділу відбивної плавки основна стаття витрат є витрата палива, на частку якої приходиться до 50 % суми всіх витрат по переділу, а іноді й більш.

У цілому плавильна здатність відбивної печі і її економічні показники при прийнятому способі підготовки шихти визначаються організацією теплової роботи печі, тобто умовами спалювання палива і теплопередачі від розпечених стін склепіння і газового потоку до шихти і ванні печі.

Незалежно від виду палива при плавці у відбивних печах необхідно створювати концентрований факел для спалювання палива, у якому температура газів повинна мати максимальне значення. Довжина факела горіння залежно від виду палива і параметрів дуття (співвідношення первинного і вторинного повітря, температури підігріву, вмісту кисню та ін.) звичайно змінюється в межах 5...12 м. Цю особливість роботи відбивних печей слід урахувати при організації завантаження шихти і її розподілі по довжині печі, тому що в зоні горіння палива плавиться основна кількість шихти. Інша частина печі виконує головним чином роль відстійника рідких продуктів плавки (рис. 4.8).



Рисунок 4.8 – Діаграма плавлення шихти по довжині відбивної печі

Внаслідок того, що передача тепла від газів до шихти здійснюється в основному за рахунок випромінювання і конвекції, підвищення температури газів у факелі супроводжується ростом основних техніко-економічних показників роботи відбивних печей. То-

му вибір палива і схеми його підготовки до спалювання, використання для дуття підігрітого повітря і збагачення останнього киснем сприяють зростанню основних показників печі. Наприклад, при опаленні відбивних печей вугіллям найвищі показники роботи одержують при використанні вугілля із обмеженим вмістом золи (8...12 %) і досить високим вмістом летучих речовин (25...35 %). При цьому схема підготовки вугілля до спалювання повинна містити в собі процеси попереднього їхнього сушіння і здрібнювання до крупності 84 % класу -0,074 мм. Для спалювання вугільного пилу в промислових умовах найпоширеніші турбулентні пальники продуктивністю близько 1000 кг/ч. Кожна відбивна піч має 5...6 таких пальника, які працюють із коефіцієнтом надлишку повітря 0,92 і співвідношенням первинного повітря до вторинного, рівним 0,5.

Схема підготовки мазуту до спалювання включає процес його попереднього зневоднювання і підігріву до 65...90 °С гострою парою. Підготовлений мазут надходить у трубчасті форсунки середнього тиску продуктивністю близько 400 кг/год під тиском 152...202 кПа.

Підігрів вторинного повітря для спалюванні палива, як показують металургійні розрахунки і практика роботи ряду діючих підприємств, суттєво підвищують техніко-економічні показники роботи відбивних печей. Так, підігрівши 85 % повітря до 200 °С збільшує питомий проплав печей на 22,0 % при зниженні питомої витрати палива на 18,0 %. При підвищенні температури повітря дуття до 500 °С ці показники відповідно зростають до 56 і 36 %. Використання повітря, збагаченого киснем, дозволяє ще більше знизити витрати палива і поліпшити інші показники процесу (табл. 4.3).

Таблиця 4.3 – Основні техніко-економічні характеристики відбивної плавки сульфідних мідних концентратів на повітряному і повітряно-кисневому дутті

Характеристика	Повітряне дуття	Повітряно-кисневе дуття, % O ₂		
		25	30	35
Питомий проплав, т(м ² ·доб)	3,62	4,32	5,15	5,67
Витрата у.т., кг/т шихти	264	220	185	168
Зміст міді в шлаках, %	0,49	0,43	0,44	0,44
Зміст SO ₂ , у газах, %	3,37	6,2	6,8	7,2

Основними завданнями плавки мідних концентратів або недогарка на штейн є розплавлювання шихти концентратів, флюсів і оборотних матеріалів і одержання штейнів і шлаків заданого складу. Основна кількість концентратів переробляють на штейн у відбивних печах. У них переробляють сировину, підсушені або обпалені концентрати. Шихта відбивної плавки складається із сульфідів, оксидів, сульфатів, карбонатів і інших з'єднань. Однак процеси у відбивній печі визначаються в основному поведінкою сульфідів і оксидів, тому що на їхню частку доводиться приблизно 90 % маси матеріалів, що завантажуються.

Процес утворення штейну і шлаків зводиться до того, що добре перемішана шихта, що перебуває у відкосах відбивної печі (рис. 4.9), поступово прогрівається теплом гарячого потоку газів, а також випромінюванням від стін і склепіння печі. По досягненню певної температури починається дисоціація вищих сульфідів і карбонатів. Одночасно з дисоціацією вищі сульфіди в контакт з оксидами і сульфатами вступають у взаємодію, у результаті якого виділяється сірчистий газ. У міру підвищення температури шихти нижчі сульфіди, сплавляючись між собою, утворюють розплав штейну, який у вигляді крапель стікає по поверхні твердих часток шихти на поверхню розплаву. У процесі стікання краплі штейну розчиняють і, отже, концентрують у собі благородні метали, які перебували в шихті. Крім того, у штейн переходять і інші елементи (Se, Te та ін.). З поверхні розплаву штейн проходить через шар шлаку і концентрується на поді печі. Подальше підвищення температури шихти супроводжується взаємодією оксидів між собою, що приводить до утворення шлаків, їх плавленню і стіканню на поверхню розплаву.

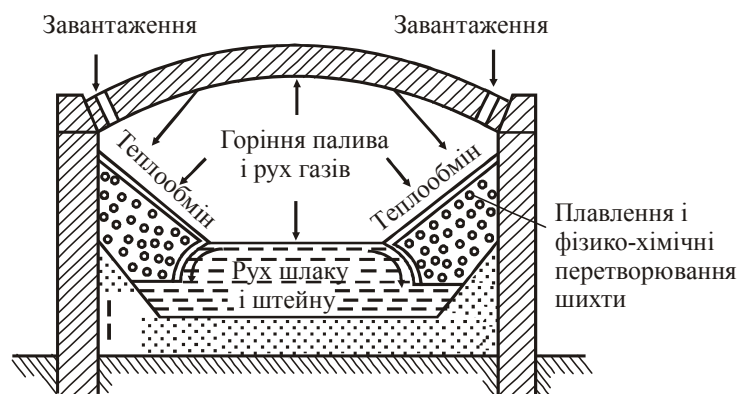


Рисунок 4.9 – Загальна схема плавки у відбивної печі

Загальна характеристика роботи сучасної відбивної печі представлена в табл. 4.4.

Таблиця 4.4 – Техніко-економічні характеристики роботи відбивних мідеплавильних печей

Характеристика	Варіанти			
	1	2	3	4
Види палива	вугільний пил	вугільний пил	мазут	мазут
Концентрати	обпалені	обпалені	сировина	сировина і обпалена
Витрата у.т., % шихти	23	6	18	23
Температура повітря, °С	–	150...200	230...290	–
Питомий проплав шихти, т(м ² ·доб)	4,2	8,6	4	4,2
Вміст міді в штейні, %	33	26	20	33
Добування міді в штейн, %	98	95,1	–	06,7
Вміст міді в шлаках	0,57	0,41	0,4	0Ю6

З цих даних безпосередньо випливає, що основні техніко-економічні показники змінюються в широких межах, наприклад, питома продуктивність - від 3,3 до 8,6 т/м² в добу; витрата умовного палива - від 6 до 23 %. При цьому мінімальна витрата (6 %) відзначається при переробці обпалених концентратів з попереднім підігрівом повітряного дуття.

Десульфурація при плавці залежно від мінералогічного складу змінюється в межах від 15 до 50 %. Максимальна десульфурація має місце при плавці необпалених сульфідних матеріалів з високим вмістом у них вищих сульфідів піриту і халькопірита. У більшості випадків десульфурація складає 20...30 %.

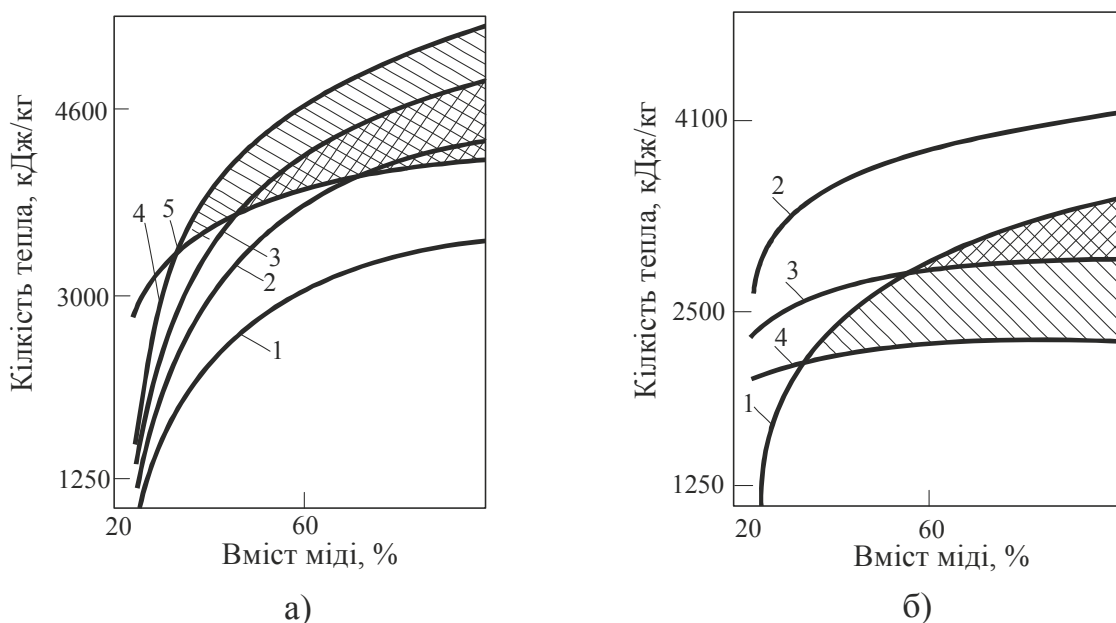
Вміст і загальні втрати міді в шлаках залежать від їхнього складу і складу одержуваних штейнів. У шлаках з високим вмістом кремнезему і оксиду кальцію відношення концентрації міді в штейні до цього параметра в шлаках звичайно перевищує 100, а у шлаках, з високим вмістом заліза, це відношення менше 100.

Добування міді в штейн коливається в межах 94...97 %; добування в штейн благородних металів звичайно відповідає добуванню міді або трохи перевищує цей показник. У штейн добувається

60...70 % селену, телуру, індію та деяка кількість миш'яку, сурми, свинцю, цинку, кадмію та ін.

Плавка мідних концентратів у зваженому стані. Існують два різновиди плавки сульфідних концентратів у зваженому стані: на кисневому дутті і на нагрітому повітрі. Заміна відбивних печей апаратами для переробки сульфідних концентратів на штейн у зваженому стані пов'язана з можливістю повного виключення іуглецевого палива із процесу, внаслідок використання енергії окиснення сульфідів вихідної сировини.

Розглянемо можливість створення умов автогенності на прикладі плавки стандартного концентрату, що містить, %: 20 Cu; 37,35 Fe, 42,65 S, з одержанням відвальних шлаків (36 % SiO_2 і 6 % CaO). Для цього випадку, як показують розрахунки, співвідношення між тепловиділенням шихти (рис. 4.10, а, крива 1) і витратою тепла на процеси штейно- і шлакоутворення, а також втратами в навколишнє середовище (рис. 4.10, а, крива 5), не забезпечує автогенності процесу при роботі на повітряному дутті.



а – при різній температурі повітряного дуття (1 – тепловиділення шихти; 2-4 – прихід тепла при температурі дуття відповідно 500, 750 і 1000 °С; 5 – витрата тепла);

б – при різному вмісті кисню в дутті (1 – тепловиділення шихти; 2-4 – витрата тепла при вмісті кисню в дутті відповідно 21, 40, 95 %)°

Рисунок 4.10 – Области автогенного протікання зваженої плавки

Автогенність може бути забезпечена при введенні додаткового тепла в результаті попереднього нагрівання повітря дуття або зменшення втрат тепла з газами, що відходять, досягаються збагаченням дуття киснем. Дійсно, з даних (рис. 4.10, а, крива 3) видно, що при зваженій плавці стандартного сульфідного концентрату автогенність процесу досягається при нагріванні повітря дуття вище 500 °С. Застосування технічного кисню дозволяє вести процес автогенно при роботі на штейні, що містить більш 35 % Cu (рис. 4.10, б).

Області автогенного протікання зважених плавкок стандартного концентрату (заштриховані ділянки на рис. 4.10, а, б) на шлаку заданого складу залежать від температури або вмісту кисню в дутті. При підвищенні температури дуття, наприклад від 500 до 1000 °С, область автогенності збільшується при вмісті в штейні від 80...100 до 36...100 % Cu. Підвищення вмісту кисню в дутті від 40 до 95 % розширює цю область від 53...100 до 35...100 % Cu у штейні. Таким чином, при зваженій плавці в автогенному режимі, змінюючи умови плавки, можна одержати штейн із більшим діапазоном зміни в ньому вмісту міді, аж до металу.

Мінімальний вміст міді в штейнах зважених плавкок в основному визначається теплотехнічними факторами - рівновагою приходу і витрати тепла, при якій досягається автогенність процесу. Максимальний вміст міді в штейнах визначається технологічними факторами - втратами міді зі шлаками, температурою факела і розплаву, що визначають зношування кладки печі. З урахуванням негативного впливу високих температур на термін служби кладки, а також більших втрат міді зі шлаками, у сучасній металургійній практиці зважену плавку мідних концентратів проводять на штейні, що містить до 60 % Cu.

Типовим прикладом використання технічного кисню для плавки на штейн сульфідних мідних концентратів є робота киснево-смолоскипових печей заводу Коппер-Клифф (США). На заводі Коппер - Клифф мідні концентрати надходять у плавильну піч із торця пальника за допомогою технічного кисню, що подається під тиском 182 кПа. Частки концентрату при цьому інтенсивно окислюються, а

продукт окиснення розплавляється і накопичується у ванні печі, де відбувається остаточне формування штейнової і шлакової фаз та їх розподіл. Тепла, що виділяється при горінні сульфідів у струмі кисню, при вмісті сірки в концентраті вище 24 %, досить для розплавлення концентратів і флюсів без уведення палива. Через високу температуру реакції окиснення протікають до повного використання кисню, незважаючи на відносно невеликий час перебування часток у зваженому стані (2...2,5 с).

При плавці у зваженому стані сполучаються два процеси - випал і власне виплавляння на штейн. Тому процес плавки відрізняється високою десульфурацією, що досягає 75 %, замість 20...30 % при відбивній плавці. Це дозволяє одержувати дуже багаті штейни, що містять до 70 % Cu. Склад штейнів при такій плавці можна регулювати, змінюючи кількість кисню, що подається до печі. У результаті одержання багатих штейнів в окисній атмосфері печі до складу шлаків входить 3,7...1,2 % Cu замість 0,3...0,35 % при відбивній плавці. Для зниження вмісту міді в таких шлаках із протилежного кінця печі киснем вдмухують піритний концентрат. Відстоювання шлаків над бідним штейном, що утворюється в цьому кінці печі, дозволяє знизити вміст міді в шлаках до 0,4...0,5 %.

Гази, що утворюються в процесі киснево-зваженої плавки, містять до 90 % SO₂. Їх можна досить ефективно використовувати для одержання елементарної сірки або сарною кислоти, у той час як гази відбивної печі практично не утилізують.

Велика економічність плавок цього виду пояснюється тим, що вони не вимагають витрат палива. При дешевій електроенергії, від витрати якої залежить вартість кисню, киснево-зважена плавка рентабельніше відбивної. Вона особливо ефективна в районах з інтенсивним сільськогосподарським виробництвом, тому що не забруднює атмосферу сірчистим ангідридом

Продуктивність печі досягає 12 т/(м²·доб), що майже втричі вище продуктивності відбивної печі. Добування міді в штейни становить 96...97 %. Завдяки одержанню більш багатого штейну знижується вартість його переробки в конвертерному переділі.

Технологія переробки мідних концентратів у зваженому стані на нагрітій повітрі полягає в наступному; сульфідний мідний кон-

центрат після підсушування до вологості 1 % перемішується із флюсом, і готову шихту подають у бункер, і звідси - у центральну трубу пальника. До пальника підведений підігрітий до 500...550 °С повітря, яке при виході з пальника переводить шихту у зважений стан. Внаслідок гарного контакту сульфідних мінералів з киснем газової фази шихта інтенсивно окиснюється. Тепла, виділюваного при окисненні сульфідів, досить для розплавлювання шихти. Розплав збирається у відстійній частині печі і там штейн відділяється від шлаків.

Внаслідок високої десульфурації (60...70 %), так само, як у попередньому процесі, одержують штейни, що містять понад 50 % Си. Шлаки з 1,5...1,7 % Си надходять в електропіч, у якій і збіднюються. В деяких випадках їх переробляють методами флотації. При цьому одержують багатий мідний і залізний концентрати. Добування міді зі шлаків досягає 85 %.

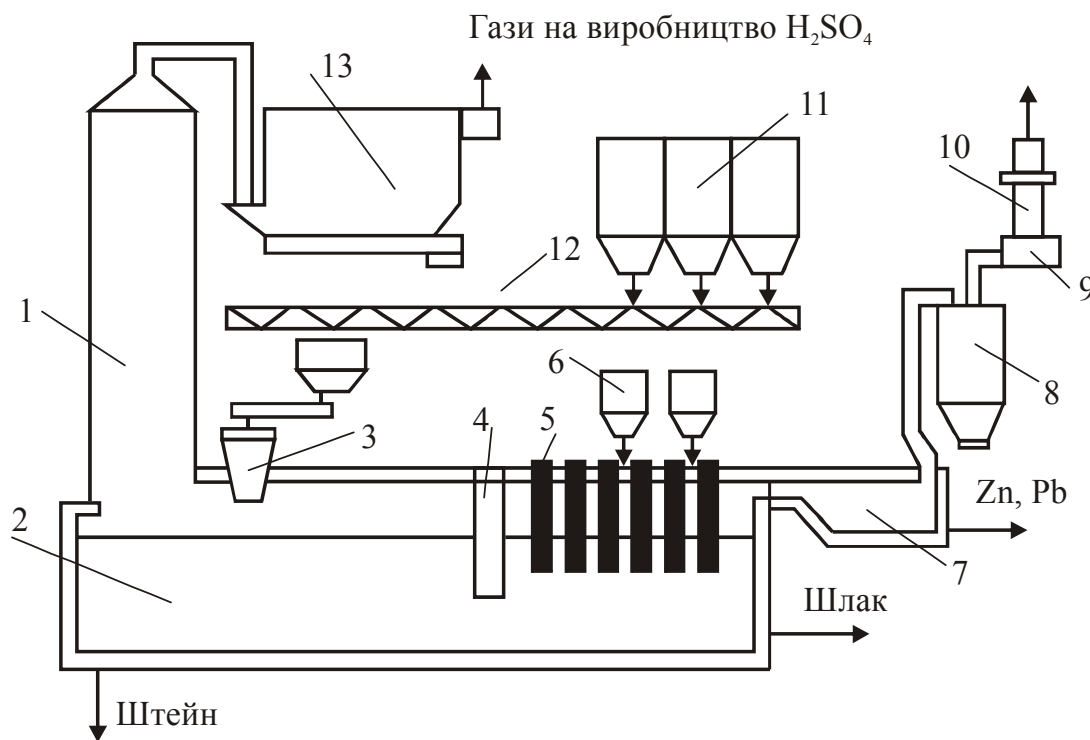
Киснево-зважена циклонна електротермічна плавка сульфідних матеріалів. У промисловості запропонований, досліджений і впроваджений і промислово експлуатацію принципово новий і високоефективний спосіб для переробки складних за складом поліметалевих сульфідних руд, зокрема, мідно-цинкових сульфідних концентратів.

Цей спосіб, заснований на раціональному застосуванні технічного кисню (КИ), процесів зваженої (В) і циклонній (Ц) плавок з електротермічною (ЕТ) доробкою розплаву, що утворюється, одержав назву Кивцет-Процесу.

Сутність кивцетної технології переробки сульфідних, наприклад, мідно-цинкових концентратів полягає в тому, що основні переділи здійснюються в одному апараті, у якому концентрат у розпиленому стані спочатку дуже швидко окислюється технічним киснем і плавиться в плавильному пристрої малого об'єму з наступним розділенням шлаків і штейну у відстійній зоні. Потім в електротермічній частині шлаки піддають відновленню з метою сублімації парів цинку і збіднення шлаків по міді.

При планці сульфідних концентратів з використанням технічного кисню, як було показано вище, виділяється така кількість тепла, якого досить не тільки для автогенного протікання процесу ви-

палу - плавки, але й для компенсації значної частки енерговитрат на відновні процеси. Апаратурна схема кивцетного комплексу представлена на рис. 4.11.



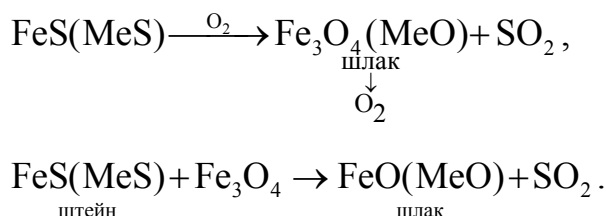
1 – газохід; 2 – відстійна частина; 3 – циклон; 4 – кесонірована стінка; 5 – електроди; 6 – бункер для вуглецевого відновника; 7 – конденсатора; 8 – циклон; 9 – електрофільтри; 10 – труба; 11 – бункер для зберігання концентратів і флюсів; 12 – шнековий живильник; 13 – пристрій для очищення газів від пилу

Рисунок 4.11 – Принципова схема роботи печей для киснево-зваженої циклонної електротермічної плавки сульфідних концентратів:

Переробка, наприклад, мідно-цинкових концентратів у такій установці здійснюється в такий спосіб. Попередньо підсушений у трубчастих обертових печах цинковий-мідно-цинковий сульфідний концентрат безупинно подається в циклон установки разом з технологічним киснем.

У циклоні в початковий момент відбувається окиснення сульфідів, причому у зв'язку з високою концентрацією кисню в газовій фазі в цей момент можливе переокиснення заліза до магнетиту. Внаслідок високої питомої поверхні концентрату реакції окиснення протікають із більшими швидкостями, і відбувається інтенсивне тепловиділення, що супроводжується розплавленням вихідного матеріалу і переходом продуктів окиснення - у першу чергу сульфід-

дів міді та заліза - у рідку фазу. Сульфід цинку ($t_{\text{пл}}=1800\text{ }^{\circ}\text{C}$) при обмеженому його вмісті в шихті (10...12 %) розчиняється в первинному розплаві $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}$, тобто в наступні моменти реакції окиснення сульфідів повністю відбувається в рідкій фазі. Сульфідна і оксидна фази, що утворюється в результаті її окиснення, взаємодіють із киснем незалежно друг від друга. При цьому в реальних умовах відбувається переокиснення силікатної частини розплаву супроводжуване появою в ній тривалентного заліза. Однак магнетит при високих температурах взаємодіє із сульфідами свинцю, міді, заліза і цинку, тому переокиснення силікатного розплаву слід розглядати як одну зі стадій доставки кисню до сульфідного розплаву. У підсумку, з урахуванням цієї стадії процес окиснення (на прикладі FeS) можна представити у вигляді наступної схеми:

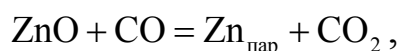


У випадку плавки концентратів з підвищеним вмістом у них цинку (>15 %) для забезпечення заданого ступеня десульфурації процес необхідно проводити зі значним надлишком кисню в порівнянні з теоретично необхідною його кількістю, що приводить до появи в силікатній частині розплаву великих скупчень магнетиту. Тому в циклоні відновлення магнетиту (якщо воно відбувається по розглянутій вище схемі) не встигає закінчитися. Ця реакція завершується в міру перетікання силікатного розплаву в розділову і електротермічну частині установки.

Ідеальний контакт компонентів сульфідної сировини з киснем у циклоні дозволяє розвивати температури порядку 1000...1800 °С, що дозволяє здійснювати реакції окиснення з високими швидкостями, а постійний надлишок сульфідів у розплаві забезпечує майже повне використання кисню. Ці властивості кивцетного процесу надають можливість регулювання співвідношення шихти і кисню досить точно забезпечити заданий ступінь десульфурації і, отже, заданий склад штейнів, що утворюються.

Отриманий при циклонній плавці силікатний-сульфідно-силікатний розплав стікає в розділову камеру, де поряд з розширюванням розплаву протікають також реакції відновлення магнетиту. Потім силікатний розплав надходить в електротермічну частину установки для його доробки.

Процес доробки шлаків заснований на тому, що цинк, свинець і інші компоненти, концентруючись у шлаках, внаслідок високої десульфурації (90...92 %), у вигляді оксидів під дією відновників (вуглець, окис вуглецю) при високих температурах відновлюються до металу. Наприклад, для цинку цей процес протікає за реакцією



яка йде праворуч, тому що зміна енергії Гиббса цієї реакції

$$\Delta G_T^0 = -27,67T + 43620$$

є величиною негативною в умовах проведення електротермічного відновлення (1300 °С). Крім того, відомо, що металевий цинк при цій температурі існує в пароподібному стані, тому що температура його кипіння рівна 907 °С. Тому в міру відновлення він буде переходити в газоподібну фазу і концентруватися у возгонах. Аналогічно поведуться свинець, індій, германій і інші летучі з'єднання.

Збідніння силікатної частини розплаву міддю в електротермічній частині апарата проводиться внаслідок не тільки осадження з нього суспензії часток штейну, але й зниження концентрації міді в шлаках у результаті її відновлення. Як показує робота промислової установки, вміст міді в шлаках знижується від 1,2 % у розплаві розділової частини до 0,4 % у відбудовнової частині апарата.

У такий спосіб кивцетний спосіб переробки мідних концентратів інтенсифікує процес плавки, зменшує теплові витрати і забезпечує комплексну переробку сировини. Цей метод особливо ефективний для переробки високосірчастих багатих благородними металами концентратів. За один технологічний цикл у цьому процесі використовується сірка з багатих сірчистим ангідридом газів, що містять до 90 % SO₂, для виробництва дешевої сірчаної кислоти,

рідкого сірчистого ангідриду, елементарної сірки, добувається мідь і благородні метали в штейн, а летучі компоненти йдуть у возгони.

Дійсно практика експлуатації кивцетного комплексу на мідеплавильному заводі показала високу ефективність його роботи. Установка переробляє мідно-цинкову шихту, що містить 16...18 % Cu, 6...8 % Zn, 1,5...2,0 % Pb. При плавці одержують штейн, що містить близько 50 % Cu. В штейн добувається 96,5...97,5 % Cu, що на 2 % вище в порівнянні з існуючою раніше технологією переробки такої сировини в шахтних печах. У штейн також добувається 95...96 % золота і срібла та до 60 % Pb. Практично повністю добуваються із сировини сірка і 70...75 % цинку, який раніше повністю губився.

Одержання нікелевих штейнів з окиснених нікелевих руд у шахтних печах. Внаслідок неоднорідного складу окиснені нікелеві руди перед плавкою попередньо усереднюють. Із цією метою руди різного сорту складують в траншеї або в штабелі горизонтальними шарами. Руду при цьому не витрачають доти, поки штабель не заповниться до кінця. Її забирають грейферними кранами з торця штабеля таким чином, щоб у переробку направлялася суміш усіх сортів руди. Усереднену руду направляють на просівання для виділення великих шматків, здрібнювання яких довершується в конусні або шоккових дробарках. Відсіяну усереднену руду перед шахтної плавкою брикетують або піддають агломерації.

Брикетування усередненої відсіяної руди здійснюється за схемою, що включає до себе сушіння, шихтовку руди із сульфідизаторами, брикетування.

Сушіння руди здійснюється в барабанних сушарках із прямочинним рухом матеріалу і топкових газів. Температуру топкових газів, що надходять у сушарку, підтримують у межах 700...800 °C, і вони в сушарці прохолоджуються до 120...180 °C. Вміст води в руді в процесі сушіння знижується з 23...25 до 10...15 %. Сушильні барабани (діаметр 1,9...2,2, довжина 10...11 м) для забезпечення руху руди встановлюють із ухилом в 2...3 °. Частота обертання барабана 5 об/хв, продуктивність 20...24 т/год. Витрата палива коливається в межах 1,0...1,4 % маси сирової руди.

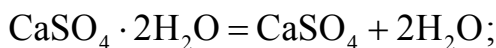
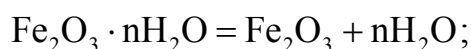
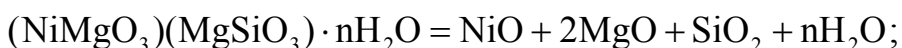
Підсушену руду сортують на гуркоті. З неї виділяють фракцію +30 мм, яка направляється в шахтну піч. Більш дрібна руда після шихтовки із сульфідизаторамн - піритом або гіпсом, надходить на брикетування. Брикетування шихти виконують при порівняно невисоких тисках порядку 4,9...9,8 МПа на валкових пресах.

Для згрудкування дрібних фракцій вихідної руди в ряді випадків використовують агломерацію. Необхідне для цього процесу тепло одержують від горіння коксу, що вводиться в шихту. Агломерацію проводять на стрічкових агломераційних машинах. У процесі агломерації одержують крупногрудковий і пористий матеріал - агломерат.

Ціль шахтної плавки окиснених нікелевих руд - добування нікелю в штейн і відділення штейну від основної маси порожньої породи, яка виводиться із процесу у вигляді шлаків. Для здійснення цього завдання в шахтній печі переплавляють шихту, що складається з агломерату або брикетів нікелевої окисненої руди, великих шматків руди, обертів, флюсів і сульфідизаторів. У якості флюсів використовують вапняк, сульфідизаторами служать гіпс або пірит.

Шахтна плавка складається з наступних основних процесів:

1) зневоднювання. У шихті вода перебуває у вільному виді і хімічно пов'язана з мінералами. Гігроскопічна (вільна) волога віддаляється із шихти при її нагріванні до 120...150 °С. Хімічно зв'язана вода віддаляється при нагріванні шихти до 500...700 °С, тому що процес виділення вологи супроводжується руйнуванням кристалічних решіток мінералів:



2) горіння палива. Уся теплова робота шахтної печі здійснюється за рахунок згоряння палива (коксу). Кокс при плавці окиснених руд є не тільки джерелом тепла, але й відновником у ряді реакцій. Теоретична температура горіння коксу досягає 2260 °С. Однак у дійсності температура завжди менше теоретичної і рівна 1450...1550 °С. Спад температури у фокусі печі пояснюється тим, що тепло, що виділяється в результаті горіння коксу, витрачається не тільки на нагрівання газів, що утворюються, але і на розплавлювання шихти, охолодження кесонів і т.д. Гази, що утворюються в процесі горіння, піднімаючись із фурменого пояса у верхню частину шахтної печі, нагрівають

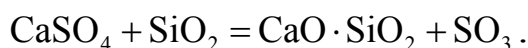
шихту до температур, при яких відбуваються основні фізико-хімічні перетворення;

3) перетворення піриту і гіпсу. Гіпс, втрачаючи воду, перетворюється в безводний сульфат кальцію, який при високих температурах може дисоціювати або відновлюватися до сульфату.

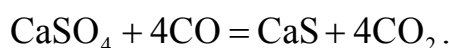
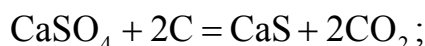
Сульфат кальцію помітно дисоціює при температурах вище 1200 °С за реакцією



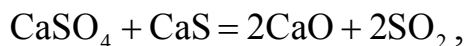
Ця реакція прискорюється, якщо в шихті присутня вільний кількість кремнезему, тому що останній зв'язує кальцій і виводить його із зони реакції:



При температурах вище 700 °С у присутності закису вуглецю або вуглецю можливі реакції відновлення гіпсу до сульфідів:



При цьому деяка частина сульфідів у процесі плавки взаємодіє із сульфатом

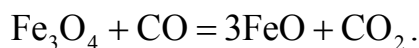
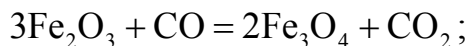


що супроводжується втратою деякої частини сірки.

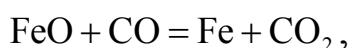
Пірит при температурах вище 590 °С розкладає за реакцією



4) відновлення і сульфідуювання з'єднань заліза і нікелю. В умовах шахтної плавки вищі оксиди заліза досить легко відновлюються до закису:

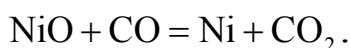


Закис частково відновлюється до заліза:



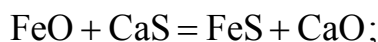
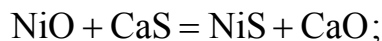
яке легко сульфідуюється сірчистим газом або елементарною сіркою.

Закис нікелю починає відновлюватися оксидом вуглецю при 250...300 °С, а при 700...800 °С реакція відновлення протікає досить швидко навіть при вмісті в газах близько 0,76 % CO:



Нікель може також відновлюватися до металу і вуглецем при температурах вище 650 °С.

При температурах вище 600 °С у шахтної печі починаються процеси штейноутворення за рахунок сульфідуювання оксидів нікелю і заліза по реакціях



а також часткового сульфідуювання металевого нікелю і заліза сірчистим газом і елементарною сіркою.

У результаті плавки окиснених нікелевих руд у шахтних печах одержують штейни, пил і газу.

Штейн, одержуваний при плавці, являє собою сплав сульфідів, у якому розчиняються вільні метали - залізо, нікель. Сума заліза, нікелю, сірки в таких штейнах наближається до 100 %. Звичайно штейни, отримані при переробці окиснених нікелевих руд, містять, %: 16...20 Ni, 56...58 Fe, 18...23 S₂, 0,16...0,25 Co.

При відновній сульфідуючій плавці завжди присутня металева фаза (сплав нікелю із залізом). При зниженні температури штейну з нього виділяються кристали феронікелю. При виділенні їх у горні печі на поді горна утворюється металева фаза («козел»), яка зменшує корисний об'єм печі. Тому для зменшення утворення феронікелю при плавці застосовують ряд заходів, основними з яких є форсований хід плавки і завантаження в піч достатньої кількості піриту, тому що останній підвищує вміст сірки в штейнах і знижує температуру початку кристалізації феронікелю. Вихід штейнів складає 3...5 % (при багатих рудах 5...7 %). Шлаки шахтної плавки окиснених руд на 90...95 % складаються з оксидів кремнію, кальцію, магнію і алюмінію і містять 0,09...0,22 % Ni. Щільність шлаків 3,3...3,6 г/см³, а температура плавлення 1200...1350 °С.

Електроплавка мідно-нікелевих руд і концентратів. Сучасні потужні печі для електроплавки сульфідних матеріалів мають прямокутну форму, у яких електроди розташовані уздовж довгої осі. На вітчизняних мідно-нікелевих заводах працюють, в основному,

трюх - і шестиелектродні печі закритого типу з арковим склепінням. Внутрішні розміри таких печей змінюються по довжині (11,2...23,2 м), висоті (3,9...5,1 м) і ширині (5,2...6,0 м). Площа поду змінюється від 58 до 139 м². Робоча потужність складає 27...40 МВт.

Основними елементами руднотермічної печі є: фундамент, кожух, подина, стіни, склепіння, пристосування для завантаження шихти, пристрої для випуску продуктом плавки, газовідвідна система і пристрої для підведення електричного струму.

Електропечі встановлюють на стовпчастих або стрічкових фундаментах. Для додання вогнетривкої футеровці печі необхідної твердості її містять у кожух зі сталевих литих плит. На ряді заводів роль кожуха печі виконують охолоджувальні елементи. У середині каркаса на сталеві плити укладають у вигляді зворотного склепіння залізобетонну подушку з теплоізоляційним шаром товщиною 920...1310 мм із декількох рядів шамотної і хромомагнезитової цегли. Кладка поздовжніх і поперечних стін опирається на подину, яку на рівні розплаву викладають із магнезитового або хромомагнезитової цегли зі східчастим стовщенням до подини.

Оскільки температура простору під склепінням в електропечах не перевищує 400...600 °С, для кладки аркового склепіння звичайно використовують шамотну цеглу. Аркове склепіння по довжині ділиться на окремі секції довжиною 3...6 м. Залежно від типу печі у склепінні розташовано три або шість отворів для електродів.

Для подачі шихти в піч служать 16...24 завантажувальні лійки, вмонтовані у склепінні в отвори діаметром 300...600 мм. Завантажувальні лійки розміщують таким чином, щоб забезпечити рівномірне завантаження шихти на всю поверхню ванни. Для відводу газів у склепінні по торцям і довжині печі служать отвори діаметром 800...1500 мм під газоходи.

Тверду шихту в піч завантажують через сталеві або чавунні труби за допомогою скребкових транспортерів або безпосередньо із завантажувальних бункерів. У сучасних електропечах завантажувальні отвори розташовують по всій довжині печі в чотири ряди. Для заливання рідкого конвертерного шлаків спеціальний жолоб.

Для випуску штейну і шлаків у протилежних торцях стінки на різних рівнях передбачені шпурові отвори. У цей час для підведення електричного струму застосовуються набивні електроди, які самообпалюються, діаметром 800 мм. Електроди за допомогою тросів підвішують на лебідках, причому підйом і опускання електродів автоматизований. Електричний струм до електрода підводять за допомогою кільцевих водоохолоджувальних мідних щік і системою живлення.

Процес плавки мідно-нікелевих руд в електричних печах здійснюється в такий спосіб. Як правило, вміст кошовних компонентів і склад порожньої породи в мідно-нікелевих рудах, що надходять на металургійні заводи, досить по-різному. Але, як показує практика, найкращих техніко-економічних показників можна досягти тільки при використанні матеріалів, усереднених за хімічним складом. Для цього руду різних сортів змішують у заданих пропорціях, прагнучи одержати шихту такого складу, щоб при її плавленні забезпечувався максимальний проплав при високому добуванні в штейн кошовних складових. Наприклад, при плавці сировини з високим вмістом магнію підвищується витрата електроенергії і різко знижується продуктивність печей. Тому, шихтуючи таку сировину з рудою із малим вмістом магнію, досягають як підвищення продуктивності печей, так і зниження витрати електроенергії. Раніше було показано, що при плавці шихти з низьким вмістом кремнезему зростають втрати нікелю зі шлаками.

Відмінною рисою переробки нікелевих штейнів, як правило, є те, що попутно з вирішенням основного завдання вирішується і проблема одержання кобальтових концентратів. Це можливо внаслідок того, що при концентруванні нікелевих штейнів кобальт окислюється і переходить у шлаки важче, чим залізо, але значно легше, чим нікель. Тому доти, поки в сульфідній масі при конвертуванні вміст заліза досить високий, сульфід кобальту практично не окислюється. Однак у міру ошлакування заліза окиснення кобальту стає усе більш помітним і особливо інтенсивно кобальт переходить у шлаки наприкінці конвертування. Ця обставина дозволяє витягати кобальт зі штейнів не всю масу конвертерних шлаків, а тільки в шлаки останніх зливів.

Дійсно, перехід кобальту в конвертерний шлаки незначний (рис. 4.12) при вмісті заліза більш 25 % і трохи підвищується при зниженні вмісту заліза в штейновому розплаві до 10 %.

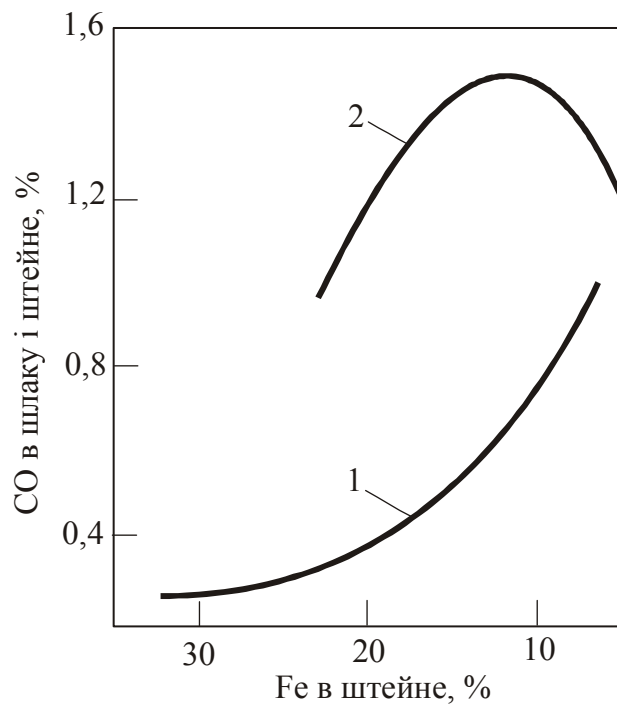
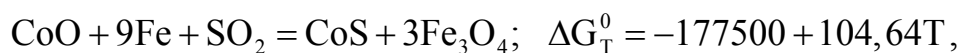


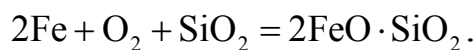
Рисунок 4.12 – Залежність змісту Co у шлаках (1) і у штейні (2) від вмісту в них оксидів заліза

Тому на практиці набір конвертера ведуть на бідній масі (при вмісті в ній не менш 25 % Fe), а потім варять фінштейн із одержанням шлаків, багатих по кобальту. Особливе значення при наборі конвертера збагаченої маси має температурний режим, тому що підвищення температури буде сприяти переходу кобальту в шлаки. Це пов'язане з тим, що рівновага реакцій

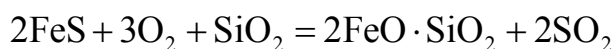


у міру підвищення температури зрушується вліво.

У цілому промислові нікелеві штейни, що містять 12...22 % Ni, 14...22 % S, близько 50...55 % Fe у вигляді сульфідів і сплаву вільних металів феронікелю, обробляються в конвертері. При продувці таких штейнів у першу чергу окислиться в присутності кварцових флюсів металеве залізо



Ця реакція супроводжується виділенням 5,7 МДж/кг заліза. При окисненні сульфіду заліза за реакцією

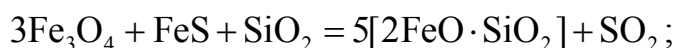


виділяється ~6,0 МДж на 1 кг. Кількість тепла, яка виділяється в процесі окиснення нікелевих штейнів більше, чим необхідно для процесу конвертування. Наприклад, при окисненні штейнів, що містять 15 % Ni, за рахунок повітряного дуття в зоні реакції можна одержати температуру розплаву, рівну 1670 °С, що значно перевищують оптимальну температуру процесу конвертування (1240...1300 °С). От чому в цей період доцільно вводити в конвертер і переробляти в ньому різні холодні присадки.

У сучасний конвертер за одиницю часу подається приблизно в 10 раз менше кисню, чим може бути засвоєне штейновою ванною. Однак, незважаючи на це, поблизу пояса на контакті повітря з розплавом відбувається не тільки окиснення заліза до закису, але і його переокиснення до магнетиту. Утворення магнетиту при конвертуванні неминуче і здійснюється згідно з рівняннями:



магнетит, що утворюється при цьому, частково розчиняється в конвертерному шлаку, а частково розкладає в присутності кремнезему за реакціями:



$$\Delta G_T^0 = 60875 - 45,75T \quad \text{при } T < 1250 \text{ } ^\circ\text{C};$$

$$\Delta G_T^0 = 149375 - 105,75T \quad \text{при } T < 1205 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Практика роботи промислових конвертерів показує, що в міру збільшення концентрації магнетиту в шлаках підвищуються їхня щільність і в'язкість, знижуються кислотність і міжфазний натяг. Усі ці фактори сприяють збільшенню втрат коштовних компонен-

тів. Тому вміст магнетиту визначає кінцеве добування кошовних елементів. Очевидно, що в цілому вміст магнетиту в шлаках буде визначатися співвідношенням швидкостей реакцій його утворення і розкладання.

Експериментально показано, що збільшення температури конвертування і вмісту в шлаках кремнезему сприяють підвищенню добування кошовних елементів у цільовий продукт. Тому при конвертуванні, наприклад, мідних штейнів процес ведуть на шлаках, що містять близько 24 % кремнезему, а при конвертуванні нікелевих штейнів, внаслідок високої екзотермічності реакції окиснення заліза, на шлаках, що містять 28...32 % оксиду кремнію. Причому в процесі набору конвертора, коли сульфідний розплав ще бідний і містить досить високу кількість заліза, з метою економії флюсів процес ведуть на шлаках, що містять до 25 % SiO_2 , а під час варіння фінштейна вміст кремнезему в шлаках доводять до 32 %.

Контрольні питання

- 1. Якими показниками визначаються властивості шлаків?*
- 2. Що таке шлакові розплави?*
- 3. Для чого використовують відновні процеси в пірометалургії кольорових металів?*
- 4. У яких пічках проводять відновну плавку свинцевого агломерату?*
- 5. Фактор росту питомої продуктивності шахтних печей.*
- 6. На чому засновано металотермічний процес?*
- 7. Фізико-хімічні основи металотермічних плавок*
- 8. В чому полягає ціль окисної концентраційної планки?*
- 9. Які печі використовують для виробництва штейнів кольорових металів*

5 РАФІНУВАННЯ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ

5.1 Ліквацийне рафінування

Метали, отримані в результаті переробки рудної сировини, як правило, містять різні металеві і неметалічні домішки, кількість яких значно перевищує межі, обумовлені можливістю використання таких металів у промисловості. Тому чорнові метали піддають рафінуванню.

На стадії очищення металів від домішок у цей час використовують процеси, засновані на різних хімічних і фізичних властивостях основного металу і металів-домішок (окисне, хлорне та ін.); на різній поведінці іонів металів при проходженні постійного електричного струму через електроліт, до складу якого входять іони основного металу і металів-домішок; на різній розчинності металів-домішок в основному металі (ліквацийне рафінування, направлена кристалізація, зонна плавка та ін.); на різній пружності парів металів або їх хімічних сполук (дистиляційне і ректифікаційне рафінування).

Ліквация в металургії - це порушення (гетерогенізація) однорідного розплаву в рідкому стані або в процесі затвердіння (плавлення), а ліквацийне рафінування - методи видалення домішок з вихідної сировини, засновані на відмінності в температурах плавлення різних металів або на малій їхній взаємній розчинності і різній їхньої щільності, а також на введенні в сплав добавок, що утворюють із домішками з'єднання, що не розчиняються в металі, який рафінують.

У цілому процес ліквацийного рафінування можна підрозділити на дві стадії: на першій протікають процеси гетерогенізації вихідної гомогенної системи, на другий - розподіл отриманої гетерогенної системи на дві самостійні фази. На практиці для визначення умові гетерогенізації вихідного гомогенного сплаву, що складається, наприклад, із двох металів, звичайно використовують діаграми стану (рис. 5.1).

З діаграми стану випливає, що при нагріванні вихідного сплаву до температури ліквации $T_{\text{лікв}}$, він розділяється на дві фази - тверду і рідку, склади яких визначаються положенням точок, відповід-

них до місця перетинання температурної коноди xu з лінією ліквідусу для рідкої фази (точка x) і лінією солідусу для другої фази (точка y).

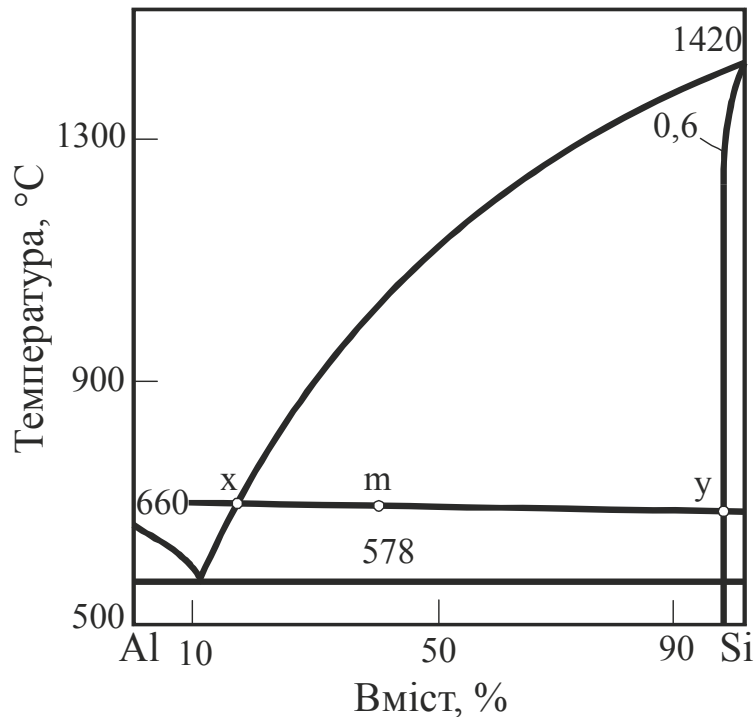


Рисунок 5.1 – Діаграма стану системи Al-Si

Вихід продуктів відповідного складу m при наявності між ними термодинамічної рівноваги, яка в основному визначається температурою ліквідації, неважко розрахувати, використовуючи правило важеля

$$g_p = g_{зар} \left(\frac{y_m}{x_m} \right),$$

і рівняння матеріального балансу

$$g_r + g_p = g_{зар},$$

де g_r , g_p , $g_{зар}$ - кількість твердої, рідкої і загальної фаз, відповідно ;
 x_m і y_m - відрізки температурної коноди.

Для підвищення чистоти продуктів застосовують дробову кристалізацію, тобто комбінацію ряду послідовних операцій кристалізації (ліквідації) і оплавлення кристалів. Цей спосіб дозволяє одержувати при великій кількості ступенів кристалізації практично чисті речовини.

При ліквідаційному процесі швидкість розділення фаз залежить від фізико-хімічних властивостей кожної фази, зовнішніх умов, швидкості утворення і росту зародків нової фази, способу розділення. У першому наближенні швидкість природнього розділення фаз відстоюванням описується рівнянням Г. Стокса:

$$v = \frac{2}{9} \frac{r^2 (\rho_1 - \rho_2) \cdot g}{\eta},$$

де v - швидкість осідання (спливання) часток дисперсної фази в рідкому середовищі;

r - радіус часток дисперсної фази;

g - прискорення сили важкості;

η - кінематична в'язкість середовища;

ρ_1 і ρ_2 - щільність часток і середовища відповідно.

З рівняння випливає, що швидкість розділення фаз пропорційна квадрату радіуса часток, різниці щільності середовища і частки, прискоренню сили важкості і обернено пропорційна в'язкості середовища. Отже, при збільшенні різниці в щільності, укрупненні часток, зниженні в'язкості середовища, час проведення ліквідаційного розділення скорочується й збільшується продуктивність апаратів для ліквідації. Якщо при ліквідації гетерогенізація вихідної системи протікає за схемою:

Розплав \rightarrow Розплав (1) \rightarrow Розплав (2),

то кінцевий результат процесу, в основному, визначається повнотою звільнення тієї фази, яка має більш високе значення в'язкості. Наприклад, у металургійній практиці широко розповсюдженим процесом розділення двох рідких фаз є розділення шлаків і металу або штейну при плавках. Рідкий метал або штейн, як правило, служать важкою фазою системи, шлаки - легкою фазою. Перші характеризуються низькою в'язкістю, у той час як шлаки відрізняються високими її значеннями. Тому в металевих або штейнових розплавах виділення з них шлаків протікає швидко, але шлаковий шар звільняється від рідких включень металу або штейну повільно. Тому кінцевий результат розділення визначається повнотою звільнення шлакового шару від включень металу.

Ліквацийне рафінування чорнового свинцю від міді. Ліквацийне рафінування широке використовують у процесах очищення металів від домішок. Так, очищення чорнового свинцю від міді у виробничих умовах звичайно здійснюється у дві стадії (грубе і тонке обезмежування).

Грубе обезмежування засноване на малій розчинності міді у свинцю, яка різко зменшується зі зниженням температури. Зменшення концентрації міді при зниженні температури, згідно з діаграмою стану системи Pb-Cu (рис. 5.2), пов'язане з утворенням і виділенням у самотійну тверду фазу кристалів міді.

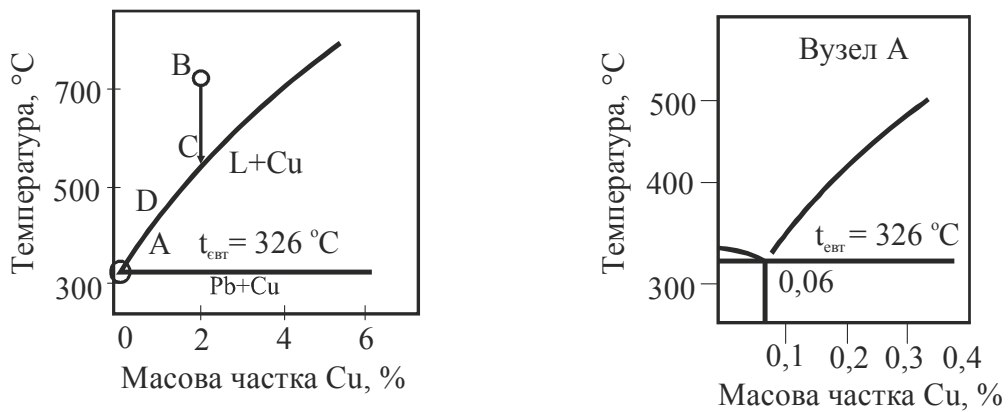


Рисунок 5.2 – Фрагменти діаграми стану системи Pb-Cu

Щільність кристалів міді (9000 кг/м^3) менше щільності розплавленого свинцю (10500 кг/м^3), тому в міру утворення кристали будуть спливати на поверхню розплаву, утворюючи так звані мідні шлікери. Шлікери видаляють із поверхні дірчастим залізним ковшем (шумівкою).

Внаслідок того, що розплавлений свинець добре змочує кристали міді, у шлікерах (зйомах) утримується велика кількість свинцю, яка зростає в міру зниження температури ліквачії. Тому у виробничій практиці процес грубого обезмежування проводять у два прийоми.

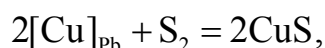
На першому етапі чорновий свинець, випущений із шахтної печі з температурою близько $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, охолоджують до $550 \dots 600 \text{ }^\circ\text{C}$ и знімають «сухі» шлікери, що містять $10 \dots 30 \text{ } \%$ Cu і $50 \dots 70 \text{ } \%$ Pb. Ці зйоми використовують для добування з них свинцю і міді. Отриманий розплав свинцю після цього звичайно містить $0,5 \dots 0,6 \text{ } \%$ Cu. Тому цей розплав повторно охолоджують до $335 \dots 345 \text{ }^\circ\text{C}$ и

знімають «жирні» шлікери (3...5 % Cu, 80...90 % Pb), що направляються в початок процесу обмежування.

Грубе обмежування дозволяє очистити свинець від міді до вмісту 0,1...0,6 %. Мінімально можливий залишковий вміст міді в розплав свинцю, обумовлений її розчинністю (0,06 %), практично не досягається. Грубе обмежування свинцю проводять у сталевих рафінуючих котлах місткістю 150, 260, 370 т. Із цією метою чорновий свинець із плавильних печей виливають у збиральний котел і охолоджують при безперервному перемішуванні до 500...600 °С. Шлікери знімають із поверхні шумівкою, підвішеної до двох гаків мостового крана.

Після видалення перших шлікерів частково обмежуваний свинець перекачують в інший казан з більш низькою температурою. При 360...370 °С тут знімають жирні шлікери і направляють їх у збиральний казан. На ряді заводів грубе обмежування проводять безупинно у відбивних або електричних печах.

Тонке обмежування чорнового свинцю засноване на обробці розплаву свинцю елементарною сіркою. Така обробка дозволяє знизити вміст міді у свинцю до 0,005...0,006 %. При додаванні елементарної сірки в розплав свинцю мідь, розчинена в ньому, взаємодіє із сіркою



Завдяки порівняно низькій щільності сульфіду міді (5,6 г/см³) і високій температурі плавлення (1130 °С) напівсірчиста мідь концентрується на поверхні розплавленого свинцю і видаляється у вигляді сульфідних зйомів.

Тонке обмежування у виробничих умовах проводять тільки в періодично діючих апаратах. Із цією метою попередньо обмежуваний розплав свинцю перекачується в рафінуючий котел. У котлі підтримують температуру 335...345 °С, при якій за допомогою спеціальної мішалки в розплав додають 1,0...1,2 кг сірки на 1 т свинцю. Шлікери знімають з поверхні після кожного завантаження порції сірки. Для кращого відділення сульфідних зйомів від свинцю

після змішування порції сірки в систему вводять деяку кількість тирси або коксовому дріб'язку, що сприяє утворення більш сухих шлікерів. Сульфідні шлікери знімають особливо ретельно із зачищенням стінок котла. До кінця операції температуру підвищують до 370 °С.

Вихід сульфідних зйомів звичайно не перевищує 2...5 % маси розплаву, вони повертаються в цикл грубого обмежування, тому що містять не менш 90 % Pb.

Виробництво силумінів із силікоалюмінієвих сплавів. Ліквідаційні процеси широко використовують не тільки для очищення металів від домішок, але й для одержання різних сплавів заданого складу. Так, у процесі переробки матеріалів, що містять алюміній (каолініту, силіманіту та ін.), методами прямого відновлення в електродугових печах одержують продукт із надлишковою кількістю кремнію. Силікоалюмінієвий сплав містить 30...40 % Si. При охолодженні таких сплавів, наприклад, складу **m** (див. рис. 5.2) до температури **t** зі сплаву виділяються тверді кристали кремнію (фаза **y**), і залишається рідка фаза, близька за складом до широко використовуваних у промисловості алюмінієвих сплавів - силумінам. Очевидно, якщо при цій температурі відокремити рідку фазу **x** від твердої, то, виходить силумін. При організації процесу одержання силумінів із силікоалюмінію необхідно враховувати, що первинний сплав являє собою не подвійну, а потрійну систему, що включає в себе, поряд з алюмінієм і кремнієм, певну кількість заліза.

Але, як показує вивчення потрійних сплавів Al-Si-Fe, залізо в них перебуває в основному у вигляді тугоплавких з'єднань Al_3FeSi і $AlFeSi_3$, а надлишковий кремній - в елементарному стані. Потрійна евтектика в цій системі містить близько 12 % Si, 0,6 % Fe, решта алюміній, тобто відповідає составу силумінів. При затвердінні таких сплавів, з них у першу чергу кристалізується кремній і потрійні компоненти. Це відбувається доти, поки склад рідкої фази не буде відповідати складу потрійної евтектики. Отже, якщо при температурі затвердіння (575 °С) відокремити рідку фазу від твердої, то виходить сплав, аналогічний синтетичному сплаву - силуміну.

Рідкісну силумінову евтектику можна відокремити від твердої кременистої складової сплаву, створивши розрідження під фільт-

ром або тиск над рідким сплавом. У якості фільтруючого пристрою для електротермічного силуміну звичайно використовують шар кварцового піску (розмір зерна 2,5 мм), який засипають між двома перфорованими залізними аркушами (товщина 1...2 мм) з отворами розміром 2 мм. Шар піску товщиною 6 мм достатній, щоб удержати на фільтрі шар рідкого алюмокремнієвого сплаву висотою 200...250 мм. Для виділення рідкої силумінової евтектики зі сплаву випущений з печі розплавлений силікоалюміній заливають у фільтрувальний апарат, де він охолоджується до 575 °С, після чого включається вакуумнасос або компресор.

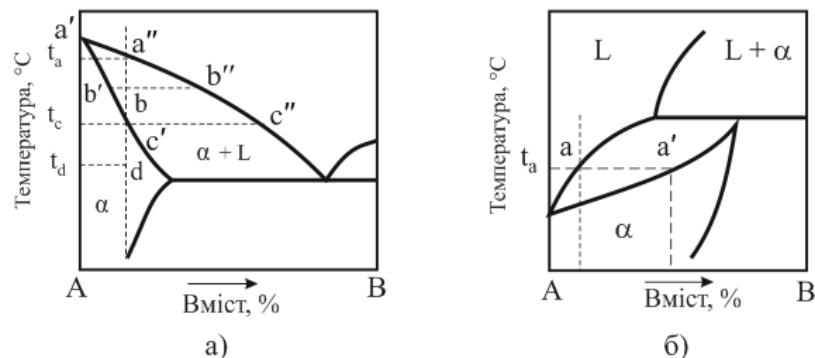
Відфільтрований силумін накопичується на дні апарата, а тверда кремніста складова сплаву залишається на фільтрі. Вихід електротермічного силуміну з первинного сплаву у великому ступені залежить від його складу і збільшується зі зниженням вмісту в ньому кремнію та заліза. До складу електротермічного силуміну в середньому входить, %: 12,5 Si; 1,0 Fe; 0,1 Ti; 0,04 Ca і 0,03 Na. По своїх властивостях він рівноцінний синтетичному, тобто отриманому в результаті сплавлення чистого алюмінію із кремнієм. Твердий залишок на фільтрі містить від 55 до 80 % Si і є ланцюговим матеріалом, який використовують у чорній металургії як розкислювач. Методи кристалізації для одержання монокристалів. Для одержання металів з хімічних сполук високої чистоти в промисловості широко застосовують методи перекристалізації. У цих методах використовують різницю у розчинності домішок металу у твердій і рідкій фазах, а також повільну дифузію домішок у твердій фазі. Найбільш ефективними з них є методи направленої кристалізації і зонної плавки. Метод направленої кристалізації заснований на тому, що розплавлений метал кристалізується на одному кінці, а домішки концентруються в рідкій частині злитка (можливо і зворотний розподіл), у результаті чого виходить кристал з перемінним змістом домішки по довжині. Модифікацією цього процесу є метод Чохральського¹ для витягування монокристала з розплавленого матеріалу.

¹ Ян Чохральський - польський металург і металознавець. Син теслі, з 1904 р. працював інженером у Берлінській електричній компанії, одночасно навчаючись у двох університетах. У Шарлоттенбургському він спеціалізувався по хімії й металургії, у Берлінському – по мистецтвознавству. Уже в 1917 р. у Франкфурте-на-Майні організував свою дослідницьку лабораторію, а в 1929 р. за запрошенням президента Польщі переїхав

Для характеристики можливого ступеня очищення металу від домішок методами кристалізації з розплавів служить коефіцієнт розподілу K_0 , який дорівнює відношенню концентрації розчиненої домішки у твердій фазі C_T до концентрації її в рідкій фазі $C_{ж}$, тобто

$$K_0 = \frac{C_T}{C_{ж}}$$

Коефіцієнт розподілу може змінюватися в широких межах від 0,001 до 10 і вище. Так, для напівпровідникового матеріалу - германія (температура плавлення 958,5 °С) коефіцієнти розподілу домішок мають дуже малі значення; для сурми, індію, міді K_0 відповідно рівні 0,003; 0,001; 0,000015. Тому при використанні методів кристалізації для очищення германія майже всі домішки концентруються в рідкій фазі. У загальному випадку коефіцієнт розподілу залежить не тільки від температури процесу і концентрації домішок, але й від умов проведення кристалізації. При рівноважній кристалізації, коли швидкість дифузії у твердій фазі порівнянна зі швидкістю кристалізації, у кожний момент часу існують лише кристали, що перебувають у рівновазі зі складом розплаву. При температурі T_a (рис. 5.3) у рівновазі з вихідним розплавом перебувають кристали состава a' . При температурі T_b існує розплав складу b'' і кристали складу b' . При зниженні температури кристалізації нижче T_c (наприклад, T_d) склад кристалів не змінюється.



a - домішка, що знижує температуру плавлення основного компонента; b - домішка, що підвищує температуру плавлення основного компонента

Рисунок 5.3 – Розподіл домішок при кристалізації

у Варшаву, став професором Варшавського університету і організував Інститут металургії та металознавства. Наукові дослідження були присвячені в основному різним сторонам металознавства і металургії, особливо відомі його роботи зі швидкості кристалізації металів і методу вирощування монокристалів. Метод, розроблено їм в 1916 р., полягав у тому, що кристал нарощувався з розплаву на обертовому запалі, який повільно, поступово, але безупинно витягалася з розплаву. Одна з гідностей методу – відсутність контакту зростаючого кристала зі стінками тигля. Сьогодні за методом Чохральського виробляється величезна кількість монокристалів, а також кремній для напівпровідникової промисловості.

У підсумку при рівноважній кристалізації виходять кристали з рівномірним розподілом домішок. При збільшенні швидкості кристалізації до значення, коли швидкість дифузії стає суттєво нижче швидкості кристалізації, розподіл домішок по кристалу буде відрізнятися від розподілу, описаного вище. Це пояснюється тим, що кристали, що випали раніше, не повністю приходять у рівновагу з розплавом. Тому частини кристала, які затверділи в різний час, будуть мати різний хімічний склад і, отже, різний коефіцієнт розподілу. Інакше кажучи, коефіцієнт розподілу залежить від умов (швидкості) проведення процесу кристалізації. Взаємозв'язок між новим (ефективним) і рівноважним коефіцієнтом розподілу описується співвідношенням

$$K = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{K_0} - 1 \right) \exp\left(-\frac{\delta \cdot f}{D} \right)},$$

де f - швидкість руху фронту кристалізації, см/с;

D - коефіцієнт дифузії домішки в розплаві, см²/с;

δ - товщина дифузійного шару, см.

У цілому при направленій кристалізації розподіл домішки по довжині кристала можна описати рівнянням

$$C = k \cdot C_0 (1 - g)^{k-1},$$

де C - концентрація домішки в тій частині твердої фази, де закристалізувалася частка g вихідного розплаву;

C_0 - вихідна концентрація домішки в розплаві; k - ефективний коефіцієнт розподілу.

Одним із прикладів широкого застосування процесів направленої кристалізації є метод Чохральського, яким широко користуються як для одержання монокристалів у напівпровідниковій техніці, так і у виробництві високочистих матеріалів у кольоровій металургії. Тигель (звичайно з високочистого кварцу) обігривається нагрівачем опору або струмом високої чистоти (с.в.ч.). Для створення рівномірного теплового поля навколо тигля поміщають теплові екрани з кварцу, молібдену, танталу або графіту. На кінці штока укріплюють затравку (затравочний кристал), який може з контро-

льованою швидкістю переміщатися по вертикалі і одночасно обертатися. затравку певного перетину і довжини вирізають із монокристалічного кремнію. Після розплавлення кремнію в тиглі температуру розплаву піднімають трохи вище точки плавлення. Потім у розплав опускають запал і, трохи підвищуючи температуру, розплавляють частина запалу. Після цього знижують потужність на нагрівачі доти, поки не почнеться кристалізація на запалі. У цей момент включають підйом запалу і здійснюється вирощування монокристала з розплаву.

Для вирівнювання температурного і концентраційних полів кристал і тигель, як правило, обертають у різні сторони.

У нових установках температуру тигля контролюють за допомогою радіаційного пірометра, використовуючи електроживлення з безперервним регулюванням. Це дозволяє підтримувати температуру на поверхні розплаву з точністю $\pm 0,5$ °С.

Надзвичайно широке поширення одержав метод зонної плавки, що відрізняється простотою і ефективністю. Уздовж кристала переміщається розплавлена зона невеликої довжини. У цій зоні відбувається відштовхування домішки, якщо $k < 1$, і в протилежна дія, якщо $k > 1$. Ступінь розділення домішки залежить від відношення довжини розплавленої зони й кристала, від швидкості переміщення зони, інтенсивності перемішування розплаву і коефіцієнта розподілу. Цей розподіл описується рівнянням:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - (1 - k) \exp\left(\frac{x \cdot k}{l}\right),$$

де C_0 і C - концентрація вихідна і домішки у твердій фазі, відповідно;

x - відстань від точки, у якій починається затвердіння;

l - довжина розплавленої зони.

Рівняння справедливе для всієї ділянки за винятком кінцевого, рівного довжині розплавленої зони, де розподіл підкоряється закону нормальної кристалізації. При збільшенні числа проходів агрегація домішки не зростає нескінченно, а прагне до кінцевого (граничного) розподілу.

5.2 Дистиляція і ректифікація

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

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

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

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

де λ - схована теплота випару або сублімації.

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

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

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

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

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

$$PV = nRT,$$

де n - число молів.

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

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

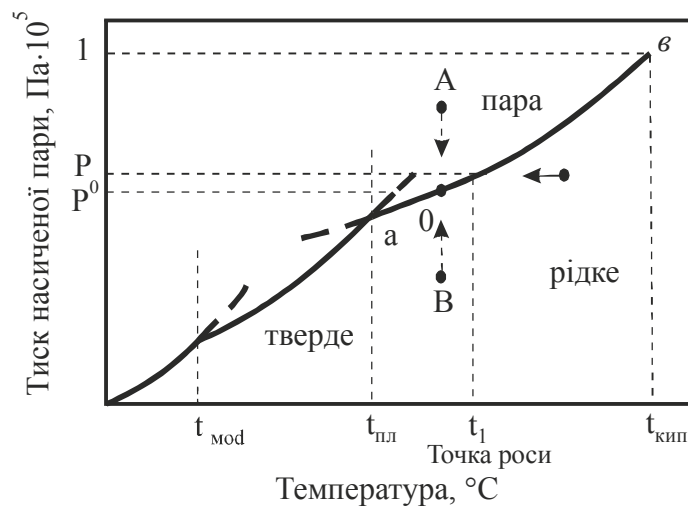


Рисунок 5.4 – Діаграма залежності тиску насиченого пару від температури

Згідно з даною діаграмою, на кривій рівноваги є ряд точок, що характеризують речовину. Наприклад, точка перетинання кривих рівноваги в системах пар-тверде, пар-рідке, відповідає точці плавлення і для кожної конкретної речовини має цілком певні значення

координат, зокрема, строго певну температуру плавлення. Точка кипіння вказує на значення температури, при якій тиск насиченого пару речовини досягає 10 Па, що визначається природою речовини і величиною енергії зв'язку між окремими компонентами речовини в рідкому стані.

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

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

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

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

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

r - радіус парового пухирця в рідині;

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

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

$$P^0 < P_A.$$

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

Слід зазначити, що будь-який мимовільний процес протікає або з виділенням тепла (наприклад, при конденсації), або з погли-

нанням тепла (при випаровуванні). Тому для практичних пірометалургійних розрахунків важливо знати кількість тепла, яку необхідно затратити для здійснення процесів, у тому числі і процесів випаровування. Витрата тепла на випаровування може бути розрахований за рівнянням

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

де $T_{\text{пл}}$, $T_{\text{кип}}$ - температури плавлення і кипіння речовини, відповідно;
 $\lambda_{\text{пл}}$, $\lambda_{\text{вип}}$ - сховані теплоти плавлення і випаровування речовини, відповідно;

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

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

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

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

k - постійна;

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

$P_{\text{вн}}$ - зовнішній тиск.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

При сталості одного із зазначених параметрів це рівняння спроститься і прийме вид ізотерми $P = \varphi(N)$ або ізобари $T = \varphi(N)$. Отже, фазова рівновага в цьому випадку може бути зображена на площинах у координатах P - N при $T = \text{const}$ і T - N при $P = \text{const}$. Склад і вихід продуктів згідно з такими діаграмами залежить від ряду факторів, зокрема, від ступеня взаємодії компонентів у конденсованій фазі. Наприклад, якщо два компоненти A і B , тиск насиченого пари яких дорівнює відповідно P_A^0 і P_B^0 , утворюють дві самостійні нерозчинні один в одному конденсовані фази, то парціальний тиск цих компонентів - P_A і P_B буде дорівнювати, відповідно, тиску насичених пар чистих компонентів A і B . Інакше кажучи, у цьому випадку кожний з компонентів буде поводитися так само, як поведився у відсутності іншого компонента.

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

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

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

Мольні частки u_A і u_B компонентів A і B а газовій фазі

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

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

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

не залежить від загального складу конденсованої частини системи.

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

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

а мольні частки цих компонентів у газовій фазі визначаються за рівняннями

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

Таким чином, парціальний тиск компонентів над сумішшю буде залежати не тільки від температури, але й від взаємодії їх один з одним у конденсованому стані. Отже, розділення двох компонентів із цих сумішей буде також визначатися названими вище параметрами. Вплив складу і взаємодії компонентів на процес переходу в рідку фазу може бути проілюстровано розбором діаграми фазової рівноваги (рис. 5.5).

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

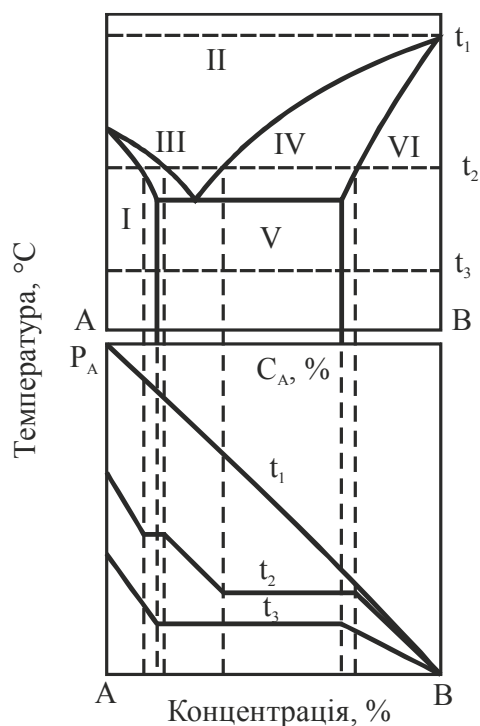


Рисунок 5.5 – Діаграма залежності тиску від складу С системи А-В при різних температурах

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

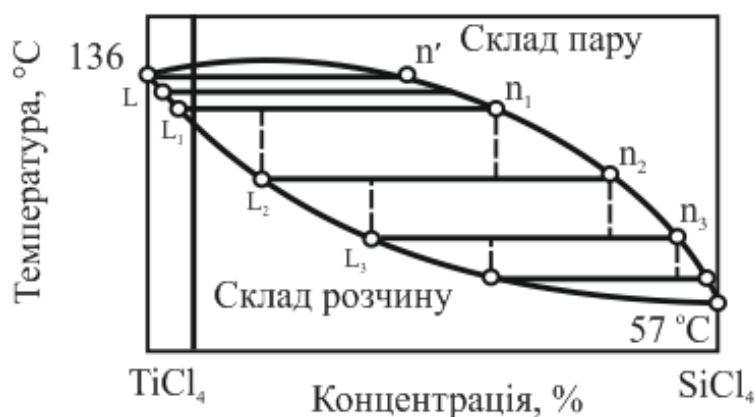


Рисунок 5.6 - Діаграма залежності складу С пару від складу розчину для системи $TiCl_4-SiCl_4$

Дві точки на кривих $\Pi_1, Ж_1$, що відповідають однієї ізотермі, характеризують склади співіснуючих фаз, якщо сплав певного

складу нагріти до температури T_1 . З діаграми також видно, що якщо процес розділення двох компонентів проводити багаторазово, тобто чергувати процеси перегонки і конденсації, то ефективність розділення може бути різко підвищена. Такі діаграми широко використовують для розрахунку основних показників процесу: складу і виходу фаз, рівноважного коефіцієнта розділення.

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

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

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

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

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

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

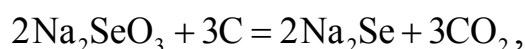
$T, ^\circ C$	212,5	248,0	289,0	336,0	362,4
$P_{Re_2O_7}, \text{кПа}$	1,66	9,2	15,0	81,3	101,3

Дослідження, виконані на одному з мідеплавильних заводів, показали, що до 30 % Re при відбивній плавці мідних концентратів концентрується в штейнах. При наступному конвертуванні таких штейнів, що містять до 7 г/т Re , сульфідні з'єднання ренію переходять в окиснені в результаті взаємодії з киснем повітря, яке вдувається в конвертер. Окиснені з'єднання ренію переходять у газову фазу і концентруються в пилах і возгонах. Вміст його в цих продуктах відповідно підвищується до 18...60 і 100...125 г/т. Такі концен-

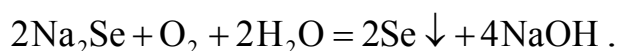
трати економічно доцільно переробляти на металевий реній промисловими методами. Одержання з'єднань селену зі шламів мідьелектролітного виробництва. Одним з основних джерел виділення селену, який не утворює самостійних родовищ, є шлами, одержувані в результаті електролітичного рафінування чорної міді. Шлами, що містять цілий комплекс кошовних елементів (Au, Ag, Ti, Se, Ni, Co, Cu та ін.), переробляють по різним, іноді комплексним, технологічним схемам. Серед найбільш перспективних способів виділення зі шламів селену викликає інтерес запропонований В.А. Ванюковим метод відгону діоксида селену і наступне поглинання його твердою сіллю. Метод заснований на високій летючості діоксида селену, який легко утворюється при випалі шламів. За даними О.А. Сонгиной пружність парів діоксида селену дорівнює

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

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



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



Одержання з'єднань германія при переробці германійвмісних матеріалів. При великій різноманітності методів розкриття германі-

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

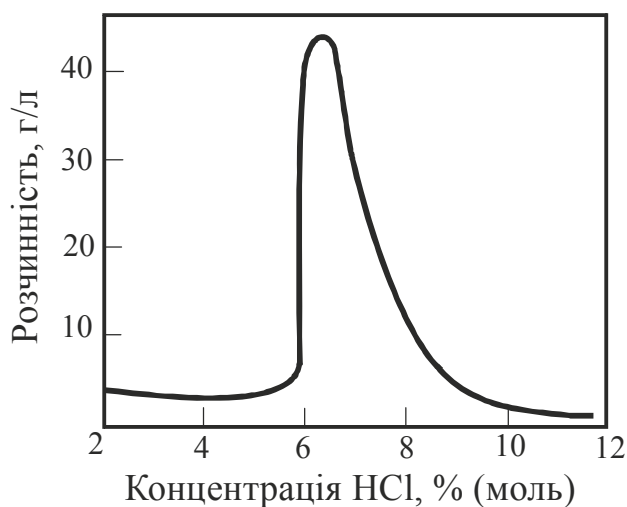


Рисунок 5.7 - Розчинність тетрахлориду германію в соляній кислоті при різній концентрації

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

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

Ректифікація в металургії кольорових металів. Ректифікацією називається процес розділення двох компонентів, при якому операції випаровування і конденсації окремих фракції багаторазово повторюються. На практиці процес ректифікації здійснюється в ректифікаційних колонах, з яких найбільше широко поширені таріл-

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

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

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

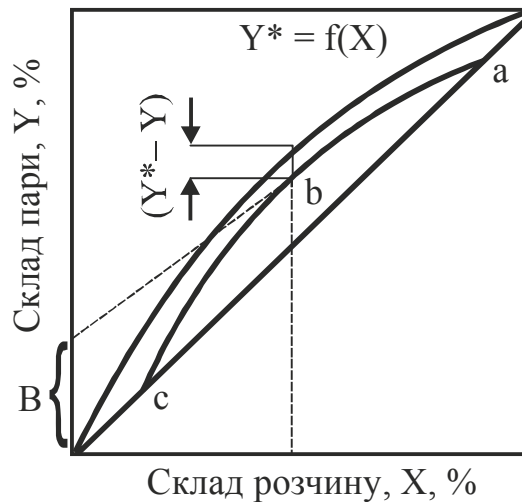


Рисунок 5.8 – Характеристика рівноважної (а) і робочої (б) ліній ректифікаційній колони

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

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

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

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

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

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

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

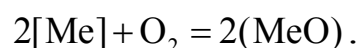
З рівняння (5.2) випливає, що при нескінченному флегмовому числі (відбору дистилляту немає) робоча лінія збігається з діагоналлю діаграми. У міру збільшення відбору дистилляту флегмове число зменшується, що супроводжується обертанням робочої лінії за годинниковою стрілкою. Зменшення флегмового числа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

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

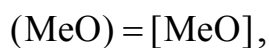
Дійсне робоче флегмове число повинне перебувати в межах $R_{\min} \dots R_{\infty}$. Раціональний вибір цього показника досить важливий, тому що він визначає розміри апарата і витрату тепла, тобто капітальні і експлуатаційні витрати на ректифікацію.

5.3 Рафінування, з урахуванням спорідненості металів до хімічних елементів

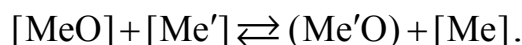
Ряд металургійних процесів рафінування металів від домішок заснований на різній спорідненості металів до інших хімічних елементів. Одним з таких процесів є метод окисного рафінування, широко використовуваний для очищення від домішок таких металів як мідь, свинець, олово, чавун, феросплави. Метод окисного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



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



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



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

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

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

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

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

то для умов рівноваги справедливе рівняння

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

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

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

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

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

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

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

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

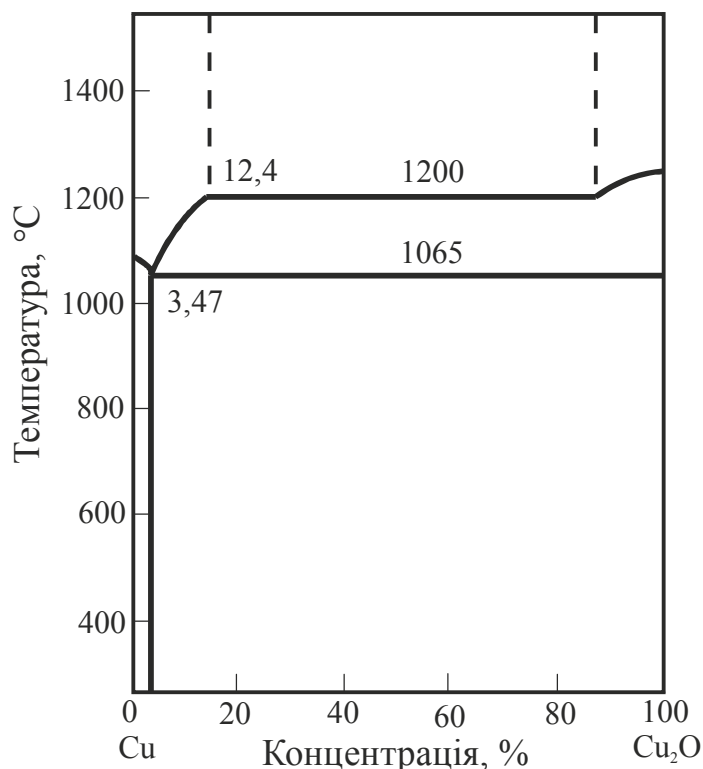
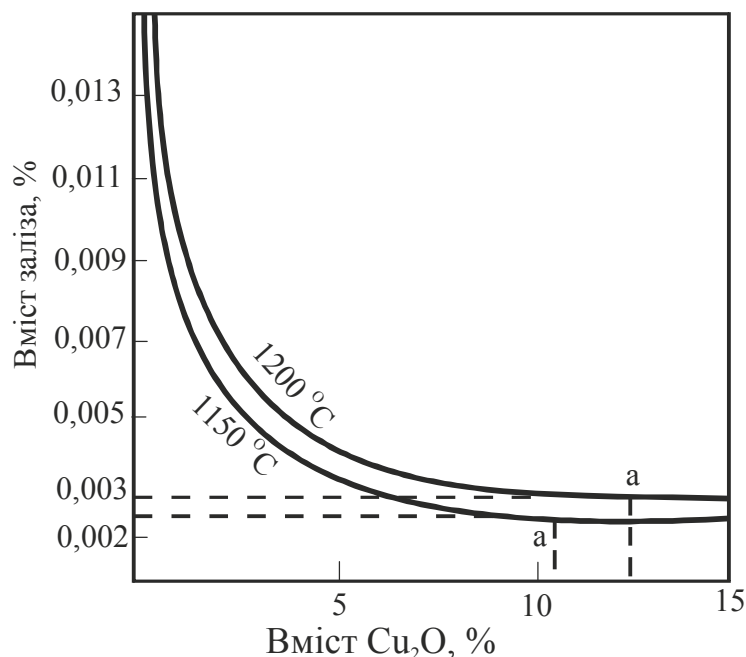


Рисунок 5.9 – Діаграма стану системи $Cu-Cu_2O$

Тому на практиці прагнуть при окисному рафінуванні чорнової міді створити такі умови, при яких концентрація оксиду Cu (II) у розплаві перебувала б на рівні 12,4 %. Дійсно, як показують термодинамічні розрахунки (рис. 5.10), збільшення концентрації Cu_2O у системі вище 12,4 % не підвищує ефективність рафінування міді від

основної домішки - заліза. Зниження концентрації Cu_2O нижче цієї величини суттєво зменшує ефективність рафінування.



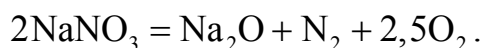
а – точка насиченого розчину

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

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

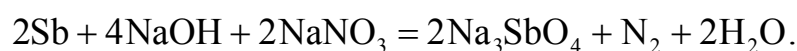
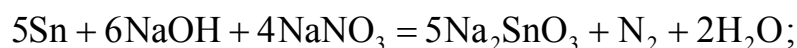
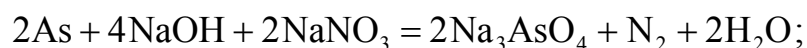
Лужне рафінування містить у собі наступні процеси.

1. Окиснення домішок, розчинених у розплавленому свинці. Для інтенсифікації процесу окиснення у виробничих умовах у якості окиснювача звичайно використовують натрієву селітру, яка при нагріванні вище $308\text{ }^\circ\text{C}$ розкладається з виділенням кисню:



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

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



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

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

Нагромадження домішок у лужному плаві приводить до збільшення його в'язкості, що може ускладнити ліквідаційний розділення металевої і лужної фаз. Максимально припустиме насичення плаву домішками, що забезпечує у виробничих умовах достатню їх рідкотекучість при 400 °C для повного відділення від свинцю і випуску з апарата, складає по миш'якові та сурмі 21...24 %, по олову 13 %. Вплив температури на межу окиснення домішок, тобто рівноважну (залишкову) концентрацію домішок, якісно визначають за правилом Ле Шательє. Тому що основна реакція окисного рафінування екзотермічна, то підвищення температури, за інших рівних умов зрушує рівновагу вліво, у бік більш високих залишкових концентрацій домішок, тобто в загальному випадку підвищення температури негативно відображається на результатах рафінування.

При окисному рафінуванні, як було показано вище, очищення від домішок ефективна у випадку, коли концентрація кисню, розчиненого в металі, що рафінують, максимальна. Отже, очищений від домішок метал містить у своєму складі кисень, який, як правило, значно погіршує механічні, фізичні та інші властивості металів. Тому після окисного рафінування надлишок розчиненого оксиду

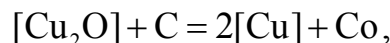
видаляють, відновлюючи його добавками в розплавлений метал елемента або хімічної сполуки з більшою спорідненістю до кисню, чим метал, що рафінують.

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

У цілому розкислювач повинен характеризуватися наступними властивостями:

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

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



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

при $P=101,325$ кПа,

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

Константа рівноваги

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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

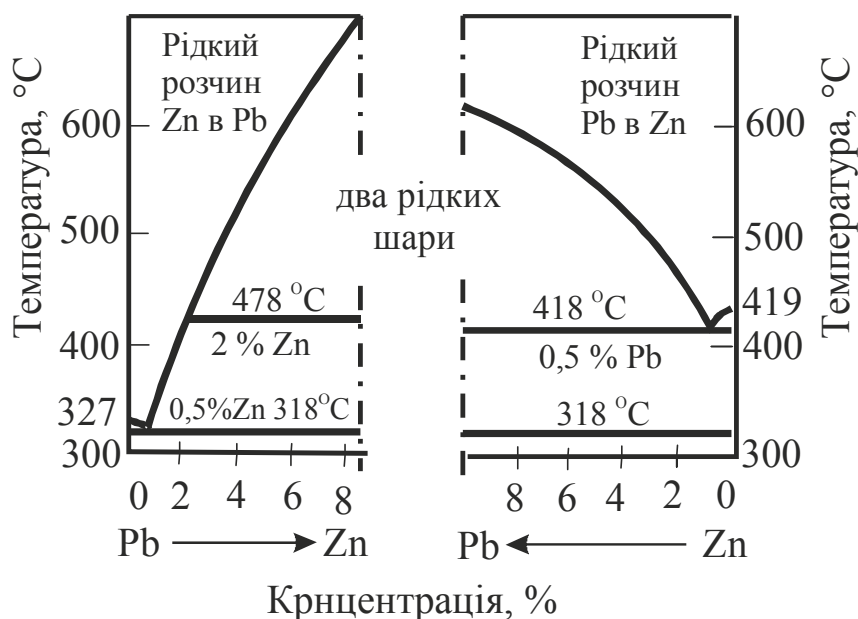
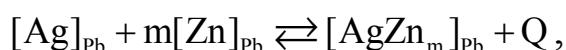


Рисунок 5.11 – Діаграма стану системи Pb-Zn

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

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



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

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

Враховуючи, що процес знесріблювання проводять в умовах, близьких до рівноважних, а також низьку розчинність інтерметалідів $AgZn_m$ у розплавленому свинці, можна вважати, що в присутності твердої фази $AgZn_m$ розплав свинцю завжди буде насичений цим з'єднанням. Отже, при певній (заданій) температурі величина $[AgZn_m]_{Pb}$ постійна. Тому для основної реакції знесріблювання константа рівноваги може бути записана у вигляді $k=[Ag][Zn]^m$. У цьому рівнянні k і m залежать від температури, розрахункові значення яких для ряду температур наведені нижче.

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

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

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

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

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

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

де q - витрата цинку, % маси свинцю;

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

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

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

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

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

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

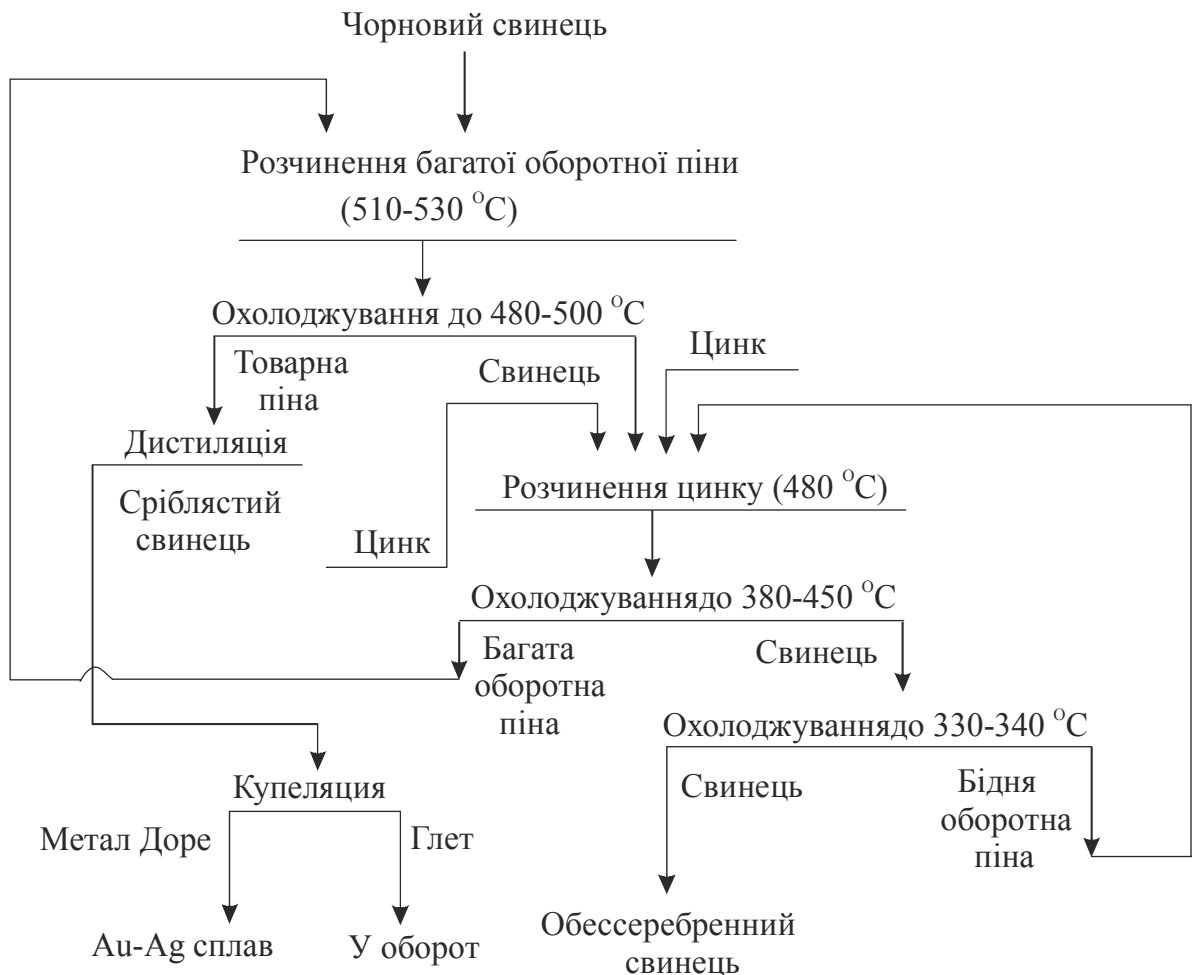


Рисунок 5.12 – Принципова технологічна схема знесріблювання свинцю цинком

Знесріблювання починають із розчинення багатой оборотної піни попередньої операції в розплаві вихідного чорного свинцю, що знаходиться в рафінуючому котлі. Піну у вигляді блоків заван-

тажують на поверхню ванни свинцю і при 530 °С інтенсивно перемішують. Звичайна кількість оборотної піни дорівнює 10...12 % маси ванни. Потім при зниженні температури до 510...480 °С багату (товарну) піну, що спливла на поверхню, знімають. При виході піни, що складає 1,5...2,0 % маси свинцю, вона містить 60...110 кг/т Ag, 100...200 г/т Au; 25...30 % Zn, 60...70 % Pb. У товарній піні до 10 % Pb і Zn перебуває у вигляді оксидів.

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

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

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

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

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

Процес безперервного рафінування здійснюється в котлах висотою 5...7 м. Котел перед початком роботи заповнюють знесріблюваним свинцем. У верхній частині створюють шар розплавленого свинцю.

ного цинку. Чорновий свинець подають і верхню частину котла, де він при 600...650 °С насичується цинком і повільно осідає на дно. Поблизу дна розташований сифон, через який відводять знесріблюваний свинець.

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

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

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

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

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

До устя реторти приєднаний конденсатор, розміри якого підбирають таким чином, щоб температура в далекому стосовно реторти кінці не перевищувала 500 °С. При більш високій температурі підвищуються втрати цинку, при більш низькій - значна частина цинку конденсується у вигляді пилу, не придатного для вторинного використання.

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

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

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

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

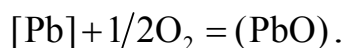
У склепінні печі передбачені отвори для електродів, завантаження матеріалів діаметром 100 мм і контролю стану розплавленої ванни діаметром 50 мм. В електропечі використовують графітовані електроди діаметром 200 мм. Елементом опору служить розплав шлаків, що містить, %: 40...45 SiO₂, 20...30 CaO, 25...35 Na₂O. При температурах процесу (1250...1350 °С) його електропровідність 0,6...1,2 Ом⁻¹·см⁻¹. Шлак обмінюється раз в 7...10 днів і служить оборотним матеріалом для шахтних печей.

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

Свинець, забруднений вісмутом, застосовується в промисловості обмежено, тому що вісмут сильно знижує корозійну стійкість

свинцю. Крім того, вісмут сам по собі являє велику цінність. Тому виникає питання про його добування. Але оскільки вісмут по хімічних властивостях мало відрізняється від свинцю, добування його зі свинцю зв'язане зі значними труднощами.

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

Застосування кальцію і магнію для виділення вісмуту засноване на утворенні тугоплавких і малорозчинних у розплаві свинцю інтерметалевих з'єднань: Bi_2Ca_3 ($t_{\text{пл}}=1350$ °C), BiCa (розкладається при 1075 °C на Bi_2Ca_3 і сплав); Bi_3Ca (розкладається при 505 °C на BiCa і сплав); Bi_2Mg_3 ($t_{\text{пл}}=823$ °C). При низьких концентраціях вісмуту у свинці і в інтервалі температур рафінування 350...330 °C в основному кристалізуються Bi_2Ca_3 , Bi_3Ca і Bi_2Mg_3 .

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

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

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

На практиці процес видалення вісмуту здійснюють і звичайних рафінуючи котлах з використанням різних технологічних схем, одна з яких представлена на рис. 5.13. У результаті одержують багаті вісмутом дроби (2...3 % Bi), які і є «сировиною» для добування з них вісмуту.

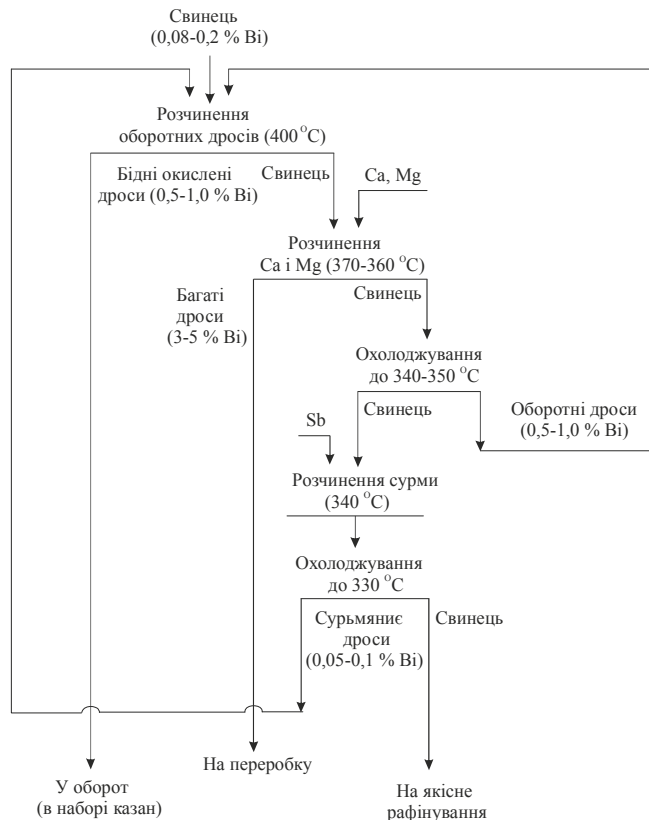


Рисунок 5.13 - Принципова технологічна схема очистки свинцю від вісму

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

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

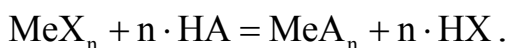
Контрольні питання

1. Ліквацийне рафінування в металургії кольорових металів.
2. Фізико-хімічні основи явищ випаровування.
3. На яки стадії підрозділяється ліквацийне рафінування
4. Дистиляція в металургії кольорових металів.
5. Приклади використання ректифікації при виробництві кольорових металів.
6. Рафінування, з урахуванням спорідненості металів до хімічних елементів.
7. Яка характеристика використовується для оцінки ступеня очищення металу від домішок методами кристалізації з розплавів?
8. На чому засноване окисне рафінування?

6 ГІДРОМЕТАЛУРГІЯ В МЕТАЛУРГІЇ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ

6.1 Термодинаміка процесів вилуговування

Вилуговування це процес переведення хімічних сполук основного металу з руд і концентратів у розчин за допомогою селективно діючого розчинника при наступному розділенні розчину і твердих мінералів порожньої породи. Для вилуговування рудної сировини і продуктів металургійної переробки сировини використовують водні розчини мінеральних кислот, лугів і солей. У загальному виді процес вилуговування твердої багатокomпонентної сировини можна описати реакцією



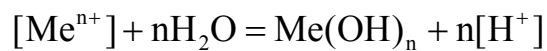
Фізична сутність цього вираження полягає в тому, що при взаємодії розчинника з вихідним твердим компонентом Me_x утворюється добре розчинне з'єднання MeA_n , що переходить при певних умовах у розчин розчинника.

При цьому напрямком даної реакції повністю визначається величиною і знаком зміни вільної енергії Гіббсу. Якщо реакція йде зі зменшенням вільної енергії Гіббсу, то вона може протікати мимовільно убік утворення і переходу в розчин розчинного з'єднання. І чим більше збиток ΔG_T^0 , тим легше і повніше буде переходити в розчин потрібний елемент сировини. Але якщо реакція, супроводжується ростом енергії Гіббсу, то мимовільно вона протікати не буде, тобто обраним реагентом не вилуговується необхідний елемент. Ці положення можуть бути проілюстровані наведеними нижче даними, що характеризують зміну енергії Гіббсу ΔG_T^0 реакцій взаємодії деяких з'єднань із розчином сірчаної кислоти.

Реакція	ΔG_T^0 , кДж/моль
$\text{ZnS} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2 + \text{S}$	+13,4
$\text{ZnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-104,0
$\text{Cu}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2 + \text{S}$	+135,6
$\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-85,1
$\text{CdO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-145,6

Із цих даних випливає, що оксиди цинку, міді, кадмію легко розчинні в сірчаній кислоті, у той час як сульфіді цих металів у нормальних умовах не розчинні. Очевидно, процес розчинення оксидів буде протікати доти, поки величина зміни енергії Гіббсу не стане рівною нулю, тобто не настане термодинамічна рівновага. Інакше кажучи, процес розчинення буде протікати в присутності твердої фази доти, поки розчин не стане насиченим речовиною, що добувається.

Розчинність різних речовин коливається в широких межах і залежить як від природи самої речовини, так і від природи і складу розчинника, а також від температури, при якій проводиться процес вилуговування. У процесі вилуговування можлива і самоочищення розчинів від домішок внаслідок гідролітичного осадження важкорозчинних гідроксидів металів. Наприклад, у кислому середовищі ($\text{pH} < 7$) реакція дисоціації хімічної сполуки в йодних розчинах, що йде з утворенням гідроксиду, в іонній формі може бути описана вираженням



с константою рівноваги

$$k = \frac{[\text{H}^+]^n}{[\text{Me}^{n+}]}$$

Використовуючи, відомі величини, такі як іонний добуток води $K_B = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ і добуток розчинності (ДР) гідроксидів

$$\text{ДР}_{\text{Me}(\text{OH})_n} = [\text{Me}^{n+}][\text{OH}^-]^n$$

можна одержати вираження для константи рівноваги:

$$k = \frac{[\text{H}^+]^n}{[\text{Me}^{n+}]} = \frac{K_B^n}{\text{ДР}_{\text{Me}(\text{OH})_n}}$$

звідки рівноважна концентрація металу в розчині при вилуговуванні

$$[\text{Me}^{n+}] = \frac{[\text{H}^+]^n \cdot \text{ДР}_{\text{Me}(\text{OH})_n}}{K_B^n},$$

або в логарифмічному виді

$$\lg[\text{Me}^{n+}] = \lg \text{ДР}_{\text{Me}(\text{OH})_n} - n \cdot \lg K_B - n \cdot \text{pH}, \quad (6.1)$$

тому що $-\lg[\text{H}^+] = \text{pH}$.

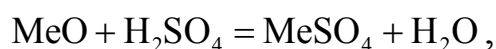
На підставі рівняння (6.1) можна зробити наступні виводи:

1) при вилуговуванні багатокомпонентної сировини з обмеженою кількістю розчинника в розчин будуть переходити і концентруватися в ньому, головним чином, ті елементи, для яких добуток розчинності має найбільші значення, наведені нижче.

З'єднання	ДР _{Me(OH)_n}	З'єднання	ДР _{Me(OH)_n}
Sb(OH) ₃	4·10 ⁻¹²	Cu(OH) ₂	5,6·10 ⁻²⁰
Co(OH) ₃	3·10 ⁻⁴¹	Zn(OH) ₂	4,5·10 ⁻¹⁷
Co(OH) ₂	2·10 ⁻¹⁶	Ni(OH) ₂	1·10 ⁻¹⁵
Fe(OH) ₃	4·10 ⁻³⁸	Cd(OH) ₂	1,2·10 ⁻¹⁵
Fe(OH) ₂	1,6·10 ⁻¹⁵	Mn(OH) ₂	5·10 ⁻¹⁴

З даних, представлених вище, випливає, що такі метали як кобальт, мідь, цинк, нікель, кадмії, коли вони знаходяться у двовалентному стані, будуть переходити в кислі розчини значно повніше, чим залізо, кобальт, сурма в тривалентному стані;

2) кількість катіонів металу, що переходять у розчин при вилуговуванні, можна регулювати зміною рН розчину, тобто варіюючи в розчині концентрацію вільної кислоти. Більше того, можна підібрати такі умови наприкінці вилуговування, при яких концентрація ряду небажаних домішок буде як завгодно малою. Так при вилуговуванні цинкового недогарка розчинами сірчаної кислоти в початковий момент (при великому надлишку H₂SO₄) у розчин, поряд із сульфатом цинку, з недогарка будуть переходити катіони Fe²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Fe³⁺ та ін. у вигляді відповідних сульфатів. У міру нейтралізації вільної сірчаної кислоти при вилуговуванні відповідно до реакції



де Me – Zn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺ та інші катіони металів, сульфати ряду металів (Fe³⁺, Al³⁺ та ін.) почнуть гідролізуватися, і катіони цих металів будуть виділятися з розчинів у вигляді відповідних гідроксидів (рис. 6.1).

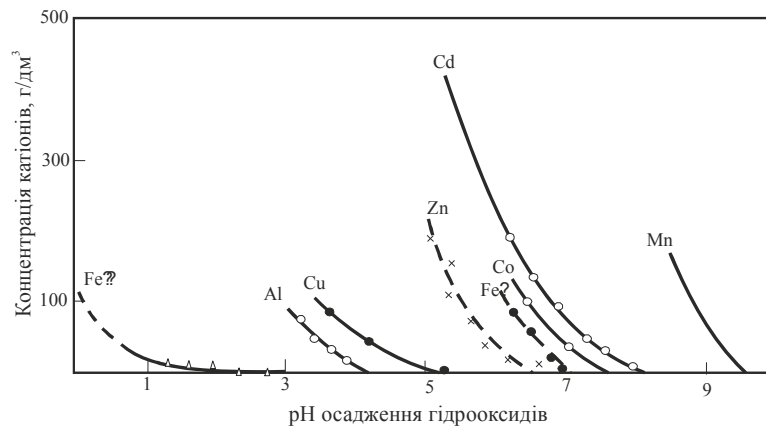
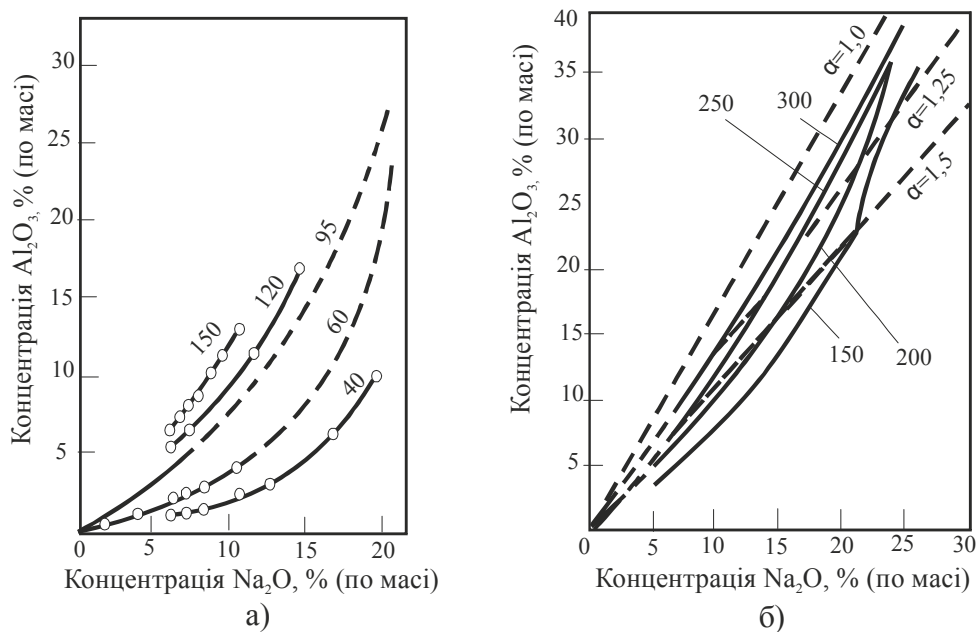


Рисунок 6.1 – Вплив рН осадження гідроксидів на концентрацію катіону C_k в розчині

Якщо при цьому наприкінці процесу вилуговування підтримувати концентрацію вільної сірчаної кислоти на рівні відповідному $pH=5,5...5,9$, то можна одержати розчини, що містять $100...120$ г/л Zn. При цьому залишковий вміст ряду домішок у розчині складе, мг/л: $2...10 Fe^{3+}$; $0,3...0,6 As^{3+}$; $0,2...0,3 Sb^{3+}$; $500...1000 Cu^{2+}$.

Розчинність хімічних сполук залежить не тільки від їхньої природи і складу розчинника, але і від температури процесу вилуговування. Для більшості твердих фаз і розчинників розчинність підвищується з ростом температури. Так на рис. 6.2 представлені дані про розчинність гідроксидів алюмінію в розчинах луку для найбільш важливих для практики температур.



а – для $40...150$ °С; б – для $150...300$ °С

Рисунок 6.2 – Ізотерми розчинності системи $Na_2O-Al_2O_3-H_2O$

З даних рис. 6.2 можна зробити наступні висновки:

1) з підвищенням температури значно зростає розчинність Al_2O_3 у розчинах лугу, розширюється область ненасичених розчинів між гілками ізо-терм;

2) при високих температурах можна одержати розчини з більш високим вмістом у них Al_2O_3 , тобто з меншим рівноважним каустичним модулем. Каустичний модуль $\alpha_{до}$ - це молярне відношення Na_2O до Al_2O_3 , що перебувають у розчині, г/л

$$\alpha_k = \frac{Na_2O}{Al_2O_3} (\text{моль}) = \frac{1,645 Na_2O (\text{г/л})}{Al_2O_3}$$

Властивість різкої зміни розчинності з'єднань алюмінію в лужних розчинах від температури покладене в основу переробки бокситових руд з використанням замкненого циклу Байєра.

При переробці бокситів за способом Байєра для одержання глинозему Al_2O_3 алюмінатний розчин проходить цикл, який складається з вилуговування, розведення, розкладання (викручування) і випарювання. Цикл Байєра можна представити графічно у вигляді багатокутника на діаграмі рівноважних станів у системі $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O$ (рис. 6.3).

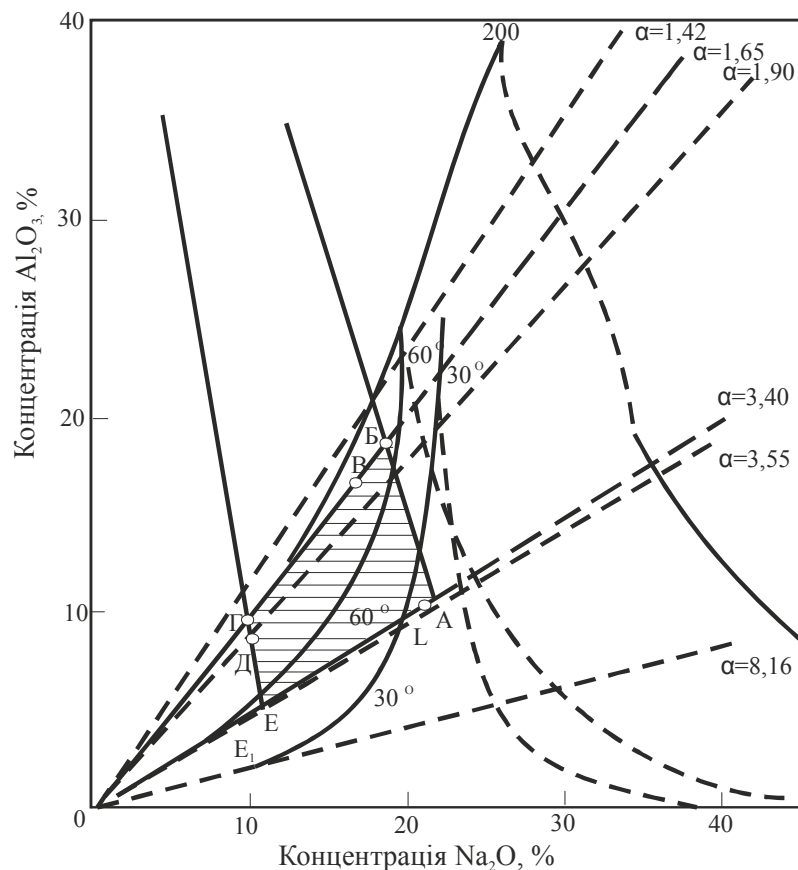


Рисунок 6.3 – Діаграма рівноважних станів системи $Na_2O-Al_2O_3-H_2O$

Припустимо, що на вилуговування надходить оборотний розчин, підкріплений свіжим лугом, що містить 200...300 г/л Na₂O при α=3,3...3,5. На діаграмі цей розчин відповідає точці А. При введенні в такий розчин попередньо здрібненого бокситу і нагрівання отриманої пульпи до більш високих температур розчин стає ненасиченим за Al₂O₃ і тому реакція

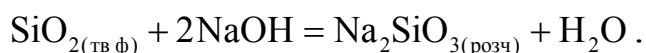


буде протікати в сторону утворення добре розчинного в розчині лугу алюмінату натрію. У міру розчинення склад розчину буде змінюватися але лінії АБ (лінія вилуговування).

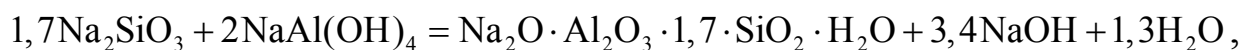
Основним фактором, що визначає цикл вилуговування, є температура. Вибір температури для вилуговування залежить від складу вихідних бокситів. Так, із практики відомо, що розкриття гібситових, бемітових і діаспорових бокситів у цей час проводять відповідно при 95...105, 150...200 і 230...245 °С. Однак, враховуючи виявлений в останні роки позитивний вплив температури, економічно доцільно підвищувати температуру їх розкриття відповідно до 125...150, 230...250 і 260...400 °С.

Підвищення температури не тільки зменшує час, необхідний для вилуговування, але приводить до зниження енергетичних витрат на вилуговування, поліпшенню умов для кристалізації штучного нефеліна і седиментаційних властивостей червоних шламів (твердих залишків від вилуговування).

Негативний вплив кремнезему в бокситах пов'язаний з тим, що при температурах вилуговування він практично повністю переходить у розчин, згідно з реакцією:



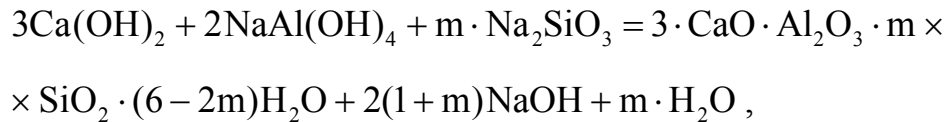
Силікат кремнію в розчині при температурах вище 150 °С інтенсивно взаємодіє з алюмінатом натрію



яка супроводжується утворенням важкорозчинного гідроалюмосилікату натрію (штучного нефеліна), що концентрується в залишках

від вилуговування. Утворення нерозчинного з'єднання кремнію приводить не тільки до самоочищення алюмінатних розчинів від нього, але й супроводжується значними безповоротними втратами луку і алюмінію із червоними шламами.

Для зниження втрат луку в цикл вилуговування на практиці вводять вапно, яке зв'язує частину кремнезему в малорозчинний гідроалюмосилікат кальцію (гідрогранат) за реакцією:



де $m=0,4 \dots 1,0$.

У цьому випадку втрати луку зі шламами знижуються приблизно вдвічі. Отриманий у результаті вилуговування алюмінатний розчин у точці Б не насичений оксидом алюмінію і тому є стійким при температурах вилуговування.

У промислових умовах пульпа, отримана в результаті вилуговування, прохолоджується до $95\text{ }^\circ\text{C}$ і розбавляється промивними водами з $50 \dots 60$ г/л Na_2O ($\alpha_{\text{до}}=1,7 \dots 1,8$). У процесі розведення пульпи склад алюмінатного розчину змінюється по лінії БВГ (лінія розведення), що лежить трохи нижче ізокаустичного модуля нерозбавленого розчину ($\alpha_{\text{до}}=1,5 \dots 1,6$). Розчин у точці Г теоретично нестійкий, тому що ця точка лежить трохи вище ізотерми розчинності при $95\text{ }^\circ\text{C}$, при якій проводиться відстоювання і видалення з алюмінатного розчину червоного шламу. Однак в умовах згущення шламу (без запалу гідроксида алюмінію і під час відсутності перемішування) розчин практично не розкладає.

Розведення алюмінатних розчинів після вилуговування проводять із метою зниження їх в'язкості до значень, що забезпечують відділення червоних шламів із прийнятною для практики швидкістю.

Розведення проводять до вмісту в розчинах $120 \dots 150$ г/л Al_2O_3 ; це необхідно у зв'язку з тим, що швидкості розкладання алюмінатних розчинів середніх концентрацій Al_2O_3 ($100 \dots 150$ г/л) максимальні.

Після відділення розчинів від червоних шламів їх поступово прохолоджують до $50 \dots 55\text{ }^\circ\text{C}$. Потім, після добавки в них запалу

(дрібнокристалічного гідроксиду алюмінію), при перемішуванні алюмінатні розчини розкладають на основні компоненти, тому що в цих умовах вони пересичені за Al_2O_3 . Тому реакція (6.2) буде протікати у бік розкладання алюмінату натрію на твердий гідроксид алюмінію і луг (NaOH). Склад розчину при цьому буде змінюватися по лінії ГЕ (лінія розкладання), розташованої на прямій, що з'єднує точку Г з точкою, що відповідає $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ на осі ординат (див. мал. 105). У процесі подальшої декомпозиції температура розчину знижується до $40 \dots 45$ °С. Звичайне розкладання алюмінатних розчинів на практиці ведуть до $\alpha_{\text{до}} = 3,2 \dots 3,4$, що збігається з виходом гідроксида алюмінію не більш $50 \dots 55$ %.

Вихід гідроксида можна визначити за рівнянням:

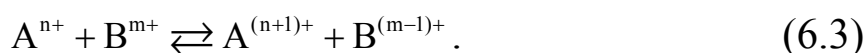
$$\eta_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{\alpha_{\text{к}} - \alpha_{\text{п}}}{\alpha_{\text{к}}} \cdot 100\%$$

де $\alpha_{\text{н}}$ і $\alpha_{\text{до}}$ - каустичний модуль розчину на початку і кінці декомпозиції, відповідно.

Після відділення гідроксида алюмінію від маткового розчину цей розчин випарюють до концентрації в ньому луги $180 \dots 280$ г/л. При цьому $\alpha_{\text{до}}$ залишається постійним, а склад розчину змінюється по лінії БВГ (лінія випарювання). На заключній стадії до розчину складу Ж додають свіжу лугу для відшкодування втрат і одержують вихідний оборотний розчин складу А ($200 \dots 300$ г/л Na_2O).

Поряд із процесами розчинення і осадження при вилуговуванні використовують окисно-відновні реакції. У деяких процесах ці реакції мають визначальне значення і тому важливо, щоб вони протікали в заданому напрямку з необхідною повнотою.

Оскільки віддача речовиною електронів (окиснення цієї речовини) і придбання цих електронів іншою речовиною (відновлення) можливі тільки в системі, що містить ці речовини, то у всякій реальній системі окиснення однієї складової системи обов'язково супроводжується відновленням іншої складової:



Про напрямок будь-якої окисно-відновної реакції і умовах її рівноваги можна судити за величиною ΔG_{T}^0 цієї реакції або констан-

ти рівноваги. Однак у гідрометалургії для оцінки ймовірності протікання окисно-відновних реакцій використовують електрохімічні характеристики, так звані окисно-відновні потенціали, які пов'язані зі зміною енергії Гіббсу і константою рівноваги наступними співвідношеннями:

$$\ln k = (\varphi_B^0 - \varphi_A^0) \frac{n \cdot F}{RT}; \quad (6.4)$$

$$\Delta G_{298}^0 = -(\varphi_B^0 - \varphi_A^0) \cdot n \cdot F, \quad (6.5)$$

де φ_A^0 і φ_B^0 - стандартні потенціали окиснювача і відновника;
 n - число електронів, що брали участь в електродній реакції;
 F - число Фарадея.

У довідковій літературі приводять значення стандартних окисно-відновних потенціалів. Деякі з них наведені нижче.

Реакція	φ_B^0 , В	Реакція	φ_B^0 , В
$MnO_2 + 4H^+ + 2e = Mn^{2+} + H_2O$	1,29	$Ag = Ag^+ + 2e$	0,80
$O_2 + 4H^+ + 2e = 2H_2O$	1,23	$Au = Au^+ + 2e$	1,68
$Fe^{3+} + 2e = Fe^{2+}$	0,77	$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$	0,40
$H_2O_2 + 4H^+ + 2e = 2H_2O$	1,77		

Якщо в реальних системах активності (концентрації) реагуючих речовин не дорівнюють одиниці, то величину окисно-відновного потенціалу можна розрахувати за рівнянням Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \frac{\ln[A^{(m+n)+}]}{[A^{m+}]} = \varphi^0 + \frac{0,000195 \cdot T}{n} \cdot \frac{\ln[A^{(m+n)+}]}{[A^{m+}]}. \quad (6.6)$$

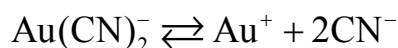
де φ^0 - стандартне значення окисно-відновного потенціалу для реакції $A^{m+} \rightarrow A^{(m+n)+} + ne$,

З рівнянні (6.6) випливає, що величину окисно-відновного потенціалу і, отже, глибину протікання реакції можна змінювати в широких межах, змінюючи концентрації (активності) реагуючих речовин. Особливо великі зміни в тих випадках, коли одна з форм речовини утворює комплексні або важкорозчинні з'єднання. Окисно-відновні процеси широко використовують у металургії кольорових металів.

Для переведення золота в розчин звичайними розчинниками необхідно його перевести, принаймні, в одновалентний стан. Але золото має високу спорідненість до електрона і для переведення його в іон (Au^+) потрібен окисний потенціал вище 1,68 В. Однак більшість технічно прийнятних окиснювачів характеризуються потенціалами, які значно уступають потенціалу золота у звичайних розчинниках. У реальних умовах, коли активність іонів золота в розчинах суттєво менше одиниці, необхідно при оцінці його потенціалу враховувати це відповідно до рівняння (6.6). Використовуючи його, неважко одержати вираження для значення окисного потенціалу золота:

$$\varphi = 1,68 + 0,059 \lg a_{\text{Au}^+}.$$

Із цього рівняння випливає, що окисний потенціал золота можна знизити, зменшивши активність іонів Au^+ . Ця обставина і покладена в основу промислового способу добування золота з руд ціаністими розчинами. Іони CN^- утворюють із іонами Au^+ міцний комплекс $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, рівновага дисоціації якого



сильно зрушена вліво і характеризується досить малою константою дисоціації K_d :

$$K_d = \frac{a_{\text{Au}^+} \cdot a_{\text{CN}^-}^2}{a_{\text{Au}(\text{CN})_2^-}} = 2,6 \cdot 10^{-38}. \quad (6.7)$$

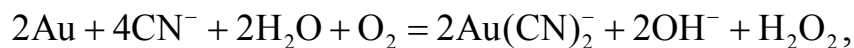
Тому активність іонів золота в присутності іонів ціану різко зменшується, що приводить до зниження окисного потенціалу золота. Дійсно, використовуючи рівняння (6.7) для розрахунків активності іонів золота в ціаністих розчинах, можна виразити величину окисного потенціалу.

$$\varphi = 1,68 + 0,059 \lg \left[\frac{2,6 \cdot 10^{-38} \cdot a_{\text{Au}(\text{CN})_2^-}}{a_{(\text{CN})^-}^2} \right],$$

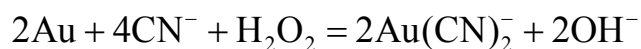
або після спрощення

$$\varphi = -0,54 + 0,059 \frac{\lg a_{\text{Au}(\text{CN})_2^-}}{a_{(\text{CN})^-}^2}.$$

У стандартних умовах, коли $a_{\text{Au}(\text{CN})_2^-} = a_{(\text{CN})^-} = 1$, потенціал окиснення золота в ціаністих розчинах буде рівний 0,54 В і, отже, для його окиснення можна використовувати звичайні окиснювачі, які застосовують у промисловості. Наприклад, для реакції, використаної в промислових умовах для добування золота із золотовмісних руд



константа рівноваги при 25 °С рівна $2 \cdot 10^3$, а $\Delta G_{298}^0 = -75,4$ кДж. Перекис водню, який виділяється в результаті окиснення золота киснем, також бере участь в окисних процесах:



Для цієї реакції константа рівноваги при 25 °С дорівнює $3 \cdot 10^{50}$ і $\Delta G_{298}^0 = -289$ кДж.

Такі високі значення констант рівноваги і значне зменшення енергії Гиббса для розглянутих вище реакцій указують на те, що реакція окиснення і наступного переходу золота в розчин протікає в присутності іонів ціану і кисню практично необоротно.

6.2 Кінетика процесів вилуговування

Усі розглянуті вище реакції, що складають основу процесів вилуговування, у кінетичнім відношенні поєднують загальне для гетерогенних процесів властивість: реакції вилуговування завжди містять у собі кілька стадій. Першою з них є стадія переносу розчинника (окислювача) до поверхні, на якій відбувається реакція. На другій стадії відбувається власне хімічна реакція і, нарешті, третя стадія містить у собі відвід продуктів реакції від реакційної поверхні.

При детальному розгляді процесів вилуговування також можна виділити стадії адсорбційного закріплення реагентів на поверхні, утворення активних проміжних комплексів, десорбції з поверхні кінцевих продуктів процесу і т.п.

У загальному виді результуюча швидкість процесу вилуговування визначається швидкостями окремих стадій. Якщо, однак, швидкість однієї зі стадій процесу менше швидкості інших, то результуюча швидкість процесу буде визначатися швидкістю саме цієї стадії. У випадку, коли повільною стадією є хімічна взаємодія, а спостережувана швидкість суттєво залежить від зовнішніх параметрів (температури і концентрації), прийнято вважати, що реакція протікає в кінетичній області. Питома швидкість процесу вилуговування j_k , що протікає в кінетичній області, пропорційна концентрації активного реагенту в поверхні C в ступені α , що визначає формальний порядок реакції.

$$j_k = k \cdot C^\alpha, \quad (6.8)$$

де k - константа швидкості.

Якщо повільною стадією процесу є підведення реагентів до поверхні або відвід продуктів реакції від поверхні, то швидкість процесу в цілому буде визначатися швидкістю дифузії і вважається, що вилуговування протікає в дифузійній області. Дифузійний потік j_d до одиниці поверхні твердого тіла можна визначити за допомогою рівняння Фіка:

$$j_d = \beta(C_0 - C), \quad (6.9)$$

де C_0 і C - концентрації реагентів в об'ємі розчину і на поверхні реагування,

β - коефіцієнт масопередачі.

У випадку, якщо швидкості окремих стадій порівнянні між собою, то вважається, що процес протікає в перехідній області. У стаціонарному стані для цієї області кількість речовини, що вступає в реакцію на поверхні, мабуть, дорівнює дифузійному потоку, отже:

$$kC^\alpha = \beta(C_0 - C). \quad (6.10)$$

Рівняння (6.10) є загальним рівнянням дифузійно-кінетичного режиму, яке вперше було отримано Д.А. Франк-Каменецким. При $\beta=1$, тобто коли реакція має перший порядок, розв'язання цього рівняння відносно C дає вираження

$$C = \frac{\beta C_0}{k + \beta}. \quad (6.11)$$

Для квазістаціонарної області розв'язання можна записати в наступному виді:

$$C = k^* C_0, \quad (6.12)$$

$$k^* = \frac{k \cdot \beta}{k + \beta}. \quad (6.13)$$

З рівнянь (6.12) і (6.13) неважко визначити основні умови для існування граничних областей: дифузійної і кінетичної. Дійсно при $k \ll \beta$, $k^* \approx k$, отже, концентрація активного реагенту, як впливає з (6.4) і (6.5), буде рівна його концентрації в об'ємі. Сумарна швидкість при цьому повністю визначається швидкістю хімічної реакції. Тому при кінетичному режимі значення граничного потоку при $\alpha=1$ рівно $j_{k, \text{ін}} = k \cdot C_0$. Якщо ж $k \gg \beta$, то згідно (6.6) маємо $k^* \approx \beta$ і, отже, концентрація активного реагенту на поверхні буде суттєво менше концентрації його в об'ємі:

$$C \approx \frac{\beta \cdot C_0}{k} \ll C_0.$$

У цьому випадку швидкість потоку цілком визначається швидкістю дифузії $j_{k, \text{ін}} = \beta \cdot C_0$

На жаль, навіть у тих випадках, коли міжфазна границя рівнодоступна, неможливо дати кількісну оцінку процесів вилуговування з використанням отриманих рівнянь, через труднощі визначення інтенсивності конвекційної дифузії до часток, зважених у реакторі із пристроєм, що перемішує, і визначення поверхні сукупності, що розчиняються полідисперсних часток довільної форми.

Однак ці рівняння дозволяють у цілому якісно оцінити вплив тих або інших параметрів на швидкість процесу вилуговування, а також використовувати їх як основу для математичного опису реальних об'єктів. Дійсно, якщо процес вилуговування протікає в кінетичній області, то одним з основних параметрів інтенсифікації про-

цесу і його керування, як впливає з рівняння (6.8), є концентрація активного реагенту.

Другим параметром, здатним суттєво впливати на швидкості процесу, є температура, що безпосередньо впливає з рівняння Ареніуса, що зв'язує константу швидкості з температурою:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_p}{RT}},$$

де E_p - енергія активізації хімічної реакції; k_0 - постійна величина.

Із цього рівняння випливає, що константа швидкості k , отже, швидкість реакції розчинення змінюється з температурою тем сильніше, чим більше енергія активації.

Встановлено, що енергія активації, хімічних реакцій, що протікають у розчинах, звичайно перевищує 25...30 кДж. Наприклад, можна вважати, що процес вилуговування молібденових недогарків розчинами аміаку (8 % NH_3) при інтенсивному перемішуванні протікає в кінетичній області, тому що експериментально визначена величина енергії активації рівна 79,5 кДж. Тому для опису кінетики процесу вилуговування молібденових недогарків як основи можна використовувати рівняння (6.8).

Для цього швидкість розчинення молібдену виразимо за допомогою зміни в часі відносного вмісту вилуговування молібдену у твердій фазі (G_{Mo} в частках одиниці), тобто величиною $dG_{Mo}/d\tau$. Тоді з урахуванням сумарної площі S часток недогарка, вираження для швидкості вилуговування можна представити у вигляді:

$$\left(\frac{dG_{Mo}}{d\tau} \right)_T = -k' \cdot S \cdot C_{\text{NH}_3}^\alpha,$$

де C_{NH_3} - концентрація аміаку;

α - порядок реакції для умов, прийнятих у практиці (вміст NH_3 у розчинах 20...80 г/л), $\alpha=1$;

k' - константа швидкості.

Для полідисперсного матеріалу важко виразити зміну поверхні в часі. Тому, допускаючи, що поверхня в процесі вилуговування змінюється пропорційно долі молібдену у твердому в ступені (можна одержати рівняння

$$\left(\frac{dG_{\text{Mo}}}{d\tau} \right)_T = -k \cdot G_{\text{Mo}}^\beta \cdot C_{\text{NH}_3},$$

де $k=k' \cdot S$,

Експериментально було показано, що швидкість добування молібдену в розчин аміаку з виробничих недогарків печей киплячого шару (розмір часток 0,05...0,6 мм) змінюється в часі за експонентним законом щодо вмісту молібдену у твердій фазі, тобто в першому наближенні можна прийняти, що $\beta=1$. Тому рівняння реакції розчинення молібдену в аміачних розчинах можна прийняти у вигляді:

$$\left(\frac{dG_{\text{Mo}}}{d\tau} \right)_T = -k \cdot G_{\text{Mo}} \cdot C_{\text{NH}_3}.$$

В інтервалі температур 20...60 °С залежність константи швидкості вилуговування від температури при прийнятих вище умовах можна розрахувати за рівнянням

$$\ln k = -\frac{9600}{T} + 31,6.$$

Обчислені константи швидкості вилуговування для 20 і 50 °С відповідно рівні $1,565 \cdot 10^{-4}$ і $3,25 \cdot 10^{-3}$ см/хв і вказують на сильний вплив температури на процес вилуговування молібденових недогарків аміачними розчинами. При інтенсивному перемішуванні практично повне вилуговування виробничих недогарків печей киплячого шару при 20 і 50 °С досягається відповідно за 10...12 і 2...3 хв. Однак у виробничих умовах час вилуговування недогарка зростає до 60...120 хв, що пояснюється «згрудкуванням» недогарка при швидкому його завантаженні в аміачний розчин, тому що швидке завантаження супроводжується значним місцевим перегрівом (тепловий ефект реакції розчинення MoO_3 у розчинах аміаку рівний 161,3 кДж/моль).

При розгляді процесів, що протікають у кінетичній області, необхідно підкреслити їхню незалежність від гідродинамічних умов і, зокрема, від інтенсивності перемішування вихідної пульпи.

Якщо процес вилуговування протікає в дифузійній області, його основними визначальними параметрами є тонкість помелу твердої фази, концентрація активного реагенту, інтенсивність перемішування і температура. Дійсно, коефіцієнт масопередачі при дифузійному переносі активного реагенту через прикордонний шар до поверхні реагування (з рівняння (6.2) пропорційний коефіцієнту дифузії D і обернено пропорційний товщині δ прикордонного шару розчину. З урахуванням сказаного рівняння швидкості (6.2) можна записати в диференціальній формі:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{D \cdot S}{\delta} \cdot (C_0 - C), \quad (6.14)$$

де dc/dt - швидкість вилуговування;

S - площа контакту твердою і рідкою фазами;

C_0 - концентрація активного реагенту в об'ємі розчину;

C - концентрація активного реагенту на поверхні реагування.

Коефіцієнт дифузії залежить від температури, тобто

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{3} \pi \cdot d \cdot \mu,$$

де N - число Авогадро;

μ - динамічна в'язкість середовища;

d - діаметр іонів, що дифундують, або молекул.

З рівняння (6.14) випливає, по-перше, що швидкість розчинення збільшується в міру росту ступеню здрібнювання твердої фази. Однак при виборі ступеня здрібнювання необхідно враховувати також витрати на здрібнювання, які різко зростають зі збільшенням ступеня здрібнювання, і підвищення в'язкості рідкої фази в міру того, як у ній зростає кількість шламових часток.

По-друге, при збільшенні швидкості обтікання твердих часток потоком розчину зменшується товщина дифузійного шару δ , отже, зростає швидкість вилуговування, тобто застосування перемішування при вилуговуванні в дифузійній області буде сприяти інтенсифікації процесу.

По-третє, коефіцієнт дифузії залежить від температури. При цьому значення коефіцієнта дифузії змінюється під впливом зміни не тільки температури, але і в'язкості середовища. Для більшості

реальних середовищ при збільшенні температури в'язкість середовища зменшується

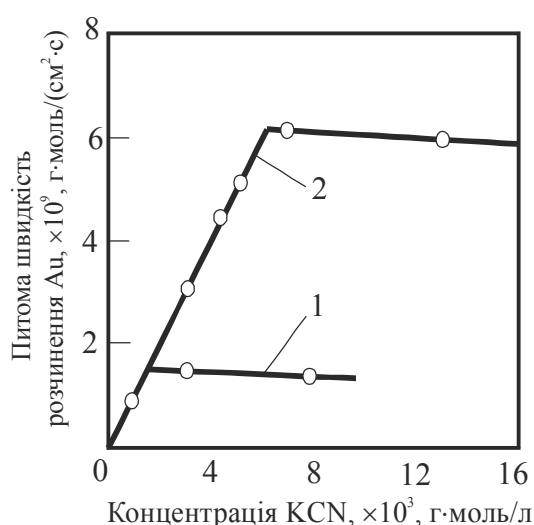
Залежність кінетики процесів, що протікають у дифузійній області, від температури менш яскраво виражена в порівнянні з аналогічною залежністю для процесів, що протікають у кінетичній області. Це відбувається внаслідок того, що залежність коефіцієнта дифузії від температури можна виразити також рівнянням, подібним рівняння Аррениуса:

$$D = k_0 e^{\frac{-E_D}{RT}},$$

де E_D - енергія активації процесу дифузії.

Але енергія активації процесу дифузії набагато менше ніж кінетичних процесів. Звичайно вона не перевищує 20 кДж/моль.

При описі кінетики вилуговування реальних об'єктів необхідно враховувати, що зі зміною умові активним реагентом, концентрації якого лімітує швидкість процесу, може стати кожною з тих, який бере участь у хімічній реакції розчиненні цільового елемента із твердої фази. Так з експериментальних даних з кінетики вилуговування срібла ціаністими розчинами випливає, що швидкість його розчинення залежить від концентрації ціаніду тільки в області низьких концентрації ціаніду. Якщо концентрація ціаніду перевищує деяке граничне значення, то швидкість розчинення практично не залежить від цього параметра (рис. 6.4).



1 – $P_{O_2} = 21,3$ кПа ; 2 – $P_{O_2} = 101,3$ кПа

Рисунок 6.4 – Залежність питомої швидкості розчинення золота від концентрації KCN і парціального тиску кисню P_{O_2}

У той же час залежність швидкості розчинення від парціального тиску кисню має інший характер. При низьких концентраціях ціаніду на швидкість розчинення не впливає парціальний тиск кисню (початкові ділянки кривих 1 і 2 на рис. 6.4 практично збігаються) і вона зростає з підвищенням цього параметра в області високих концентрації ціаніду. Розчинення срібла в ціаністих розчинах



протікає за участю як ціаніду, так і кисню. Причому ця реакція йде в дифузійній області, на що вказують низькі значення енергії активації. При низьких концентраціях ціаніду залежність швидкості реакції підкоряється рівнянню Аррениуса і характеризується величиною енергії активації близько 18,8 кДж/моль, для області високих концентрацій вона знижується приблизно до 3,8 кДж/моль.

В силу того, що процес розчинення срібла має дифузійний характер, можна вважати, що в області низьких концентрацій ціаніду дифузія молекул розчиненого кисню протікає досить швидко і не обмежує швидкість розчинення срібла. Дифузія іонів CN^- , навпаки, здійснюється з малою швидкістю. Відповідно до цього всі фактори, що прискорюють дифузію ціаніду, будуть сприяти збільшенню загальної швидкості розчинення.

Як впливає з рівняння (6.14), один з таких факторів - збільшення концентрації CN^- у розчині. Останнє повністю підтверджується експериментально, тому що спостерігається (мал. 106) пряма пропорційна залежність між швидкістю розчинення і концентрацією ціаніду.

В області підвищених концентрації іонів CN^- швидкість дифузійного потоку ціаніду перевищує швидкість дифузії кисню. У цих умовах загальна швидкість розчинення повинна рости зі збільшенням концентрації розчиненого кисню і не залежати від концентрації ціаніду.

За законом Генрі розчинність газу прямо пропорційна його парціальному тиску над розчином. Тому підвищення тиску кисню у вилуговуваній системі повинне пропорційно збільшувати швидкість переходу срібла в розчин.

З рис. 6.4 видно, що відношення ординат горизонтальних ділянок кривих 1 і 2 у межах точності досліду дорівнює відношенню парціальних тисків кисню, відповідних до цих кривих.

Таким чином, розглянуті вище результати показують, що процес розчинення срібла протікає в дифузійній області і залежно від концентрації іонів CN^- контролюється дифузиею ціаніду або кисню.

У виробничій практиці при організації технічних схем прагнуть забезпечити максимальну продуктивність обладнання для вилуговування при можливо повному використанні активного реагенту і розчиненні коштовних компонентів сировини. Продуктивність апаратури залежить не тільки від фізико-хімічних характеристик системи, хімічного і гранулометричного складів сировини і розчинника, температури процесу, але і від організації процесу вилуговування, який може бути періодичний і безперервним, одноступінчастим і багатоступінчастим, прямоточним і протиточним.

Різні варіанти вилуговування в апаратах певної конструкції можна порівнювати на основі аналізу загальних закономірностей хімічної кінетики гетерогенних реакцій. Так, при розчиненні полідисперсного матеріалу із частками радіуса R_0 у процесі періодичного вилуговування і протіканні цього процесу в дифузійній області можна вважати, що швидкість розчинення повинна бути функцією перших ступенів компонентів реакції. Тоді закономірності вилуговування можна описати наступними диференціальними рівняннями:

$$\frac{dG}{d\tau} = -k \cdot S \cdot C; \quad (6.15)$$

$$\frac{dC}{d\tau} = -k \cdot S \cdot C \cdot \beta, \quad (6.16)$$

де G - поточна кількість вихідної сировини;

C - поточна концентрація активного реагенту;

S - поточна площа поверхні твердої фази;

β - стехіометричний коефіцієнт, що визначає витрату 1 молю активного реагенту на моль вихідної сировини.

Із цих рівнянь випливає, що швидкість розчинення залежить від двох факторів - поверхні твердої фази і концентрації реагенту, які зменшуються в часі, що приводить до уповільнення швидкості розчинення в міру протікання процесу. Розглянемо дію кожного фактора. Якщо при вилуговуванні значення поверхні твердої фази зберігається постійною, то розв'язання рівняння (6.16) з урахуванням початкових умові (при $\tau=0$; $C=C_0$) можна одержати у вигляді:

$$C = C_0 \cdot \exp(-\beta k S \tau),$$

де C_0 - початкова концентрація активного реагенту.

У цьому випадку швидкість розчинення описується рівнянням

$$-\frac{dG}{d\tau} = k \cdot S \cdot C_0 \cdot \exp(-\beta k S \tau).$$

Отримані рівняння вказують на те, що при кінцевій тривалості процесу 100 %-е використання активного реагенту не досягається. Керувати ж процесом досягнення заданої кінцевої концентрації розчинника можна зміною поверхні твердої фази: чим вона більше, тим швидше досягається задана концентрація реагенту. Якщо процес розчинення проводити при постійній концентрації активного реагенту, то розв'язавши рівняння (6.15) при заданих початкових умовах можна одержати

$$G = G_0 \left(1 - \frac{k \cdot V \cdot C_0 \cdot \tau}{R_0} \right)^3,$$

де G_0 - початкова кількість вихідної сировини;

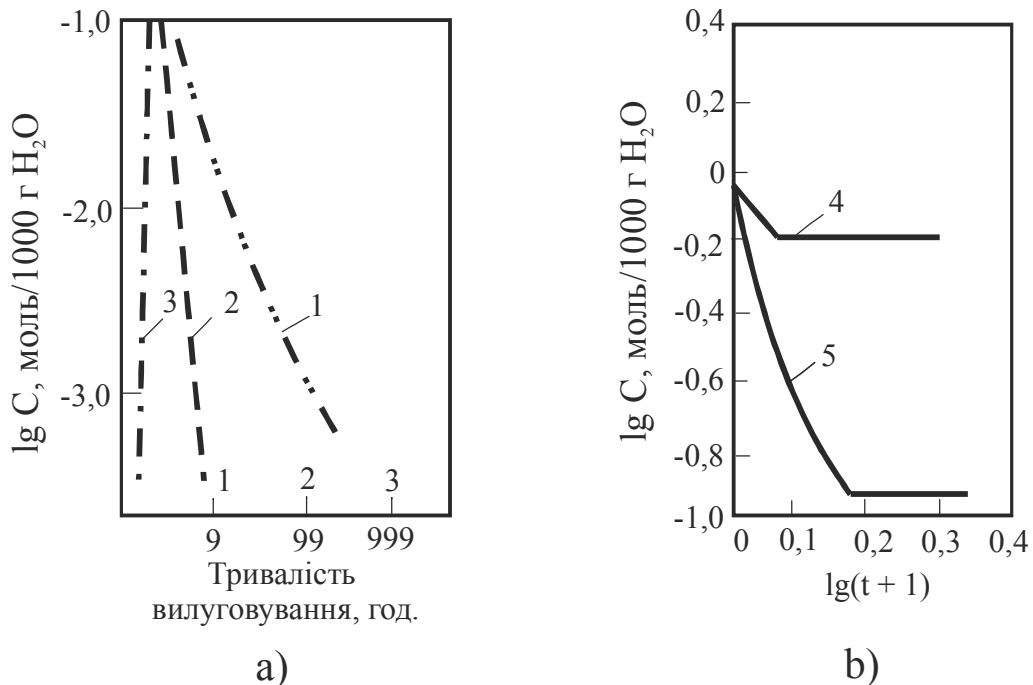
V - молярний об'єм сировини.

Із цього рівняння випливає, що повне розчинення твердої фази досягається за кінцевий час, а тривалість вилуговування до повного розчинення може бути розрахована за формулою:

$$\tau = \frac{R_0}{k \cdot V \cdot C_0}.$$

Звідси можна зробити висновок, що час повного розчинення зростає зі збільшенням радіуса часток твердої фази і зменшується з підвищенням концентрації активного реагенту в розчині.

Розглянуті вище рівняння і слідства, що впливають із них, відносяться до граничних закономірностей і описують завершальні стадії процесу вилуговування при різних граничних значеннях компонентів, що беруть участь у хімічній реакції. При урахуванні обох факторів у процесі вилуговування, можна аналогічними вираженнями описати кінетику розчинення в загальному виді. Аналітичні вираження, що характеризують процес розчинення в загальному виді, досить складні. Тому проаналізуємо їхнє графічне відображення, побудоване для монодисперсної сировини при різному вмісті вихідної сировини в розчині з початковою концентрацією активного реагенту $C_0=1$; $R_0=0,1$; $k_v=1$ (див. рис. 6.5).



а – $C_0 \leq \beta A_0$; б - $C_0 \geq \beta A_0$

Рисунок 6.5 – Графічне зображення закономірності одностадійного вилуговування

Крива 1 (рис. 6.5, а) описує хід розчинення твердої фази при еквівалентному співвідношенні цієї фази і активного реагенту в розчині. Криві 2 і 3 показують хід процесу при надлишку в розчині твердої фази (50 % для кривої 2 і 400 % для кривої 3). Аналізуючи ці криві, можна дійти висновку, що якщо ставиться завдання максимального використання розчинника або одержання в цільових розчинах строго заданої залишкової його концентрації, то процес вилуговування необхідно проводити при надлишку твердої фази.

При цьому задана концентрація розчинника на заключній стадії досягається тем швидше, чим більше надлишок твердої фази в системі. Найбільша тривалість процесу спостерігається при еквівалентних кількостях твердої фази і розчинника.

Криві 4 і 6 (рис. 6.5, б) описують процес при надлишку активного реагенту в системі. Обидві вони в точці зникнення твердої фази переходять у горизонтальну пряму, що вказує на припинення процесу. Абсциса точки переходу кривої у пряму відповідає часу, необхідному для повного розчинення твердої фази. Воно тим більше, чим нижче кінцева концентрація розчину, тобто при постановці завдання з максимального добування в розчин коштовних компонентів треба враховувати, що час вилуговування для заданого добування в значній мірі залежить від того, яка залишкова концентрація розчинника при цьому передбачається.

Проведений аналіз показує, що для найшвидшої нейтралізації активного реагенту бажаний максимальний надлишок твердої фази, а для швидкого розчинення твердої фази потрібний розчин з максимальним надлишком активного реагенту.

При використанні процесів вилуговування в промисловості, наприклад, при вилуговуванні цинкових недогарків розчинами сірчаної кислоти, необхідно з максимальною повнотою перевести коштовний компонент (цинк) у розчин і, у той же час, одержати розчини з мінімальним вмістом у них вільного активного розчинника (сірчаної кислоти). Якщо процес вилуговування організувати таким чином, що певна кількість твердої фази обробляється порцією розчину з еквівалентним твердій фазі кількістю активного реагенту, то принципово можливо забезпечити будь-який ступінь добування коштовного компонента в розчин і відповідне використання реагенту.

Однак при одностадійному вилуговуванні тривалість процесу буде дуже велика, і, отже, мала продуктивність апаратів. Так, на вилуговування останніх 5...10 % компонента, що добувається, як показує практика, затрачається не менш 50 % сумарного часу. Тому в ряді випадків з метою зменшення сумарного часу вилуговування використовують схеми двостадійного протиточного вилуговування (рис. 6.6).

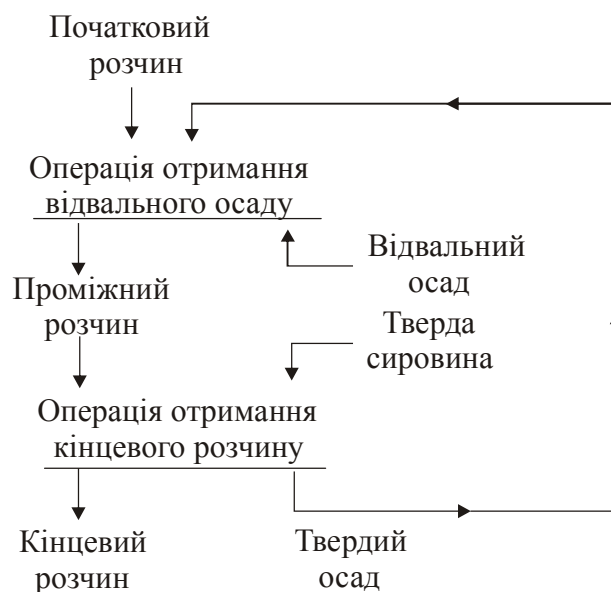


Рисунок 6.6 – Принципова схема двостадійного вилуговування

У більшості випадків на першій стадії вирішується завдання одержання кінцевих розчинів з мінімальною заданою кількістю в них вільного активного реагенту. Із цією метою процес здійснюють зі значним надлишком вихідної твердої фази розчинами, отриманими на другій стадії вилуговування.

Після використання активного розчинника іде операція розділення твердої і рідкої фаз. Прояснений розчин надходить на добування металу, а твердий залишок направляють на другу стадію вилуговування.

На другій стадії вирішується завдання максимального заданого добування кошовного компонента із твердої фази в розчин, і на цій стадії вилуговування проводять зі значним надлишком активного реагенту, що досягається введенням у систему свіжих порцій вихідного розчинника. Після закінчення операції вилуговування здійснюють розділення твердої і рідкої фаз. Тверда фаза виводиться із процесу, а рідка направляється на першу стадію для одержання кінцевого розчину.

У цілому в схему двохстадійного вилуговування надходять еквівалентні кількості твердої і рідкої фаз і активного розчинника. Однак на першій стадії вилуговування відбувається в умовах, сприятливих швидкому використанню активного реагенту, а на другій в умовах, сприятливих швидкому і повному розчиненню твердої фази. Тому сумарний час вилуговування в цьому випадку в порівнянні

з одностадійним процесом, значно зменшується. Як впливає із розрахунків з двохстадійному процесу (. 6.7), сумарний час, в основному, залежить від початкової концентрації активного реагенту в розчині, що надходить на другу стадію вилуговування.

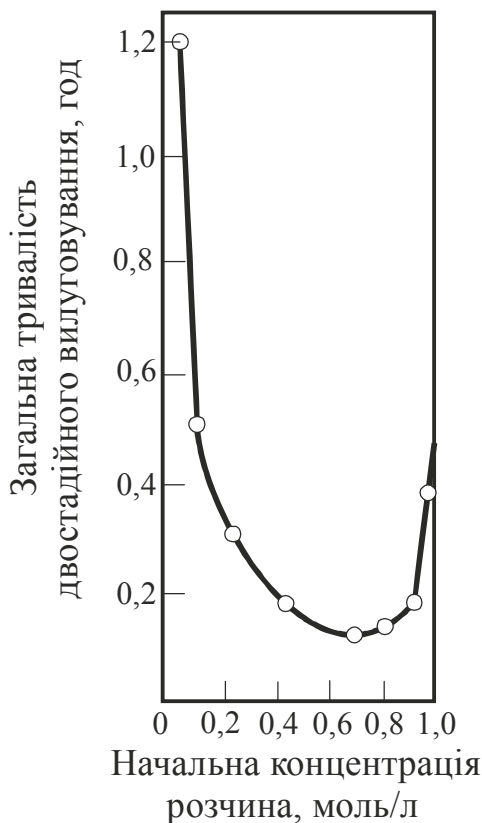


Рисунок 6.7 – Залежність загальної тривалості двохстадійного вилуговування від початкової концентрації розчину на другій стадії вилуговування

Результати розрахунків підтверджують доцільність застосування двохстадійного вилуговування. Пологий хід кривої в точці мінімуму вказує на можливість значного варіювання основного параметра двохстадійної схеми вилуговування величини залишкової концентрації активного реагенту після другої стадії вилуговування без істотної зміни тривалості і часу вилуговування.

Основні недоліки, розглянутих вище схем вилуговування пов'язані з необхідністю періодичного завантаження і вивантаження матеріалів з апаратів. Час, затрачуваний на ці операції для апаратів об'ємів 5...8; 10...20, 40...70 м³ становить приблизно 0,5; 1,0 і 2,5 годин, є непродуктивним часом, тому що апарат при цьому не використовується для проведення основної технологічної операції. Крім того, при періодичній роботі апаратів потрібно великий об-

слуговуючий персонал, утрудняється автоматизація і механізація процесів.

Через відзначені недоліки періодичні процес у цей час замінюється безперервним вилуговуванням сировини в апаратах, розташованих каскадно (агітаторах і пачуках) із прямоточним рухом вилуговуючих розчинів і твердої фази.

Основна відмінність періодичних схем вилуговування від безперервних полягає в тому, що, якщо для перших час вилуговування (T) і час знаходження твердих часток в апараті (τ) збігається, то для безперервних процесів τ лише приблизно характеризує час перебування матеріалу в каскаді. Це відбувається внаслідок того, що вихідні продукти, потрапляючи в будь-який апарат каскаду, інтенсивно перемішуються і, отже, у кожній твердій частки і у кожній порції розчину є рівна ймовірність виявитися в будь-якому місці апарата (у тому ж числі і у зливального порога).

Тому при безперервному вилуговуванні значна частина матеріалу може бути винесена з каскаду за період часу, недостатнього для одержання заданого добування.

Для визначення впливу різних факторів на ймовірність віднесення часток з апарата скористаємося рівнянням, що зв'язують долю часток α , винесених за час τ з параметрами процесу:

$$\alpha = 1 - e^{-\frac{Q \cdot \tau}{V}}.$$

Ця величина характеризує ймовірність віднесення часток з апарата об'ємом V за час τ при продуктивності Q .

Зупинимося на аналізі рівняння в застосуванні до одного апарату, об'єм якого рівний годинної продуктивності, тобто $V=Q$. Тоді рівняння прийме більш простий вид: $\alpha = 1 - e^{-\tau}$.

Величина τ у цьому рівнянні є незалежною і може приймати будь-які значення. Припустимо, що середній час перебування часток в апараті $T=V/Q=1$ годин і дорівнює часу, необхідному для вилуговування. Тоді $\alpha = 1 - e^{-1} = 0,63$. Отже, більш 60 % часток усього матеріалу буде виведено з апарата через проміжок часу, менший, чим заданий технологічний час.

При збільшенні об'єму апарата, наприклад, удвічі, при незмінній продуктивності, тобто при збільшенні середнього часу перебування часток у два рази, одержимо для заданого технологічного часу, рівного 1 годині, ймовірність віднесення: $\alpha = 1 - e^{-0,5} = 0,40$, тобто збільшення об'єму апарата суттєво не позначається на величині віднесення часток, що не вилуговувалися.

Отже, для одного апарата завжди існує порівняно велика ймовірність віднесення матеріалу завчасно, заданого технологією.

Розглядаючи каскад апаратів безперервного вилуговування і вважаючи, що об'єми всіх апаратів рівні, можна затверджувати, що ймовірність передчасного віднесення матеріалу з кожного апарата буде однаковою:

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_n = \left(1 - e^{-\frac{Q\tau}{V}} \right),$$

а для всього каскаду ймовірність віднесення буде дорівнює добутку ймовірностей виносу для кожного апарата, тобто

$$\alpha = \alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot \alpha_3 \cdot \dots \cdot \alpha_n = \left(1 - e^{-\frac{Q\tau}{V}} \right)^n.$$

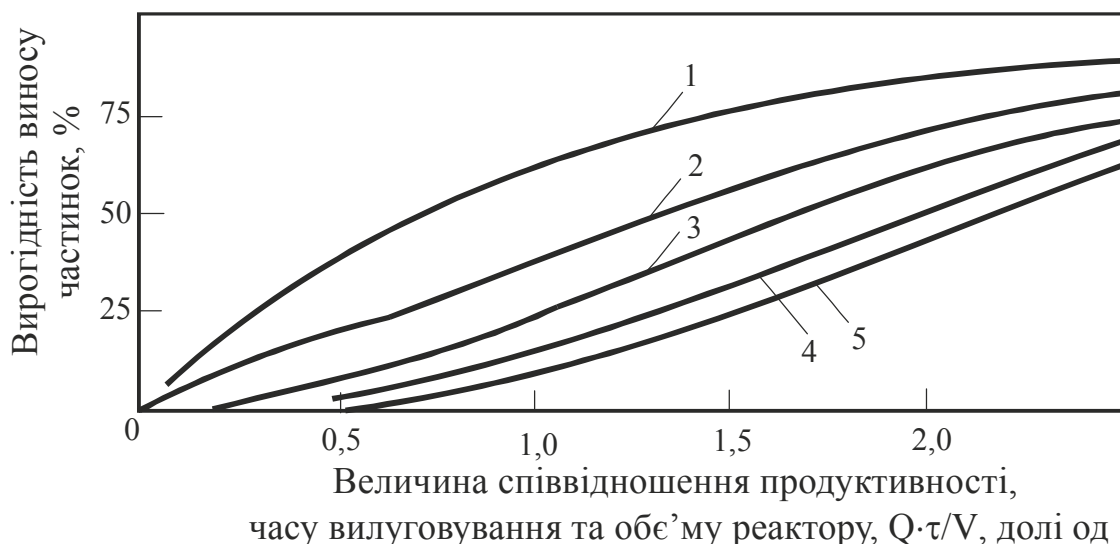
У цьому вираженні (також є незалежною перемінною, якої можна додати будь-які значення, у тому числі і рівні необхідному технологічному часу процесу. Для каскаду однотипних апаратів цей час повинний бути розділений на рівні інтервали відповідно до кількості апаратів. Звідси випливає, що ймовірність віднесення матеріалу з каскаду апаратів

$$\alpha = \left(1 - e^{-\frac{Q\tau}{V}} \right)^n \cdot 100\%.$$

Для розглянутого раніше прикладу ($Q=V$, $T=1$ год.) ймовірність виносу з одного апарата дорівнювала 63 %. Якщо використувати каскад із двох або трьох апаратів, то α зменшиться відповідно до 16 або 2 %.

Подальше збільшення числа апаратів також супроводжується зменшенням величини α , але меншою мірою.

Аналіз наведеного рівняння показує, що винос матеріалу зменшується і у тому випадку, коли сумарний об'єм апаратів каскаду залишається незмінним, але їх кількість збільшується (рис. 6.8). При цьому максимальне зменшення α також характерно для переходу від одного апарата до двох, трохи менше значення α знижується при переході від двох до трьох апаратів і т.д.



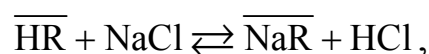
1 - при одному апараті об'ємом V ; 2 - при двох апаратах об'ємом $2V$ кожен; 3 - при трьох апаратах об'ємом $3V$ кожен; 4 - при чотирьох апаратах об'ємом $4V$ кожен; 5 - при п'яти апаратах об'ємом $5V$ кожен

Рисунок 6.8 - Залежність вигодності виносу частинок від співвідношення $Q \cdot \tau / V$

6.3 Іонообмінні процеси

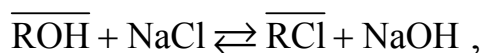
Іонообмінні процеси добування й очищення металів від домішок засновані на здатності ряду твердих речовин (іонітів) обмінюватися іонами з розчинами електролітів.

Іоніти – природні або штучні високомолекулярні органічні сполуки, практично не розчинні у воді і водяних розчинах кислот, лугів і солей, що містять іоногенні групи, здатні до обміну з іонами, розчиненими в електроліті. Залежно від виду іоногенної активної групи іоніти підрозділяють на два класи - катіоніти і аніоніти. Перші при контакті з розчинами витягають з них катіони, наприклад, за реакцією



де R - каркас катіоніту, що представляє собою макроаніон (тверда фаза відзначена рисою).

Друга група при контактуванні з розчином електроліту витягає з нього аніони за реакцією:



де R - каркас аніоніту, що представляє собою макрокатіон.

У цей час у промисловості в якості іонітів використовують такі з'єднання як цеоліти (природні алюмосилікати); природні вугілля, оброблені сірчаною кислотою (сульфувугілля); штучні високомолекулярні органічні сполуки (смоли). Останні одержали найбільше поширення у виробництві кольорових металів.

Макромолекула іонообмінної смоли складається із гнучких ниток, що переплітаються, полімерних молекул, вуглецеводневі ланцюги яких мають поперечні зв'язки - «містки», що утворюють сітчасту структуру, так звану матрицю. Матриця містить нерухливі заряджені групи, природу і кількість яких можна регулювати при синтезі смол. Заряд фіксованих іонів урівноважується рухливими іонами протилежного знака (противоіонами), здатними вступати в іонообмінні реакції з іонами, що перебувають в електроліті.

Активними (функціональними) групами в катіонітах є: сульфогрупа ($-\text{SO}_3\text{H}$), карбоксильна група ($-\text{COOH}$), гідроксильна група ($-\text{OH}$) та інші, більш складні з'єднання. Аніоніти як активні групи містять аміногрупи різного ступеня заміщення ($-\text{NH}_2$), ($=\text{NH}$), ($\equiv \text{N}$), четвертинні амонієві основи ($\equiv \text{N}^+$) та ін.

Залежно від призначення в промисловості застосовують смоли із частками розміром від 0,3 до 2,0 мм, сумарна поверхня яких змінюється від 0,2 до 300 м²/г.

Найважливішою іонообмінною характеристикою іоніту є так звана обмінна ємність іоніту. Вона виражає кількість затриманих іонітом іонів у прийнятих умовах. Розрізняють три види обмінної ємності

1) статична ємність являє собою кількість іонів, сорбованих одиницею смоли, що перебуває в рівновазі з електролітом;

2) динамічна ємність виражає кількість іонів, сорбованих одиницею смоли при контактуванні електроліту зі смолою в динамічних умовах (фільт-

рації) до появи (проскакування) сорбованого іона в розчині, що пройшов крізь шар смоли;

3) повна динамічна ємність виражає кількість сорбованих іонів у динамічних умовах до повного насичення шару смоли.

Прийнято вважати, що смола досягає повної динамічної ємності, якщо концентрація іона, який має бути поглинений у вихідному розчині рівняється концентрації цього іона у початковому розчині.

Звичайно ємність смоли виражається в міліграм-еквівалентах сорбованого іона на 1 г сухого іоніту (мг-екв/г), однак, для практичних цілей ємність іонітів виражають в одиницях маси на одиниці об'єму набряклої смоли (г/л, кг/м³).

Обмінна ємність смол значною мірою залежить від рН середовища. Ця залежність покладена в основу класифікації смол, причому за характером залежності статичної ємності від рН середовища всі смоли підрозділяють на чотири класи (рис. 6.9).

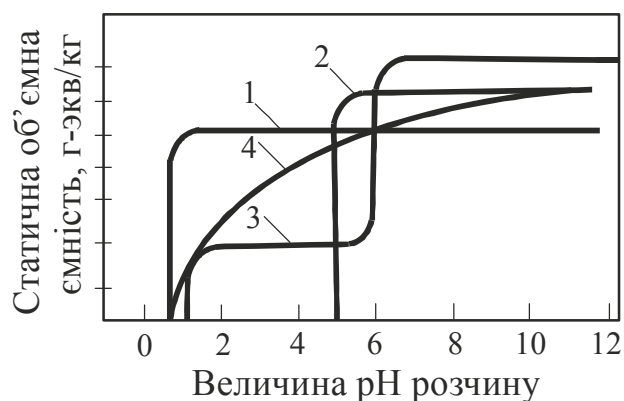


Рисунок 6.9 – Залежність статичної обмінної ємності (СОЄ) смол від рН розчину

До I класу (рис. 6.9, крива 1) входять іоніти, що проявляють властивості сильних кислот або сильних основ. Їхня обмінна ємність залишається постійною в широкому інтервалі значенні рН. Такі властивості катіоніту надає активна група SO_3H , а аніоніту група $\equiv\text{N}^+$. Основними представниками цього класу є катіоніт КУ-2 і аналогічні йому закордонні смоли Дауекс-50 і Амберліт ІРА-120, а також аніоніти АВ-17, АМ і американські Амберліт ІРА-400 і Дауекс-1.

До II класу (рис. 6.9, крива 2) входять іоніти, що проявляють властивості слабких кислот або слабких основ. Їхня обмінна єм-

ність досягає максимуму тільки при певному значенні рН розчину, високому для катіонітів і низькому для аніонітів. Такі властивості катіонітів пов'язані з наявністю в них активних груп ($-\text{COOH}$) або ($-\text{OH}$), які можуть обмінювати іони водню на інші катіони тільки в нейтральному або лужному середовищі. Для аніонітів з активними групами ($-\text{COOH}$) і ($-\text{OH}$) характерний обмін іонів OH^- на інші аніони тільки в нейтральному або кислому середовищі. До цього класу відносять смоли: СГ-1, АН-2ф, Еде-10-П та ін.

До двох класів (III і IV) відносять іоніти змішаного типу. Так, іоніти III класу проявляють властивості суміші сильної і слабкої кислот або основи. Вони мають два граничні значення об'ємної ємності (рис. 6.9, крива 3). Іоніти IV класу поведуться подібно сумішам багатьох кислот або основ різної сили. Обмінна ємність їх міняється в широкому інтервалі значень рН (рис. 6.9, крива 4).

Іонообмінна рівновага. При контактуванні іоніту з розчином електроліту на границі розділу фаз встановлюється різниця електричних потенціалів, викликана перерозподілом іонів між твердої і рідкої фазами (потенціал Доннана).

$$\bar{\varphi} - \varphi = \frac{\mu_i \bar{\mu}_i}{Z_i F},$$

де μ_i , $\bar{\mu}_i$ - хімічний потенціал і-того іона в рідкій і твердої фазах;

φ - електричний потенціал;

Z_i - електричний заряд і-того іона;

F - число Фарадея.

Ця різниця потенціалів протидіє прагненню іонів зрівняти свої концентрації в іоніті і розчині внаслідок дифузійного переносу речовини. Інакше кажучи, при іонообмінних реакціях на іони діють із однієї сторони градієнт концентрації, що викликає дифузію, і з іншої сторони електростатичні сили, що протидіють дифузії іонів зі смоли. Внаслідок цього на границі розділу іоніт-розчин встановлюється рівновага, при якій для кожного сорту іонів вплив кулоновських сил урівноважується дифузійним потоком.

У тих випадках, коли хімічний потенціал іонів залежить від складу розчину, а поверхню зерна можна представити у вигляді напівпроникної перегородки, яка пропускає крізь себе молекули роз-

чинника і затримує на собі розчинені іони, величина різниці електростатичного потенціалу може бути представлена наступною залежністю:

$$\bar{\varphi} - \varphi = \frac{RT}{Z_i F} \cdot \left(\ln \frac{a_i}{\bar{a}_i} - \pi V_i \right),$$

де $\alpha_i, \bar{\alpha}_i$ - активності і-го іона в розчині і фазі іоніту;

π - тиск набрякання;

V_i - парціальний молярний об'єм і-того іона.

Використовуючи наведене вище рівняння для розчину, що містить два протиіона А і В (причому В є мікродомішкою), можна одержати вираження для оцінки ефективності розподілу іонів і протиіони А і В, тобто вираження для розрахунків коефіцієнта розподілу:

$$\ln \alpha = \ln \left(\frac{\bar{m}_A}{m_A} \right)^{\frac{Z_B - Z_A}{Z_A}} + \ln \left[\frac{\gamma_B}{\bar{\gamma}_B} \cdot \left(\frac{\bar{\gamma}_A}{\gamma_A} \right)^{\frac{Z_B}{Z_A}} \right] + \frac{\pi}{RT Z_A} \cdot (Z_A \bar{V}_B - Z_B \bar{V}_A),$$

де α - коефіцієнт розподілу;

m - молярність іонів;

γ - коефіцієнт активності іонів.

Розглянемо вплив окремих складових, на коефіцієнт розподілу. З рівняння випливає, що з розведенням вихідного розчину коефіцієнт селективності зростає, тому що зменшується величина m_A . Зі збільшенням значення \bar{m}_A , тобто числа фіксованих іонів у матриці смоли, коефіцієнт розподілу також зростає.

Зі зменшенням коефіцієнта активності В-іона у фазі іоніту ($\bar{\gamma}_B$) росте сорбція мікродомішки. До цих результатів приводить також і збільшення $\bar{\gamma}_A$. Зниження значення $\bar{\gamma}_B$ може бути досягнуте за рахунок асоціації В-іонів з фіксованими іонами або утворенням іонних пар між фіксованими іонами й іонами мікродомішки. Такого роду взаємодії супроводжуються локалізацією іонів домішки близько фіксованих іонів сприяють зниженню коефіцієнта активності $\bar{\gamma}_B$. Тому при розробці процесів по видаленню мікродомішок з розчинів необхідно вибирати такі смоли, які містять активні групи,

здатні утворювати з іонами мікродомішки міцні комплексні або малорозчинні з'єднання.

Утворення міцних внутрішньокомплексних з'єднань між мікродомішками і активними групами смол може привести до сорбції домішки катіонів з нейтральних і слабокислих середовищ навіть аніонами.

Ступінь очищення розчинів від мікродомішок у значній мірі залежить від регенерації іоніту, тобто від залишкової концентрації мікродомішок, що віддаляються, у фазі іоніту. Зі зниженням початкової концентрації мікродомішок у очищеному розчині, для збереження ефективності очищення необхідно відповідно зменшувати і залишкову концентрацію мікродомішок в іоніті. Інакше кажучи, очищення розчинів від мікродомішок залежить від досконалості не тільки процесу їх добування для смоли, але й зворотного процесу - десорбції їх зі смоли. З рівняння також випливає, що зі збільшенням заряду домішки ZB і зменшенням вмісту основної речовини ZA зростає коефіцієнт поділу.

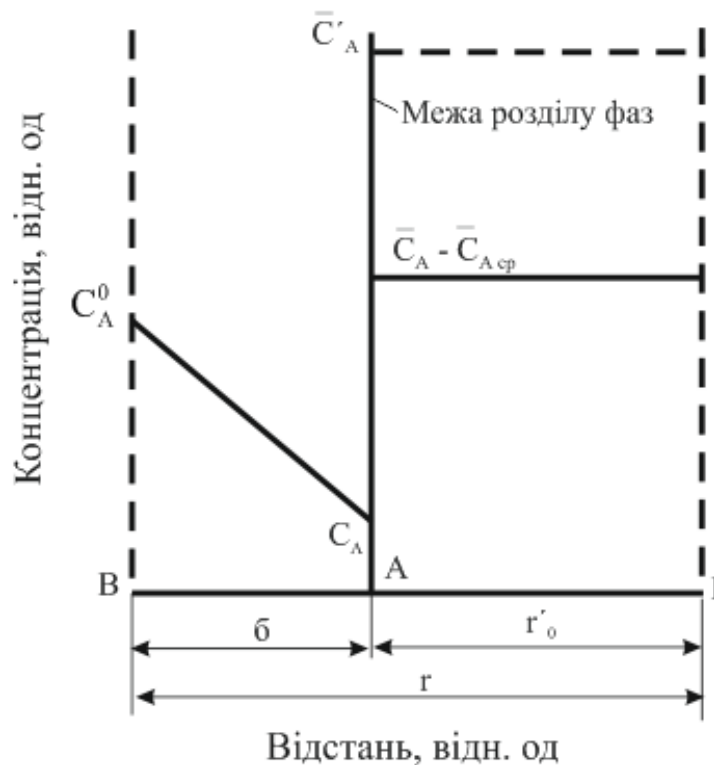
Кінетика іонного обміну. Аналіз роботи з вивчення кінетики іонного обміну показує, що цей процес протікає з помірною швидкістю. Якщо сферичну частку іоніту занурити в потік рідини, то швидкість потоку рідини буде зменшуватися в міру наближення потоку до границі розподілу рідина - тверда фаза і поблизу цього розділу повинна бути рівної нулю, тобто навколо зерна іоніту утворюється нерухливий (прикордонний) шар рідини. Таким чином, якщо швидкість іонного обміну визначається швидкістю дифузії через цей нерухливий шар, то кінетику процесу розраховують за формулами плівкової дифузії. Якщо ж швидкість процесу визначається швидкістю дифузії іонів по порах зерна іоніту, то кінетику процесу розраховують по рівняннях гелевої дифузії). Лімітуючу стадію процесу можна передбачити теоретично, використовуючи нерівності:

$$\text{при гелевій дифузії: } \frac{\overline{CD} \cdot \delta}{CD \cdot r_0} \cdot (5 + 2\alpha_{A/B}) \ll 1,$$

$$\text{при плівковій дифузії } \frac{\overline{CD} \cdot \delta}{CD \cdot r_0} \cdot (5 + 2\alpha_{A/B}) \gg 1,$$

де D - коефіцієнт дифузії;
 $\alpha_{A/B}$ - коефіцієнт поділу;
 C - концентрація протиіона;
 r_0 - розмір зерна іоніту;
 δ - товщина дифузійного шару.

При чисто плівковій кінетиці іонного обміну, модель якої представлена на рис. 6.10, можна вважати, що градієнт концентрації обмінних іонів в об'ємі зерна відсутній, тобто $\bar{C}_A = C_{A_{\text{ср}}} \approx \bar{C}_A^1$.



r – радіус частки іоніту; C_A^0 - концентрація іону А у ядрі потоку; C_A - концентрація іону А на межі рідке-іоніт; C_A^1 - концентрація іону А в іоніті, рівноважна з C_A^0 ; $C_{\text{ср}}$ – середня концентрація іону А в іоніті

Рисунок 6.10 – Зміна концентрації іонів при переході з рідкої фази у зерно при плівковій дифузії

Якщо прийняти, що ефективна товщина дифузійного шару значно менше радіуса зерна і вважати поверхню останнього плоскою, а також що концентрація іонів на зовнішній границі плівки підтримується постійною, то для кінетики сорбції можна одержати рівняння у вигляді:

$$C_A = \bar{C}_A^0 (1 - e^{-K_1 \tau}) = \bar{C}_A^0 \left(1 - \frac{\beta_1 \cdot \tau}{\alpha} \right),$$

де K_1 - константа швидкості [$K_1 = 3D/(\delta \cdot \alpha \cdot r_0)$];

α - коефіцієнт розподілу;

β_1 - коефіцієнт швидкості для плівкової області ($\beta = K_1 \alpha$).

Із цього рівняння видно, що процес буде прискорюватися при збільшенні концентрації іонів у вихідному розчині, росту рухливості обмінних іонів, підвищенні інтенсивності перемішування розчину (що приводить до зменшення товщини дифузійного шару), зменшенні величини зерен іоніту. За інших рівних умов відносна швидкість обміну менше в іонітів, що мають більшу ємність, що й проявляють більш високу вибірковість стосовно іонів, що поглинаються, характеризуючи відповідно більшими \bar{C} значеннями і K_1 .

При чисто гелевій кінетиці градієнти концентрації в плівці можна вважати близькими до нуля. Зміна концентрації по радіусу зерна іоніту при незмінній концентрації зовнішнього розчину на границі розподілу фаз (рис. 6.11) розрахуємо за рівнянням

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \bar{D} \cdot \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial r^2};$$

для кулястих часток його можна записати в наступному виді

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{\bar{D} \cdot \pi^2 \cdot n^2 \cdot \tau}{r_0^2}\right), \quad (6.17)$$

де $F=1-q_\tau/q_\infty$ - відношення сорбованої кількості речовини за час τ (q_τ) до рівноважної кількості сорбованої речовини;

\bar{D} - коефіцієнт внутрішньої дифузії;

n - числа натурального ряду;

τ - час;

r - радіус частки.

Замість розрахунків безпосередньо за формулою (6.17), що ускладнюється тим, що при малих ступенях обміну ряд сходиться дуже повільно (наприклад, при $\tau=0$ для визначення суми з чотирнадцяти значних цифр треба скласти близько 2000 членів), можна використовувати графік або таблиці функції

$$F(x) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 x). \quad (6.18)$$

Призначення безрозмірного параметра x : $x = Dn^2\tau/r_0^2$ (у літературі з іонного обміну його звичайно позначають через Vt і далі ступінь обміну, рівну $F(x)$).

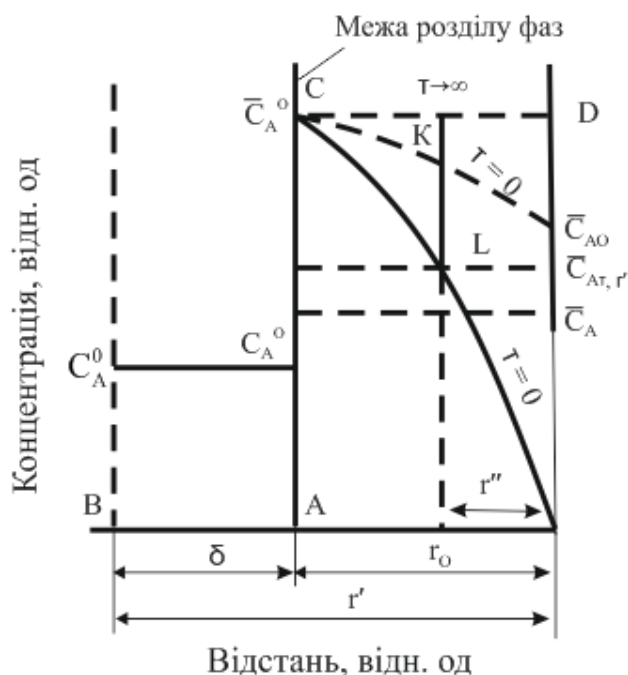


Рисунок 6.11 – Зміна концентрації іону А у зерні іоніту при гелевій дифузії (позначення див. на рис. 6.10)

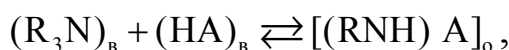
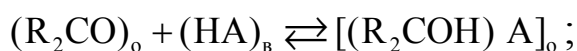
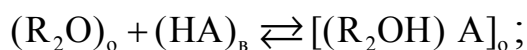
З розглянутих рівнянь випливає, що відносна швидкість іонного обміну, що протікає в режимі гелевої кінетики, пропорційна коефіцієнту внутрішньої дифузії і обернено пропорційна квадрату радіуса зерна.

6.4 Екстракційні процеси

Рідинна екстракція являє собою процес добування речовини, названого цільовим компонентом з однієї рідкої фази в іншу. Дві взаємонерозчинні рідини і розподілений між ними цільовий компонент утворюють екстракційну систему. Існують два типи екстракційних систем: органічна фаза - розділяючий компонент - водна фаза; органічна фаза - розділяючий компонент - органічна фаза. Розділяючим компонентом можуть бути органічні, неорганічні і комплексні з'єднання. У металургії кольорових металів в основному використовують екстракційні системи першого типу, тобто в процесі екстракції беруть участь дві рідкі фази - екстрагент (органічна фаза) і водяний розчин солей вилучаємого металу. Отримані після екстракції фази називаються екстрактом (органічна фаза, насичена вилучаємым елементом) і рафінатом (йодна фаза, збіднена вилучаємым елементом).

Екстрагент - це органічний розчинник, здатний витягати (екстрагувати) цільовий компонент із початкового розчину. Добування цільового компонента в органічну фазу відбувається в результаті хімічної взаємодії гідратованих іонів з екстрагентами, яке супроводжується утворенням нових з'єднань, розчинних у суміші екстрагента і інертного розчинника. Зворотний процес - реекстракція цільового компонента у водну фазу також пов'язаний з попереднім хімічним руйнуванням екстрагуючих з'єднань. Екстрагенти за типом механізму добування з'єднань в органічну фазу підрозділяють на дві групи:

Перша група - так звані нейтральні екстрагенти. Екстракцію неорганічних з'єднань цією групою екстрагентів (прості і складні ефіри, спирти, кетони, альдегіди, нітрогеновмісні нейтральні органічні сполуки) зв'язують із їхньою здатністю утворювати оксонієві і амонієві катіони. Це здійснюється приєднанням його протона до кисню або азоту розчинника при взаємодії з кислим водяним розчином. Утворення таких з'єднань пов'язане з надлишковою електронною щільністю на кисні або азоті органічної сполуки, що приводить до координування протона до атома кисню або азоту розчинника. Оксонієві (амонієві) катіони у водяному розчині взаємодіють із аніонами, утворюючи іонні асоціати (солі), які потім розчиняються в надлишку органічного розчинника. У загальному виді екстракцію оксонієвих і амонієвих солей можна представити реакцією

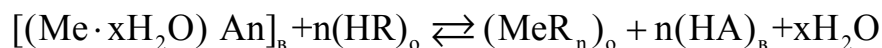


де індексами «о» і «в» позначені, відповідно, органічна і водна фази.

Друга група екстрагентів поєднує органічні кислоти або основи та їх солі (ацетилацетон, моноалкілфосфат, алкілфосфат, діалкілфосфіноксид, триалкіламін та ін.), здатні при контакті з водяним

розчином до обміну неорганічного катіона або аніона. Екстрагенти цієї групи підрозділяють на катіоно- і аніонообмінні.

У загальному виді рівняння для катіонообмінної і аніонообмінної екстракції представлені нижче:



З'єднання металів, що утворюються в процесі взаємодії з екстрагентом, у ряді випадків погано розчиняються в надлишку розчинника. Крім того, деякі з них мають щільність, близьку до щільності водяних розчинів, і високу в'язкість. Існують також екстрагенти, які у звичайних умовах є твердими речовинами. Тому при екстракції, як правило, використовують не чисті органічні екстрагенти, а їх розчини в інертних розріджувачах. У якості розріджувачів широко використовують такі з'єднання як гас, гексан, бензол і ін.

Для кількісної характеристики ефективності екстрагентів і екстракційного процесу служать наступні показники: коефіцієнт розподілу екстрагуючого елемента між фазами D , константа розподілу з'єднання k_d , коефіцієнт розподілу, або фактор розподілу β , ступінь добування E . Коефіцієнт розподілу D - є відношення загальної концентрації елемента в органічній і водній фазах при встановленні рівноваги:

$$D = \frac{\sum C_0}{\sum C_B} = C_{1(O)} + C_{2(O)} + C_{3(O)} + \dots + \frac{C_{i(O)}}{C_{1(B)}} + C_{2(B)} + C_{3(B)} + \dots + C_{i(B)},$$

де $C_1, C_2, C_3, \dots, C_i$ - концентрація елемента в різних його формах в органічній (індекс «о») і водній (індекс «в») фазах.

В окремому випадку, коли в органічній і водній фазах з'єднання екстрагуючого елемента має однаковий склад, вираз спрощується:

$$D = k_d = \frac{C_{3(O)}}{C_{1(B)}}.$$

Таким чином, k_d - окремий випадок D ; k_d - виражає відомий закон розподілу Нерста.

При постійних температурах і тисках умовою рівноваги є рівність хімічних потенціалів речовини, що розподіляється, в обох фазах:

$$\mu_B = \mu_o \quad \text{або} \quad \mu_B^0 + RT \ln a_B = \mu_o^0 + RT \ln a_o,$$

де μ_B^0 і μ_o^0 - стандартні хімічні потенціали у водній і органічній фазах, a_B і a_o - активності з'єднань у водній і органічній фазах.

Звідси:

$$k_p = \frac{a_o}{a_B} = \frac{C_o \gamma_o}{C_B \gamma_B} = \exp[(\mu_B^0 - \mu_o^0) / RT];$$

$$k_d = \frac{C_o}{C_B} = \frac{\gamma_B}{\gamma_o} \exp[(\mu_B^0 - \mu_o^0) / RT].$$

Константи розподілу і рівноваги k_p зв'язані між собою відношенням:

$$k_d = k_p = \frac{\lambda_B}{\gamma_o}.$$

Для розведення розчинів $\gamma_B = \gamma_{про} = 1$. У цьому випадку $k_d = k_p$ й не залежить від концентрації:

$$k_d = k_p = \frac{C_o}{C_B}.$$

Оскільки здебільшого $\gamma_B \neq \gamma_{про} \neq 1$, k_d і D не є постійними величинами і залежать від концентрації елемента, а також від іонного складу розчину, кислотності.

Коефіцієнт розподілу β - відношення коефіцієнтів розподілу двох розділюючих металів: $\beta = D_1 / D_2$. Звичайно застосовують екстракційні системи з $\beta \geq 2$.

Ступінь добування E - відсоток добування речовини в органічну фазу від загальної його кількості в обох фазах.

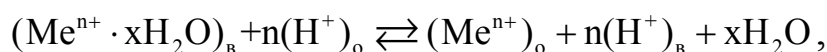
При однакових об'ємах водної і органічної фаз

$$E = \frac{C_o \cdot 100}{C_o - C_B} = \frac{(C_o / C_B) \cdot 100}{(C_o / C_B) + 1} = \frac{D \cdot 100}{D + 1}.$$

При різних об'ємах водної V_B і органічної V_o фаз:

$$E = \frac{C_o V_o \cdot 100}{C_o V_o + C_B V_B} = \frac{C_{(o)_2} \cdot 100}{C_{(o)_2} + (C_B V_B / V_o)} = \frac{D \cdot 100}{D + V_B / V_o}.$$

Рівновага в екстракційних системах. Процес екстракції можна описати кількісно, використовуючи константу рівноваги міжфазної хімічної реакції. Як приклад для цієї мети скористаємося рівнянням катіонообмінної екстракції, записаної в іонній формі:



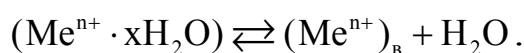
Константа рівноваги якої рівна

$$k_p = \frac{(Me^{n+})_o \cdot (H^+)_B^n}{(Me^{n+} \cdot xH_2O)_B \cdot (H^+)_o^n}. \quad (6.19)$$

Ця константа залежить від температури і не залежить від концентрації вихідних речовин, що вступають у реакцію, якщо водні розчини розбавлені.

Розглянемо окремі процеси у водній і органічній фазах, що впливають на розподіл речовини при екстракції

1. Процес дегідратації у водній фазі:

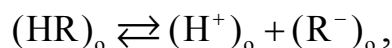


На підставі закону діючих мас

$$\beta_r = \frac{(Me^{n+} \cdot xH_2O)_B}{(Me^{n+})_B}, \quad (6.20)$$

де β_r - константа стійкості вихідного гідратованного іону.

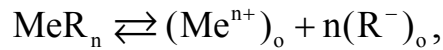
2. Дисоціація екстрагента в органічній фазі



Звідки

$$k_{д.е} = \frac{(H^+)_o (R^-)_o}{(HR)_o}. \quad (6.21)$$

3. Дисоціація екстрагованого з'єднання:



Звідки

$$k_{\text{д.с}} = \frac{(\text{Me}^{n+})_o (\text{R}^-)_o^n}{\text{MeR}_n}. \quad (6.22)$$

Приймаючи в рівнянні відношення $(\text{Me}^{n+})_o / (\text{Me}^{n+} \cdot x\text{H}_2\text{O})_в$ рівним коефіцієнту розподілу D використовуючи співвідношення (6.18)-(6.20), неважко одержати залежність коефіцієнта розподілу від основних факторів:

$$D = \frac{k_p k_{\text{д.е}}^n}{k_{\text{д.с}} \beta_r} \cdot (\text{HR})_o^n (\text{H}^+)_в^{n-}. \quad (6.23)$$

Логарифмуючи вираз (7.7) можна виразити залежність коефіцієнта розподілу від рН розчину

$$\lg D = k' + n \text{pH},$$

де k' поєднує всі константи і концентрацію реагентів.

З отриманого рівняння випливає, що ефективність екстракційного процесу сильно залежить від рН середовища. Цей висновок підтверджується численними експериментальними даними. Наприклад, при екстракції нафтеновою кислотою катіонів металів з водних розчинів (рис. 6.12) видно, що на добування іонів металів в органічну фазу сильно впливає рН розчинів, використовуваних для екстракції.

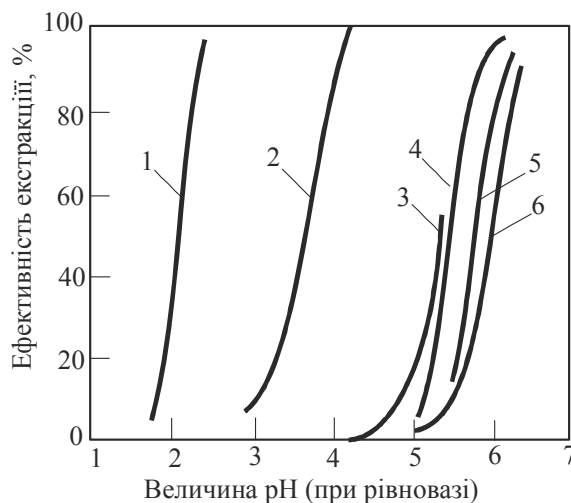


Рисунок 6.12 – Екстракція Fe^{3+} (1); Cu^{2+} (2); Cd^{2+} (3); Zn^{2+} (4); Ni^{2+} (5); Co^{2+} (6) нафтеновою кислотою

Більше того, представлені дані показують, що, регулюючи рН екстракції зі складних по составу розчинів, можна селективно виділити в органічну фазу іони Fe^{3+} і Cu^{2+} .

Аналогічно виходить рівняння залежності коефіцієнта розподілу для аніонообмінної екстракції:

$$D = \frac{k_p k_{д,е}^z \beta_k}{k_{д,с} \Phi} \cdot (R_4NA)_o^z \cdot (A^-)_B^n, \quad (6.24)$$

де β_k - повна константа стійкості екстрагованого комплексного аніона.

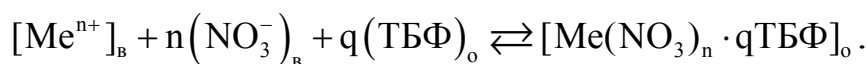
$$\beta_k = \frac{(MeA_{n+z}^{z-})_B}{(Me^{n+} \cdot xH_2O)_B \cdot (A^-)_B^{n+z}},$$

де Φ – закомплексованість.

Зіставлення залежностей (6.23) і (6.24) показує повну аналогію рівнянь катіоно- і аніонообмінної екстракції. В обох випадках існують аналогічні залежності D від констант дисоціації екстрагента і екстрагованого з'єднання, а також від констант іонної рівноваги. Відмінність полягає в характері залежності D від концентрації іона-леганди і константи стійкості β_k .

За рівнянням (6.24) збільшення концентрації аніона-леганди у водному розчині підвищує екстрагованість комплексного аніона, у той час як за рівнянням (6.23) зростання концентрації іонів водню знижує екстракцію катіонів металів.

Рівновагу при екстракції нейтральними екстрагентами розглянемо на прикладі екстракції трибутилфосфатом (ТБФ) іонів металів з нітратних розчинів. У цьому випадку екстракція описується рівнянням



Константа рівноваги цієї реакції при низьких концентраціях Me у водному розчині і ТБФ у розріджувачі

$$V_{Me^{n+}} = V_{ТБФ} = 1 \text{ рівна:}$$

$$k_p = \frac{Me(NO_3)_n \cdot q(TБФ)_o}{(Me^{n+})_B \cdot (NO_3)_B^n [TБФ]_o^q}$$

Тому що

$$k_p = \frac{D}{[TБФ]_o^q [NO_3^-]_B^n},$$

і тоді

$$D = k_p [TБФ]_o^q [NO_3^-]_B^n,$$

тобто коефіцієнт розподілу залежить від концентрації висолювача (HNO_3 або нітратів $NaNO_3$, $Al(NO_3)_3$ та ін.) і концентрації ТБФ в органічній фазі.

Дія висолювачів обумовлена двома факторами: збільшенням D внаслідок підвищення концентрації недисоційованого комплексу; гідратацією іона висолювача, що зменшує частку незв'язаної води і сприяє дегідратації екстрагованого іона і його сольватації молекулами екстрагента.

У ряді випадків при екстракції трибутилфосфатом (ТБФ) металів з нітратних розчинів коефіцієнт розподілу D залежить не тільки від концентрації NO_3^- і ТБФ, але також від концентрації H^+ -іонів. Наприклад, при екстракції ТБФ цирконію і гафнію з нітратних розчинів коефіцієнт розподілу

$$D = k_p [TБФ]_o^2 [NO_3^-]_B^4 [H^+]_B^2,$$

де k_p - константа рівноваги реакції екстрагування цирконію і гафнію.

З останнього рівняння випливає, що константа розподілу цирконію і гафнію зростають зі збільшенням у розчині концентрації HNO_3 . Навпаки, коефіцієнт розподілу $\beta = D_{Zr} / D_{Hf}$ при цьому зменшується, тому що D_{Hf} зростає у більшій мірі, чим D_{Zr} (рис. 6.13).

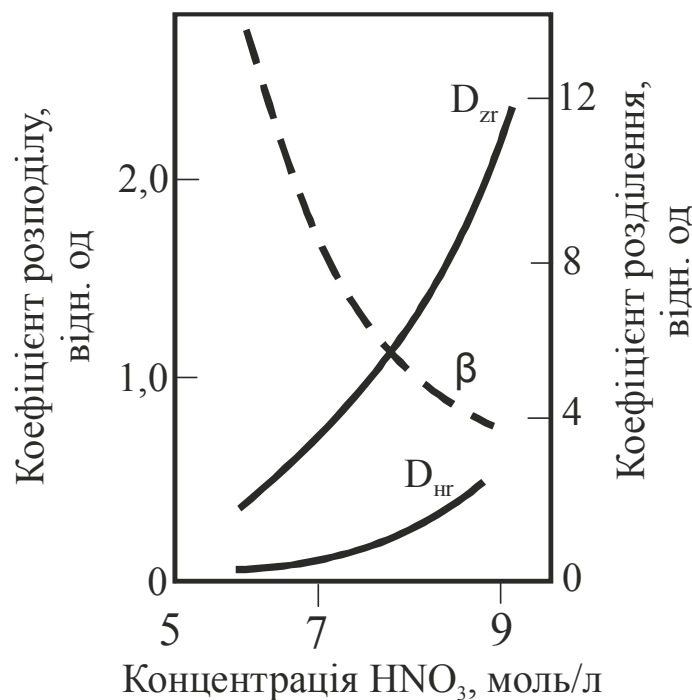


Рисунок 6.13 – Залежність коефіцієнту розподілу D і коефіцієнту розділення β цирконію і гафнію між органічною фазою (20 %-ний розчин ТБФ у керосині) і водною фазою (10 г/л Zr, 0,2 г/л Hf) від концентрації HNO₃

Тому при розподілі цирконію і гафнію процес екстракції раціонально проводити при концентрації HNO₃ ≈ 5 н., коли значення β ще велике ($\beta=12$), і в той же час значення коефіцієнта розподілу для цирконію вже достатньо для його добування в органічну фазу.

Контрольні питання

1. Які розчини використовують для вилуговування?
2. Як впливає підвищення температури на процес вилуговування?
3. За величиною якої характеристики можна судити про напрямок окисно-відновної реакції?
4. Які стадії містять у собі реакції вилуговування?
5. Як впливає інтенсивність перемішування вихідної пульпи на кінетику вилуговування?
6. У чому полягає відмінність періодичних схем вилуговування від безперервних?
7. На чому засновані іонообмінні процеси добування й очищення металів від домішок?
8. Що таке іоніти?
9. Що являє собою рідинна екстракція?

7 ЕЛЕКТРОЛІТИЧНЕ РАФІНУВАННЯ І ВИРОБНИЦТВО КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ

7.1 Основи електролітичного рафінування

Електролізом називається процес відновлення і окиснення речовини на фазових границях електрод-розчин (розплав) електроліту, супроводжуваний придбанням або віддачею електрона реагуючими частками речовини, що присутні в обох контактуючих фазах.

Згідно з основними положеннями теоретичної електрохімії, для розпаду іона необхідно прикласти між електродами і прилягаючим до нього шаром електроліту певну різницю потенціалів. Ця різниця називається електродним потенціалом (φ_k - катодний потенціал, φ_a - анодний потенціал). Якщо електроліз призначений для одержання металу електрохімічним розкладанням його солі, то до електродів необхідно прикласти певну напругу, мінімальне значення якого називають напругою розкладання (E_p). Напруга розкладання чисельно дорівнює алгебраїчній різниці анодного й катодного потенціалів: $E_p = \varphi_a - \varphi_k$.

Напруга розкладання солі залежить від міцності хімічних зв'язків між елементами й, отже, може бути обчислена за значенням вільної енергії ΔG° утвору солі з елементів:

$$E_p = -\frac{\Delta G^\circ}{nF},$$

де n - число електронів, що брали участь в електрохімічному перетворенні;

F - число Фарадея.

Звичайно в промислових умовах електролізу піддають не чисту сіль, а суміш солей. Очевидно при електролізі систем, складних за хімічним складом, розчинник і інші сольові добавки повинні характеризуватися більшою напругою розкладання, чим основна сіль. Наприклад, внаслідок того, що алюміній займає в електрохімічному ряді місце серед найбільш негативних елементів, його неможливо виділити у вигляді металу з водяних розчинів електролізом будь-яких солей, тому що при цьому на катоді в першу чергу виділяється водень, тобто протікає реакція електрохімічного розкладання води.

Тому у виробничих умовах для одержання металевого алюмінію використовують розплави солей, напруга розкладання яких вище, чим основної алюмінієвої солі - глинозему (Al_2O_3). Так, з термохімічних даних випливає, що напруга розкладання для глинозему змінюється від 2,36 В при 800 °С до 2,224 В при 1000 °С. У той же час для основних складових розплавів, які використовують у промисловості, цей показник значно вище

$$E_{\text{Na}_3\text{AlF}_6} = 4,4 \text{ В}; \quad E_{\text{AlF}_6} = 3,69 \text{ В}; \quad E_{\text{NaF}} = 4,81 \text{ В}.$$

Тому при проходженні через кріолітно-глиноземний розплав постійного електричного струму в першу чергу будуть протікати реакції розкладання глинозему.

При підготовці електролізу слід урахувувати, що напруга розкладання і, отже, енергетичні витрати на процес можна суттєво зменшити. Для кріолітно-глиноземних розплавів можна зменшити напругу розкладання, як використанням вугільного анода, так і підбором відповідної концентрації глинозему в розплаві електроліту. Ця величина, згідно з експериментальними даними, при 1000 °С змінюється в такий спосіб:

Анод	Вугільний			Платиновий
Вміст Al_2O_3 , %	20	15	13	15
Напруга розкладання, А	1,50	1,37	1,33	2,12

У цілому напруга на кінцях електрохімічного ланцюга (на клеммах електролізера), мабуть, буде вище напруги розкладання, тому що вона витрачається не тільки на електрохімічне розкладання солі, але і на подолання омичного опору електроліту підведених провідників, контактів, а також на подолання електрорушійних сил поляризації, що виникають внаслідок зміни концентрації іонів в електродів, тобто

$$U = \varphi_a + \Delta\varphi_a - (\varphi_k + \Delta\varphi_k) + \rho \frac{l}{S} i + r \cdot i, \quad (7.1)$$

де $\Delta\varphi_a$ й $\Delta\varphi_{до}$ - величина анодної й катодної поляризації, відповідно;

ρ - питомий електричний опір електроліту;

l - відстань між електродами;

S - загальна поверхня катодів у ванні;

r - опір шин, контактів, струмопроводів і електродів;
 i - щільність струму.

Величини катодної і анодної поляризації в основному визначаються зміною концентрації часток в області протікання електродних реакцій при проходженні через електрохімічний ланцюг постійного струму. Дійсно при зануренні електродів в електроліт поблизу його поверхні утворюється тонкий прикордонний (дифузійний) шар, масопереніс у якому суттєво відрізняється від переносу часток (іонів) в об'ємі електроліту. В об'ємі електроліту масопереніс відбувається внаслідок відносно швидкої конвекційної дифузії, у той час як у дифузійному шарі іони з об'єму електроліту переносяться на поверхню електромолекулярною дифузією. Процес молекулярної дифузії, який характеризується невеликими швидкостями) через прикордонний (дифузійний) шар можна описати рівнянням

$$-\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{D}{\delta}(C_o - C_s), \quad (7.2)$$

де D - коефіцієнт дифузії;
 C, C_s - концентрація реагуючих іонів в об'ємі і біля електроду, відповідно ;
 δ - товщина дифузійного шару.

Розв'язання рівняння типу (7.2), у випадку стаціонарної дифузії до плаского електроду, можна представити у вигляді

$$C_s = C_o \left(1 - \frac{i}{i_d} \right),$$

де $i_d = nFDC_o/\delta$ - граничний дифузійний струм.

З рівняння (7.2) безпосередньо випливає, що концентрація розряджених іонів поблизу електродів може змінюватися залежно від щільності струму від C до 0 , що приводить до зміни потенціалу електроду. Зрушення потенціалу під впливом зміни концентрації іонів біля електроду в результаті електролізу характеризує величину концентраційної поляризації $\Delta\phi$, чисельне значення якої може бути розраховане по одному з наступних рівнянь:

$$\Delta\phi = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\frac{C_s}{C_o} \right) \quad \text{або} \quad \Delta\phi = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(1 - \frac{i\delta}{DnFC_o} \right).$$

Безпосередньо з наведених вище рівнянь випливає, що використання при електролізі циркуляції електроліту зменшує концентраційну поляризацію внаслідок зниження товщини дифузійного шару, а використання підвищених щільностей струму супроводжується підвищеними енергетичними витратами на електроліз, що пояснюється ростом поляризації.

Поряд зі спаданням напруги на клеммах електролізної ванни, при визначенні енергетичних витрат істотну роль відіграє такий показник електролізу, як вихід за струмом. Вихід за струмом η - це відношення кількості речовини m_1 практично виділеного електролізом при проходженні через електрохімічну систему певної кількості електрики, до кількості речовини m_2 , яке повинне виділитися при використанні того ж кількості електрики згідно із законами Фарадея, тобто:

$$\eta = \frac{m_1}{m_2} \quad \text{або} \quad \eta = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100 \%.$$

У промислових умовах $m_1 < m_2$ через витік електричного струму і конкурентних електродних реакцій, що супроводжуються виділенням на катоді не основного металу, а інших елементів (металів-домішок, водню й т.п.).

Зі сказаного вище випливає, що електроліз необхідно проводити при таких параметрах, щоб $\eta \rightarrow 1$, тому що енергетичні витрати на проведення електрохімічних реакції в значній мірі визначаються його величиною, що випливає з рівняння:

$$\omega = \frac{i \cdot U}{\alpha \cdot \eta},$$

де ω - питома витрата електроенергії;

U - напруга на клеммах електролізера;

α - електрохімічний еквівалент металу, що виділяється на катоді.

Вихід току складним чином залежить від цілого ряду параметрів електролізу: температури, складу електроліту, міжполюсної відстані і т.п.

Наприклад, для випадку електрохімічного рафінування нікелю вихід за струмом, згідно теорії уповільненого розряду, можна розрахувати за рівнянням:

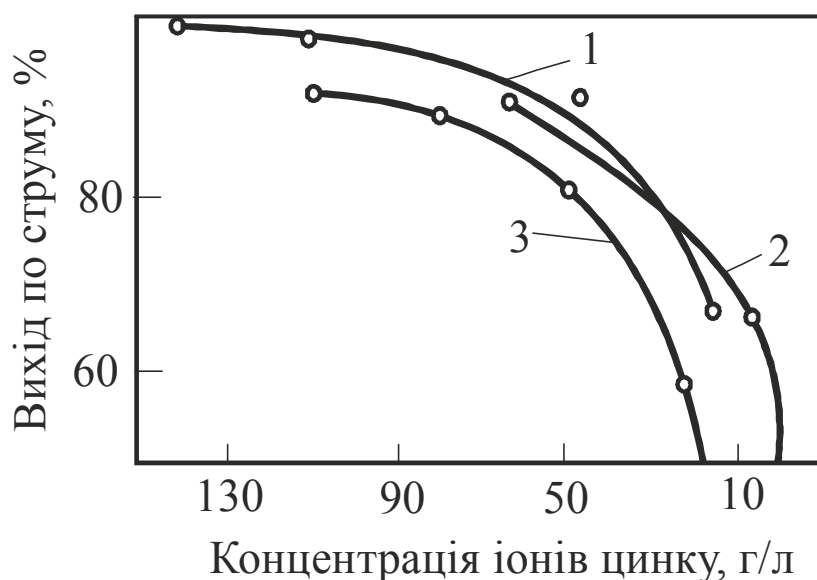
$$\eta_{Ni} = \frac{1}{1 + \frac{k_H \alpha_{H^+}}{k_{Ni} \alpha_{Ni}^2} \exp\left(\frac{F\phi}{2RT}\right)},$$

де k_H і k_{Ni} - константи швидкостей розряду на катоді іонів водню і нікелю, відповідно ; α_{H^+} , $\alpha_{Ni^{+2}}$ - активності іонів водню й нікелю в електроліті, відповідно ; ϕ - потенціал катода.

На підставі цього рівняння неважко зробити висновок про те, що вихід за струмом нікелю:

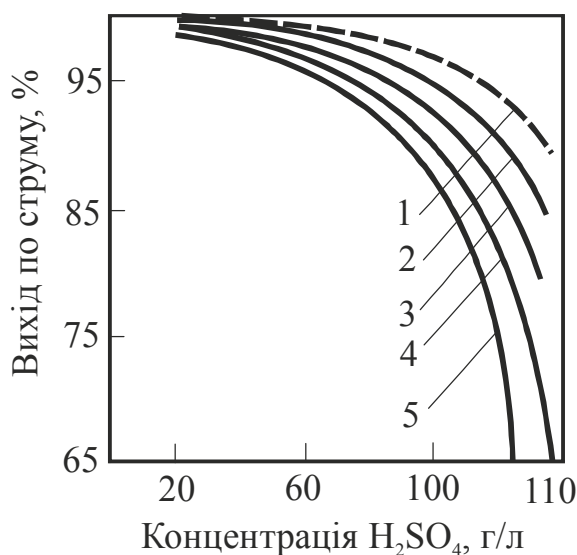
- 1) падає з ростом активності іонів водню в електроліті;
- 2) росте в міру підвищення активності іонів нікелю в розчині, збільшення температури й електродного потенціалу (для катодного процесу потенціал має негативний знак).

Експериментальні дані, отримані в результаті вивчення впливу різних факторів на добування цинку із сульфатних розчинів вказують на те, що техніко-економічні показники цього процесу залежить від концентрації цинку (рис. 7.1) і сірчаної кислоти електроліту (рис. 7.2).



1 – кількість $H_2SO_4 = 1$ Н.; 2 – 2 Н.; 3 – 3 Н.

Рисунок 7.1 – Залежність виходу по струму η при електролітичному осадженні цинку від концентрації іонів цинку у електроліті, який містить різні кількості H_2SO_4



1 – 1080 А/м²; 2 – 540 А/м²; 3 – 378А/м²; 4 – 270 А/м²; 5 – 108 А/м²

Рисунок 7.2 – Залежність виходу по струму η при електролітичному осадженні цинку від концентрації $C_{H_2SO_4}$ сірчаної кислоти при різній щільності струму

Із цих даних випливає, що вихід за струмом знижується з падінням концентрації цинку і особливо сильно - при зменшенні концентрації цинку нижче 50 г/л. При всіх концентраціях цинку вихід за струмом зростає зі зниженням концентрації кислоти в електроліті й збільшенням щільності струму. Підвищення температури супроводжується зниженням виходу за струмом (рис. 7.3).

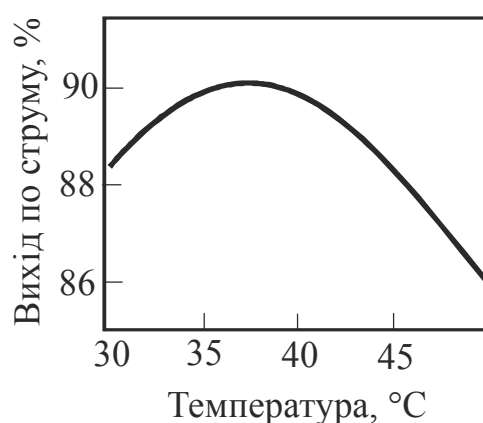


Рисунок 7.3 – Залежність виходу по струму η при електролітичному осадженні цинку від температури електроліту

Вивчення впливу різних факторів на вихід за струмом алюмінію при добуванні його із криолітно-глиноземних розплавів показали (рис. 7.4), що ця величина залежить від умов проведення процесу електролізу.

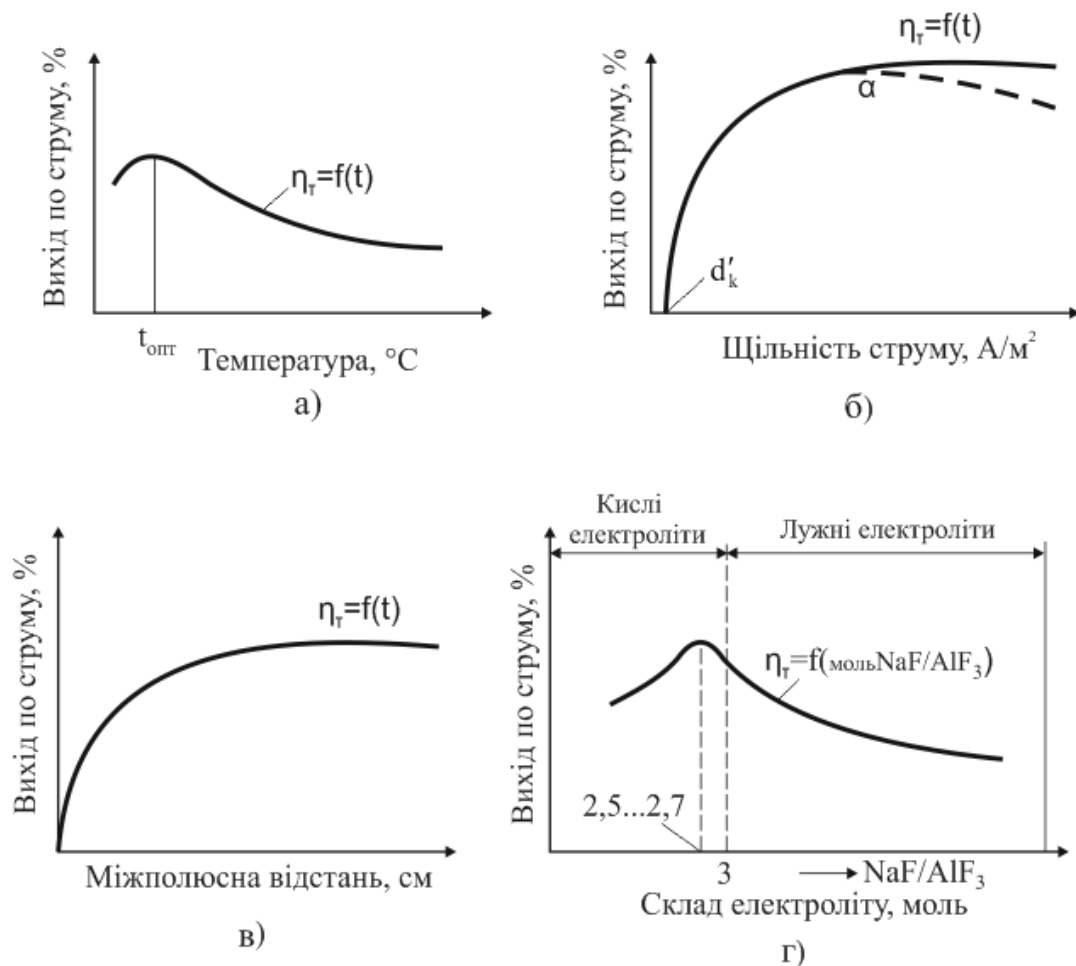
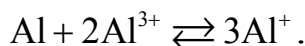
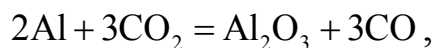


Рисунок 7.4 – Залежність виходу по струму при електролізі розплавлених солей від температури (а), щільності струму (б), міжполюсної відстані (в), і складу електроліту (г)

Так, залежність виходу за струмом від температури електроліту носить екстремальний характер (рис. 7.4, а), що пояснюється тим, що при підвищених температурах підвищується розчинність металу, що переходить в електроліт по реакції:



Крім того, з ростом температури прискорюються процеси дифузії, і, отже, переніс металевого алюмінію в зону виділення продуктів анодної реакції. Катодні і анодні продукти взаємодіють між собою:



що і приводить до зниження величини виходу за струмом на 2...3 %.

При зниженні температури в'язкість електроліту підвищується, що приводить до механічних втрат алюмінію. Результати численних досліджень вказують на те, що оптимальна температура електроліту на промислових електролізерах повинна підтримуватися в інтервалі 945...955 °С. Щільність струму також суттєво впливає на вихід за струмом при електролітичному отриманню алюмінію із криолітно-глиноземних розплавів (рис. 7.4, б). При незмінних умовах вихід за струмом з ростом щільності струму повинен збільшуватися й наближатися до 100 %, тому що хімічні втрати алюмінію при цих умовах будуть постійними. Однак на практиці при досягненні певної щільності струму вихід за струмом знижується. Причина цього явища в тому, що прикордонний шар збіднюється іонами алюмінію і зростає ймовірність розряду іонів натрію на катоді: $\text{Na}^+ + e = \text{Na}$. У промислових умовах щільність струму при одержанні алюмінію підтримують в інтервалі 0,7...1,1 А/см².

З рис. 7.4, в, випливає, що для підвищення виходу потоку вигідніше працювати на максимально великій міжелектродній відстані, але це різко підвищило б енергетичні витрати на процес електролізу, внаслідок збільшення опору електроліту. Тому на практиці процес електролізу проводять таким чином, щоб міжполюсна відстань забезпечувала високий вихід за струмом при мінімальній напрузі на ванні (звичайно 4 В).

При вивченні залежності виходу за струмом від складу електроліту слід зазначити, що з метою підвищення виходу за струмом доцільно застосувати кислі електроліти, тобто електроліти з підвищеним у порівнянні зі стехіометрично необхідним для криоліту вмістом у них AlF_3 (рис. 7.4, г).

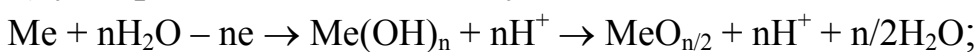
Необхідно, щоб електроліти містили у своєму складі певні кількості CaF_2 і MgF_2 (звичайно не більш 10 %). Добавка цих з'єднань в електроліт дозволяє знизити температуру електролізу. Крім того, іони кальцію і магнію, концентруючись у прикатодному шарі, ускладнюють розряд іонів натрію на катоді, тобто в цілому добавка солей магнію і кальцію буде підвищувати вихід за струмом.

Поведінка анодів при електричному одержанні кольорових металів. При електрохімічному одержанні і рафінуванні кольорових металів використовують як розчинні, так і нерозчинні аноди.

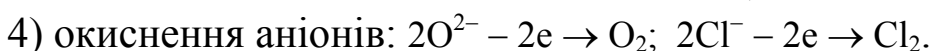
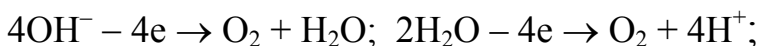
Усі можливі анодні реакції можна розділити на наступні основні типи:



2) утворення оксидів металу:



3) виділення кисню:



Усі ці реакції можуть протікати при різних потенціалах, або при тому самому потенціалі одночасно.

Іонізація атомів кольорових металів, як правило, здійснюється з досить великими швидкостями. Тому кінетика анодного розчинення металів лімітується, в основному, швидкостями відводу іонів, що утворюються при іонізації, від поверхні електродів в об'єм розчину. Ця швидкість визначається головним чином гідродинамічними умовами в електролізері і різницею концентрацій іонів у поверхні і в об'ємі розчину.

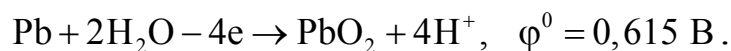
Однак анодне розчинення металів часто ускладнюється утворенням на поверхні твердих металевих електродів малорозчинних оксидів, гідроксидів і солей металів. Це пов'язане з тим, що, якщо швидкість дифузії в прикордонному шарі менше швидкості іонізації, то в приелектродний шар в одиницю часу надходить іонів металу більше, чим виділяється з нього і, отже, у цьому шарі згодом буде рости концентрація іонів. Коли концентрація іонів у прикордонному шарі досягне добутку розчинності солі, з розчину стануть виділятися тверді кристалічні солі, які, в основному, кристалізуються на поверхні анода й приводять до появи на ній фазової плівки. Якщо фазова плівка утворюється на поверхні металевого анода, то це, як правило, супроводжується зрушенням потенціалу анода в позитивну сторону. Іноді досягається потенціал, при якому можливе окиснення аніонів з розчину. Цю особливість поведінки анода широко використовують на практиці при вилученні кольорових металів з водяних розчинів кислот в електролізерах з нерозчинними анодами. Наприклад, при вилученні цинку, міді та інших кольорових ме-

талів із сірчаноокислих розчинів, у якості анодів використовують пластини металевого свинцю.

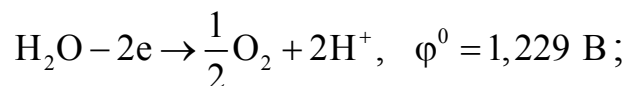
Очевидно при іонізації свинцевого анода іони свинцю будуть вступати в хімічну взаємодію з аніонами кислоти з утворенням важкорозчинної солі PbSO_4 , тобто на першому етапі процес іонізації можна описати реакцією:



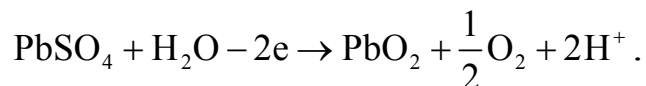
Оскільки концентрація сірчаної кислоти, як правило, у промислових розчинах значна, то після підключення електричного струму швидко досягається добуток розчинності для PbSO_4 , яка і утворює сольову плівку на аноді. Поява плівки супроводжується ростом потенціалу в позитивну сторону до величини, достатньої для протікання реакції:



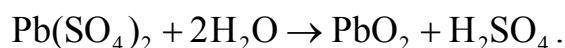
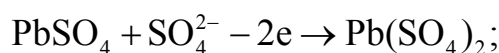
У результаті цього процесу в місцях, непокритих PbSO_4 , утворюється плівка з PbO_2 , що викликає значний ріст потенціалу анода до значення, при якому стають можливими реакції розкладання води:



і розкладання плівки із сульфату свинцю



В умовах електролізу не виключена також можливість гідролітичного розкладання сульфату свинцю за реакціями:



Таким чином, на заключній стадії свинцевий анод повністю покривається добре провідною електричний струм плівкою з PbO_2 , на якій надалі відбувається електролітичне розкладання води з ви-

діленням кисню в газову фазу і іонів водню в електроліт. Сам свинцевий анод надалі не бере участь в електрохімічних реакціях.

На відміну від свинцевих анодів аноди з металів (мідні, нікелеві та ін.) відповідні солі яких добре розчинні в електроліті, можуть бути повністю переведені в електроліт за рахунок анодної іонізації. Останнє широко використовують у кольоровій металургії для рафінування чорнових металів (міді, нікелю алюмінію та ін.).

Наприклад, електроліз широко застосовують у промисловості для рафінування міді вогневого рафінування від домішок. По електролітичній природі домішки в мідних анодах можна підрозділити на чотири групи:

1) Au, Ag, Se, Te, електрохімічні потенціали яких значно позитивніші потенціалів іонізації міді ($0,34\text{ В}$);

2) As, Sb, Bi, потенціали іонізації яких близькі до потенціалу міді;

3) Ni, Fe, Zn, Mn, Pb, Sn, Co, потенціали іонізації яких значно нижче ніж $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$;

4) ті, що перебувають в анодах у вигляді різних хімічних сполук. Ці сполуки, як правило, не беруть участь в електрохімічному процесі і під час електролізу переходять у шлам у вигляді дрібнодисперсного порошку.

Елементи першої групи при анодному розчиненні міді практично повністю переходять у шлам, що дозволяє в промисловості відносно легко відокремити благородні метали, а також селен і телур від міді. Деякі втрати благородних металів при електролізі в основному пов'язані з механічним захопленням часток катодним осадом. Тому небезпека переходу шляхетних часток на катода збільшується з ростом швидкості циркуляції електроліту і зменшенням міжелектродної відстані.

Домішки другої групи найнебезпечніші, тому що вони лише частково попадають у шлам і звичайно накопичуються в розчині. У міру протікання процесу їх концентрація в розчині збільшується і зростає ймовірність їх потрапляння в катодний мідний осад. Вилучення цих елементів у товарну мідь приводить до помітного зниження її фізико-хімічних і особливо електричних властивостей. Для того, щоб спільний розряд домішок і міді звести до мінімуму в промисловості застосовують:

1) регенерацію електроліту з метою зниження в робочому просторі електролізера концентрації цих домішок до гранично допустимих. Як прави-

ло, регенерація здійснюється видаленням частини електроліту і заміною цієї частини свіжим електролітом;

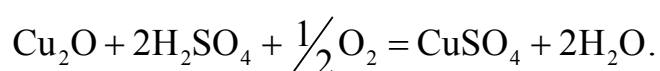
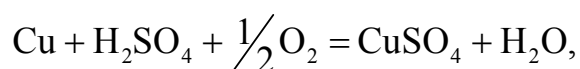
2) підвищення вмісту сірчаної кислоти в електроліті, тому що концентрація іонів Sb^{3+} і Bi^{3+} помітно знижується зі збільшенням концентрації H_2SO_4 ;

3) введення іонів хлору в електроліт, що зменшує розчинність іонів As^{3+} ;

4) підвищену циркуляцію розчину.

Метали, що становлять домішки третьої групи, при анодному розчиненні повністю переходять в електроліт, однак їх розряд на катоді ускладнений при достатній концентрації іонів міді в розчині. При цьому Ni, Co, Fe залишаються і накопичуються в розчині у вигляді сірчаноокислих солей. Свинець практично повністю переходить у шлами у вигляді PbSO_4 . Утворений при електрохімічному розчиненні SnSO_4 гідролізується і у вигляді малорозчинних основних солей концентрується в шламах.

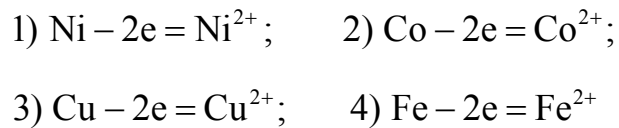
При розгляді анодного розчинення мідних анодів необхідно враховувати, що анодний вихід за струмом для міді вище катодного. Більш високий анодний вихід за струмом пояснюється тим, що перехід міді в розчин зв'язаний не тільки з її електрохімічним розчиненням, але й звичайним хімічним розчиненням, наприклад, за реакціями:



У результаті цих реакцій розчин збагачується іонами міді і збіднюється за сірчаною кислотою. Тому у виробничих умовах, щоб взагалі перешкоджати надмірному нагромадженню міді в електроліті, частину його регулярно відводять у купоросний цех.

У виробництві електролітичного нікелю використовують аноди, у які поряд з основним металом (Ni) і домішками (Cu, Fe, Co) входять різні кількості сірки, миш'яку, вуглецю, кисню, цинку, свинцю, кадмію, олова, сурми, платини, паладію, рутенію, осмію, родію, а також золота і срібла.

Порівняно висока поляризація таких анодів при електролізі забезпечує наступні реакції іонізації сплаву:

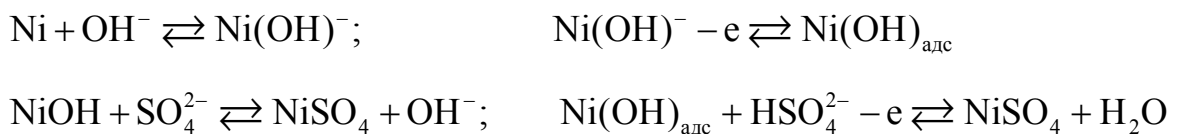


Інші домішки при електролізі чорного нікелю в сульфат-хлоридному електроліті, використовуваному в промисловості, поведуться аналогічно домішкам при електрорафінуванні мідних анодів. У цілому швидкість анодного розчинення металів в активному стані можна розрахувати за рівнянням

$$i_a = i_0 \exp\left(\frac{\beta n F \cdot \Delta\phi}{RT}\right),$$

де i_0 - струм обміну; β - коефіцієнт переносу.

Якщо аніони електроліту беруть участь в окремих стадіях процесу, у кінетичні рівняння процесу входять концентрації цих аніонів. Так, наприклад, процес іонізації нікелю в сульфатних розчинах протікає за участю гідроксил- і сульфатів-іонів у відповідності зі схемою:



Для цього випадку з урахуванням концентрації аніонів отримане кінетичне рівняння

$$i_a = k_a [\text{OH}^-] [\text{HSO}_4^-] \exp\left(\frac{\beta F \Delta\phi}{RT}\right),$$

яке вказує на залежність швидкості анодного процесу від концентрації аніонів у розчині.

У загальному виді полікристалічна поверхня будь-якого металу при анодному розчиненні енергетично неоднорідна і має на поверхні активні центри, які енергетично найменш міцно пов'язані із кристалічною решіткою. Подібні центри становлять незначну, як правило, частину поверхні ($10^{-1} \dots 10^{-5} \%$).

Однак саме на них адсорбуються молекули води, аніони і поверхово активні речовини. У міру облагороджування потенціалу анода зв'язок між адсорбованими частками і металом укріплюється,

частки деформуються в електричному полі, і при досягненні деякого критичного потенціалу настає різке гальмування анодного процесу. Анодний струм при цьому зменшується до деякого значення внаслідок пасивації поверхні анода. Тому у виробничих умовах надзвичайно важливо встановити причини пасивації анодів і розробити заходи для її усунення. Так, при сольовій пасивації анода її можна усунути збільшенням циркуляції електроліту і температури розчину. Пасивацію, викликану появою кисневих утворень у виробничих умовах усувають введенням в електроліт відповідних депасиваторів (Cl^- -іони).

У ряді випадків у виробництві кольорових металів застосовують електроліз у розплавлених солях, при якому у якості анода використовують вуглецеві (вугільні, графітові) електроди.

Особливістю анодних реакцій на графітованих анодах при вилученні металів з їхніх оксидів є те, що в процесі електролізу суттєво змінюється стан поверхні анода в результаті його взаємодії із продуктами електрохімічних реакцій. Так у процесі одержання металевого алюмінію електролізом із криолітно-глиноземних розплавів на аноді виділяється кисень: $2 \text{O}^{2-} - 4e \leftrightarrow \text{O}_2$, який взаємодіє з вуглецем анода, що приводить, наприклад, до утворення вуглекислого газу за реакцією: $\text{C} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2$.

Аналіз роботи алюмінієвих ванн показав, що значення анодної поляризації при розряді іонів кисню на вугільному аноді суттєво перевищує теоретично розраховану напругу розкладання глинозему, причому величина анодної поляризації, що змінюється в межах 1,42...1,7 В, залежить від щільності струму і пояснюється складністю процесу окиснення вугільного анода киснем.

Згідно із сучасними міркуваннями окиснення вугільного анода визначається адсорбційними процесами і протікає в кілька стадій. На початку на вугільному аноді при електролізі утворюються проміжні оксиди C_xO . Основною причиною анодної перенапруги вважається процес розкладання вуглецево-кисневих комплексів на CO_2 і CO . Величина перенапруги залежить від співвідношення $\text{CO}:\text{CO}_2$, обумовленого, в основному, щільністю струму. Так, у міру зменшення щільності струму в складі газової фази зростає концентрація

CO, а е.р.с. поляризації наближається до напруги розкладання глинозему на вугільному аноді.

З підвищенням щільності струму кисень розряджається на менш активних ділянках поверхні вугільного анода з утворенням хемосорбованих проміжних оксидів C_xO . Хімічний зв'язок цих продуктів з поверхнею збільшується, тому що вільна енергія їх утворення менше цього параметра для CO, та зменшується їх деполяризуюча дія. Тому з ростом анодної щільності струму зростає перенапруга анода.

Подальший ріст щільності струму супроводжується розрядом іонів кисню на усе менш активних ділянках анода, а потенціал анода все більш наближається до потенціалу рівноважного кисневого електрода, тобто до напруги розкладання оксиду алюмінію на інертних, наприклад, платинових анодах.

Більше того, у результаті адсорбції проміжних оксидів вуглецю, вугільний анод може бути запасивувати до потенціалу, достатнього для розряду фторвмісних іонів. Тому у виробничих умовах щільності струму обмежують значеннями, при яких на аноді розкладають тільки кисневовмісні іони.

Друга особливість використання графітованих анодів для електролізу в розплавах солей пов'язана з явищем, названим анодним ефектом. Це явище характеризується різким підвищенням на ванні напруги (35...40 В) і одночасним зниженням сили струму. Між анодом і електролітом з'являється світлова смуга, що складається з маси дрібних іскор. На границі іонного розплаву з анодом виникає тонка газова плівка. Електроліт виявляється як би відтиснутим від поверхні електрода.

У промисловості анодний ефект розглядається як небажане явище. Під час анодних ефектів температура електроліту підвищується до 1000 °С, і, отже, збільшуються втрати алюмінію і знижується вихід за струмом. Витрата електричної енергії зростає. Так, за даними роботи промислових ванн скорочення тривалості анодного ефекту в середньому на 1,5 хв. дозволяє зменшити витрати електроенергії на 50 кВт·год на кожний кілограм отриманого алюмінію.

Основною причиною виникнення анодних ефектів є погіршення змочування електролітом вугільного анода. Наприклад, при

високому вмісті глинозему в криолітних розплавах анод добре змочується електролітом, тому анодні гази не можуть утримуватися на поверхні анода і відриваються від нього у вигляді дрібних міхурів. У міру зниження концентрації глинозему в електроліті міжфазний натяг на границі з розплавом збільшується. З ростом міжфазного натягу змочування підшви анода електролітом погіршується, тому газові пухирці легко втримуються на поверхні анода і утворюють суцільну газову плівку, що відокремлює електроліт від анода. Це приводить до різного збільшення електричного опору між анодом і катодом, що визначає появу анодного ефекту.

Введення в електроліт нової порції глинозему знижує міжфазний натяг на границі електроліт-анод. При цьому відновлюється нормальний хід електролізу.

Катодні процеси при електролізі кольорових металів. Перехід катіонів з електроліту в конденсований стан за рахунок їх відновлення на катоді по реакції: $Me_n^{+} + ne \rightarrow Me$ тим імовірніше, чим благородніший відповідний елемент, тобто чим сильніше електродний потенціал розряджених іонів зрушать у позитивну сторону.

Потенціал розряду іонів на катоді в реальних умовах залежить від його нормального електродного потенціалу φ_0 , активності іонів в електроліті та величини перенапруги η , тобто

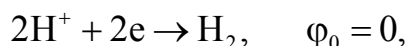
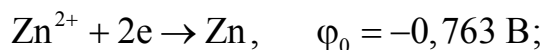
$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln a + \eta. \quad (7.3)$$

7.2 Виробництво металів електролітичним методом

У реальних електролітах, поряд з основним іоном, що розряджається, утримуються і інші позитивні іони водню, металів-домішок і т.п. Тому при нормальній організації процесу електролізу прагнуть створити такі умови, при яких потенціал розряду заданого іона буде зрушений у позитивну сторону в порівнянні з іншими позитивно зарядженими іонами в електроліті. Як впливає з виразу (7.3), останнє можливо не тільки внаслідок попереднього очищення електроліту від елементів більш благородних у порівнянні з основ-

ним металом, але й у результаті створення умов, при яких напруги для розряду іонів домішок зрушуються в негативну сторону.

Наприклад: при електроосажденні цинку з водного розчину його сірчаноокислої солі (основний промисловий метод одержання цинку), що містить сірчану кислоту і сульфат цинку, можливі наступні електрохімічні реакції.



потенціали розряду яких можуть бути представлені виразами:

$$\varphi_{\text{Zn}} = -0,763 + 0,029 \lg a_{\text{Zn}^{2+}} + \eta_{\text{Zn}}; \quad \varphi_{\text{H}_2} = 0,058 \lg a_{\text{H}^+} + \eta_{\text{H}}.$$

Із цих виразів випливає, що при порівняно близьких концентраціях іонів в електроліті ($a_{\text{Zn}^{2+}} = a_{\text{H}^+}$) поведінка іонів цинку і водню в електрохімічних процесах буде визначатися значеннями їх поляризації. Так як катодна поляризація має негативне значення, тому всі фактори, що зрушують перенапругу водню на цинковому катоді у бік більш високих абсолютних значень, будуть сприяти виділенню на ньому саме цинку.

Перенапруга водню на цинку залежить від ряду факторів - вмісту домішок і поверхнево-активних добавок, стану катодної поверхні та ін. Залежність перенапруги водню на цинку від катодної щільності струму при 20 °С можна представити у вигляді

$$-\eta = 1,24 + 0,118 \cdot i_{\text{к}}, \quad (7.4)$$

де $i_{\text{к}}$ - катодна щільність струму, А/м².

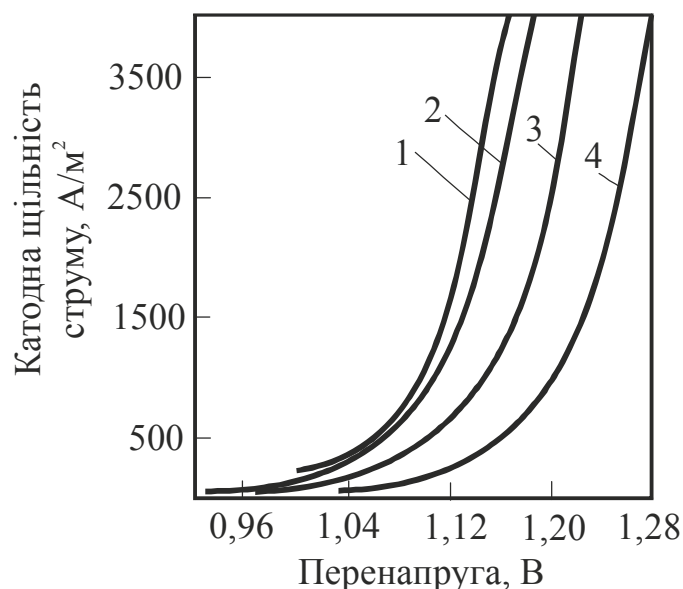
Водневе перенапруження значно залежить від температури (рис. 7.5).

Обробка експериментальних даних дозволяє одержати в інтервалі 20...80 °С залежність η_1 від температури у вигляді:

$$-\eta_t = -\eta_{25} + 0,16 \lg t / 25, \quad (7.5)$$

де t - температура електроліту, °С;

η_t, η_{25} - перенапруги водню на цинку при температурі електроліту і при 25 °С, відповідно.



1- 80 °C; 2 – 60 °C; 3 – 40 °C; 4 – 20 °C

Рисунок 7.5 – Поляризаційні криві залежності перенапруги при розряді іонів водню на цинку у 2-Н розчині H_2SO_4 при різній температурі

Таким чином, із представлених вище даних випливає, що з підвищенням щільності струму при електролізі, як це випливає з рівняння (7.4), збільшується значення перенапруги водню і, отже, повинен зростати катодний вихід за струмом цинку. Однак, у міру росту щільності струму температура електроліту підвищується за рахунок виділення джоулевого тепла і, отже, збільшується ймовірність виділення водню на цинковому катоді, що підтверджується рівнянням (7.5). Тому при організації електролізу в промислових умовах, з метою усунення негативного впливу росту температури при збільшенні щільності струму, необхідно передбачити циркуляцію електроліту і його охолодження. У слабокислотних розчинах (0,1 н. H_2SO_4) перенапруга водню практично не залежить від концентрації H_2SO_4 , але в більш кислих розчинах його значення знижується з підвищенням концентрації сірчаної кислоти, що приводить до зниження виходу за струмом.

Поляризація при розряді іонів цинку з кислих сірчано-кислих розчинів невелика. При щільності струму вище 100 A/m^2 спостерігається тільки концентраційна поляризація, величина якої становить десятки мілівольтів, що значно нижче цього параметра для водню ($\sim 1 \text{ V}$). Умова, що визначає можливість спільного розряду на катоді цинку і металу-домішки, може бути отримана з рівняння

(7.3). Сумісне осадження стає термодинамічно можливим, коли буде мати місце співвідношення $\varphi_{\text{Zn}^{2+}} / \text{Zn} \leq \varphi_{\text{Me}^n / \text{Me}}$.

З урахуванням того, що перенапряга металів на цинку мала і для багатьох металів майже однаково, можна вважати $\eta_{\text{Zn}} \approx \eta_{\text{Me}}$. Тоді, використовуючи рівняння (8.3), неважко одержати вираз

$$C_{\text{Me}} \geq \frac{C_{\text{Zn}}^{n/2} \left(\frac{M_{\text{Me}}}{M_{\text{Zn}}} \right)}{10(\varphi_{\text{Me}}^0 - \varphi_{\text{Zn}}^0) \frac{n}{0,059}},$$

де C_{Zn} , C_{Me} - концентрація цинку і металу-домішки, відповідно, г/л;
 M_{Zn} , M_{Me} - молекулярна маса цинку і металу-домішки, відповідно, г/моль.

Із цього вираженні випливає, що іони металів більш електро-негативні, ніж цинк, не відновлюються на катоді, тому що практично неможливо створити умови для їхнього спільного співосадження. Так, для присутніх в електролітах іонів Mn^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ спільний розряд с цинком можливий при їхній концентрації в розчині 10^{16} , 10^{55} , 10^{34} г/л, відповідно, у той час як іони металів, більш електропозитивні, ніж цинк, відновлюються на катоді при будь-яких умовах. Наприклад, для іонів Cd^{2+} і Fe^{3+} можливий спільний із цинком розряд при концентрації їх у розчині вище 10^{-7} і 10^{-6} мг/л. Тому такі метали як мідь, кадмій, залізо, нікель, миш'як, сурма повністю переходять у катодний цинк і забруднюють його. Негативний вплив електропозитивних домішок, що потрапляють у катодний осад, пов'язане не тільки з його забрудненням, але й із впливом домішок на показники всього ходу електролізу.

Дійсно, відновлення домішок на цинковому катоді приводить до появи нового мікрокатада з новими електричними характеристиками. Різниця потенціалу між новим мікрокатодом і цинком у ряді випадків досягає великих значень. Так, в електроліті, що містить 120 г/л Zn, 2 мг/л С і 0,1 мг/л Cu різниця потенціалів цинкового і кобальтового електродів становить 0,32 В, цинкового і мідного –0,9 В, що приводить до появи на поверхні цинкового катода численних гальванічних мікроелементів типу $\text{Zn}|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{Me}$.

Робота таких мікроелементів викликає розчинення цинкового катода $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$ і виділення на металі-домішки водню: $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$.

Таким чином, розряд електропозитивних домішок на катоді буде супроводжуватися різким зменшенням виходу за струмом цинку. Для підвищення техніко-економічних показників електролізу, мабуть, необхідно створити такі умови, при яких на мікрокатадах домішок протікає процес не відновлення водню, а виділення металевого цинку. Можливість створення таких умов, як показано вище, пов'язана зі збільшенням щільності струму i , отже, ростом перенапруги водню на усіх металах-домішках. Із цією метою процес електролізу необхідно проводити при щільності струму, що перевищує критичну¹.

У реальних промислових умовах при виділенні домішок на електролітичній осаджаючій поверхні цинку, не завжди вдається досягти критичної щільності струму. Внаслідок цього не завжди можна повністю локалізувати шкідливу дію таких домішок, як нікель, кобальт, сурма. Проте, збільшення щільності струму завжди підвищує вихід за струмом.

Нагромадження електропозитивних (щодо цинку) домішок у катодному цинку відбувається пропорційно концентрації домішки в електроліті:

$$C_{Me} = k \left(\frac{C_{Me^{n+}}}{C_{Zn^{2+}}} \right) \cdot 100,$$

де C_{Me} - концентрація металу-домішки в цинковому катоді;

$C_{Me^{n+}}$, $C_{Zn^{2+}}$ - концентрація певного металу-домішки й цинку в електроліті, г/л,

k – коефіцієнт пропорційності, що відображає особливість розподілу кожного металу.

При $i=500$ А/м²; $t=35$ °С та складі електроліту: 60 г/л Zn, 100 г/л H₂SO₄ ($k_{Cu}=2,9$; $k_{As}=4,5$; $k_{Sb}=2,5$; $k_{Ni}=0,45$; $k_{Fe}=0,034$; $k_{Co}=0,030$).

Зі збільшенням щільності струму різко знижується ступінь осадження міді, миш'яку, сурми і мало міняється ступінь осадження нікелю, кобальту, заліза (рис. 7.6). Істотна відмінність у поведінці

¹ Критичною називають ту мінімальну щільність струму, після досягнення якої на мікрокатадах відповідних металів-домішок йде відновлення, головним чином, цинку з розчину.

міді, миш'яку, сурми і заліза, нікелю, кобальту пояснюється відмінністю кінетики їх відновлення на катоді.

Метали першої групи (Cu, Cd, Ag, Sb, As та ін.) відновлюються на катоді з незначною хімічною поляризацією, тобто розряджаються і кристалізуються на катоді з високими швидкостями.

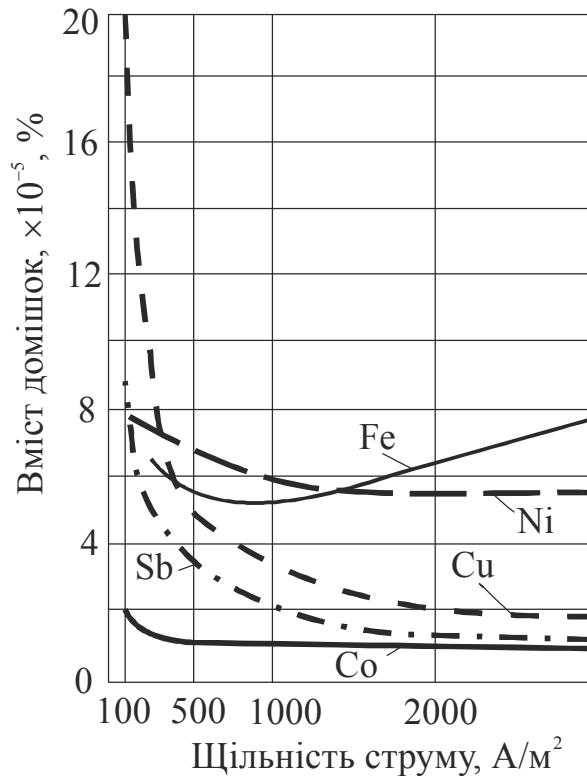


Рисунок 7.6 – Залежність вмісту домішок C_{Me} у катодному цинку від щільності струму: 60 г/л Zn; 100 г/л H_2SO_4 ; 20 мг/л Co; 0,5 мг/л Sb; 0,5 мг/л Cu; 10 мг/л Ni; 100 мг/л Fe

Тому для них швидкість електрохімічного процесу в цілому лімітується кінетикою підведення (дифузією) іонів з об'єму електроліту до поверхні катода через прикордонні шари й розраховується за рівнянням

$$i_{Me} = D \frac{C_{Me}^{n+}}{\delta} \cdot nF \cdot 10^3,$$

де i_{Me} - швидкість розряду металу-домішки, А/м²;

C_{Me}^{n+} - концентрація металу в електроліті, моль/л;

δ - товщина дифузійного шару в поверхні катода, м;

D - коефіцієнт дифузії іона металу, м²/с.

З наведеного рівняння випливає, що катодний струм, обумовлений відновленням металу-домішки, при рівних гідродинамічних

умовах ($\delta = \text{const}$) прямо пропорційний концентрації домішки в електроліті і не залежить від щільності струму. Останнім користуються при організації електролізу, тому що зі зниженням щільності струму зростає швидкість розряду іонів цинку при незмінній швидкості розряду домішки, що підвищує чистоту катодного струму.

Метали другої групи (Fe, Ni) розряджаються на катоді з більшою перенапругою, і для них швидкість електрохімічного процесу в цілому лімітується власне електрохімічною стадією, тобто перенапругою переходу. Ця швидкість може бути розрахована за рівнянням

$$i_k = i_o \exp\left(-\frac{\alpha n F \varphi}{RT}\right),$$

- де i_k - швидкість розряду металу;
- α - коефіцієнт переносу;
- φ - електродний потенціал;
- i_o - струм обміну.

Враховуючи залежність значення електродного потенціалу при електролізі від щільності струму, із представленого рівняння випливає, що розряд іонів-домішок металів другої групи не залежить від їхньої концентрації в розчині і визначається величиною електродного потенціалу, а, отже, катодною щільністю струму.

У цілому, шкідлива дія домішок відбивається, у першу чергу, на зниженні виходу за струмом цинку (рис. 7.7).

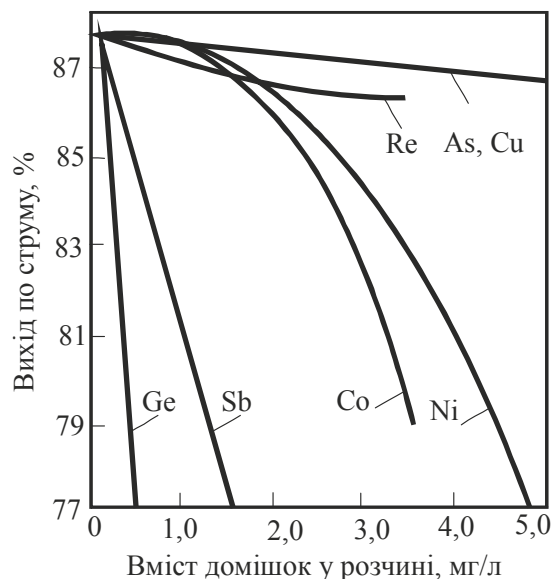


Рисунок 7.7 – Залежність виходу по струму η від вмісту домішок C_{Me} у розчині. Склад розчину, г/л: 155 Zn; 150 H₂SO₄; 0,043 клею; $i_k = 550 \text{ A/m}^2$; $t = 35 \text{ }^\circ\text{C}$

Крім того, наприклад, підвищення концентрації міді в електроліті прискорює корозію цинку і алюмінієвих катодів. Підвищення концентрації сурми в електроліті вище 1 мг/л супроводжується також різким збільшенням корозії цинку.

При спільному осадженні декількох домішок сумарний негативний ефект вище, ніж коли вони осаджувалися окремо (табл. 7.1).

Таблиця 7.1 – Спільна дія іонів сурми і міді при електроосадженні цинку

Вміст, мг/л	Вихід за струмом цинку, %, при C_{sb} , мг/л			
	0,1	0,2	0,3	0,5
0,1	91,5	92,0	88,0	81,0
0,3	87,0	77,0	55,0	51,0
0,5	59,0	64,0	70,0	51,0

Метали, які більш електронегативні ніж цинк (Mg, Na, K, Al) не впливають на якість катодного цинку. Однак, нагромадження цих катіонів в електроліті приводить до підвищення в'язкості і питомого електричного опору, внаслідок чого зростає напруга на ванні і витрата електроенергії на електролітичне виділення цинку.

У цілому, закономірності сумарного впливу всіх можливих домішок в електроліті на електроосадження цинку складні і достатньо не вивчені. Багаторічна практика електроосадження цинку в заводських умовах показала, що максимально припустимі вмісти основних домішок при $i=400...500 \text{ A/m}^2$ не повинні перевищувати, г/л: 110...130 H_2SO_4 і 120...150 Zn; мг/л: 0,1...0,2 Cu, As, Sb; 0,7 Pb; 1 Ni; 1...3 Co і Cd; 30...50 Fe; 0,01...0,04 Ge; 5...20 F; 100...150 Cl.

При електролітичному рафінуванні нікелевих анодів у процесі їх анодного розчинення, як було показано раніше, в електроліт, поряд з основним металом (Ni), переходить значна кількість інших металів (Cu, Fe та ін.). Звичайно, їхня поведінка буде визначатися потенціалом катода і їх власними електрохімічними потенціалами розряду. Потенціал катода визначається при електролізі основним процесом, тобто розрядом іонів нікелю, стандартний потенціал якого рівний $-0,250 \text{ В}$ за водневою шкалою. У реальних умовах потенціал катода відрізняється від стандартного на величину поляризації, викликану сповільненням розряду іонів нікелю. Величина поляризації при цьому може бути розрахована за рівнянням

$$\Delta\varphi = -\frac{0,02}{\alpha} \cdot \lg\left(\frac{i_k}{i_o}\right), \quad (7.6)$$

де i_k - катодна щільність струму, для промислових умов $i_k=250 \text{ А/м}^2$ ($2,5 \cdot 10^{-2} \text{ А/см}^2$);

i_o - щільність струму обміну, для нікелю в його розчинах $i_o=1 \cdot 10^{-8} \text{ А/див}^2$;

$\alpha=0,5$.

Розрахунки за рівнянням (7.6) показують, що зрушення потенціалу нікелю без урахування концентраційної поляризації в промислових умовах становить $-0,38 \text{ В}$. Отже, загальний потенціал катода в заводських умовах буде приблизно рівний $-0,63 \text{ В}$. Із цього випливає, що в реальних умовах електролізу на катоді розряджаються не тільки іони нікелю і металів, потенціали розряду яких вище потенціалу нікелю, але і разом з ними будуть розряджатися домішки, потенціали розряду яких мають більш негативне значення в порівнянні з нікелем. Тому у виробничих умовах, з метою одержання нікелю певної марки, процес електролізу проводять в електролізерах з розділеним анодним і катодним простором. Причому, електроліт, насичений іонами нікелю і металами-домішками у результаті анодного розчинення нікелю (аноліт), безупинно відділяється з анодного простору. Аноліт направляється в цикл його очищення від домішок. Як встановлено практикою, для одержання нікелю марки Н-1 при стандартних умовах проведення процесу ($i_k=240 \text{ А/м}^2$, швидкість циркуляції $70 \text{ мол/(А}\cdot\text{год)}$, температура $60 \text{ }^\circ\text{С}$ аноліт після очищення повинен містити домішок не більше, мг/л: 30 С ; 3 Fe ; 6 Cu ; $0,3 \text{ Zn}$, Cd , Pb , Sn і Sb ; $0,4 \text{ Вi}$ і As . Очищений від домішок аноліт потім направляється у катодний простір для витягу з нього на катодні основи нікелю, а електроліт, збіднений за нікелем, через пористі перегородки знову надходить в анодний простір. У цілому при електролізі нікелю при постійній щільності струму швидкість розряду домішок і їх перехід у катодний осад пропорційна їхні концентрації (активності) в об'ємі електроліту, причому коефіцієнт пропорційності дорівнює коефіцієнту дифузії, значення якого практично однаково для всіх металів-домішок.

При електролізі у водних електролітах слід ураховувати зміну рН розчину в дифузійному шарі. У стаціонарних умовних електролізу при постійній щільності струму, як показують теоретичні дослідження, рН у поверхні катода вище, ніж в об'ємі розчину на постійну величину: $pH_k = pH_{\Gamma} + \text{const}$.

Зміна рН тим вище, чим більше щільність струму, використовувана при електролізі. Однак при електролізі важких кольорових металів ця зміна не може перевищити рН утворення гідратів або основних солей цих металів, тому що їхнє утворення і виділення з розчинів обмежує подальший ріст рН. З викладеного випливає, що підвищення щільності струму при електролізі вимагає спеціальних заходів, що обмежують ріст рН вище значення рН при утворенні гідратів і основних солей. До таких заходів відносяться всі фактори, що сприяють збільшенню масообміну через дифузійний шар (підвищення температури і концентрації іонів водню в електроліті, збільшення швидкості циркуляції електроліту і т.п.). В ряді випадків, наприклад, при електролітичному рафінуванні чорного нікелю, використовують буферні добавки для стабілізації необхідного рН розчину. При організації процесів електролітичного виділення металів встановлено, що для одержання якісного катодного осаду процес електролізу необхідно проводити з додаванням в електроліт тільки певної кількості поверхнево-активних речовин. Наприклад, у виробництві електролітичної міді практикою встановлено, що крім концентрації міді в електроліті, необхідної для підтримки концентрації іонів Cu^{2+} у дифузійному шарі на рівні, здатному не допустити розряд на катоді іонів водню і металів-домішок (As, Bi, Sb), потрібно ще підтримувати в електроліті певну концентрацію спеціально підібраних органічних сполук. Рецептатура таких сполук і їх кількості змінюються в широких межах. Практично кожний завод використовує свій набір поверхнево-активних речовин, які знаходять поки дослідним шляхом. Доведено, що набір колоїдів і їх дозування, придатний для одного заводу, на іншому заводі дає незадовільні результати. Навіть на тому самому заводі зі зміною умов роботи (наприклад, складу анодів, щільності струму і т.д.) доводиться змінювати набір і дозування поверхнево-активних речовин. Наприклад, використовують столярний клей (від 7 до 500 г на 1 т катодній міді)

у комбінації з одною або декількома речовинами, як наприклад, сульфат-целюлозний луг, казеїн, тіомочевина та ін. Практикою роботи заводів точно встановлено, що оптимальне дозування всіх добавок на різних заводах різне, і відхилення від неї – як залишок речовини, так і надлишок, погіршують якість катодного осаду.

При електролітичному витягу цинку з його сульфатних розчинів також використовують поверхнево-активні речовини - клей, желатину та ін. Введення їх в електроліт завжди супроводжується деяким зниженням виходу цинку за струмом, але порівнянно із чистим електролітом, як це впливає з наведених нижче даних:

Концентрації клею, мг/л	5	10	15	20	50	100
Вихід за струмом, %	96,2	93,18	93,18	90,89	81,47	69,2

Однак при вмісті в електроліті домішок практично неможливо одержати якісний катодний осад цинку, тому що добавки поверхнево-активних речовин в електроліт сприяють утворенню орієнтованих кристалів цинку. При цьому встановлено, що зі зростанням ступеня орієнтації кристалів цинку росте їхня дисперсність. Тому всі текстурировані опади мають дрібнозернисту структуру, нетекстурировані - грубозернисту. Поверхня текстурированих опадів більш гладка, світла і менш пориста, ніж нетекстурированих, тобто при добавці в електроліт поверхнево-активних речовин різко підвищується якість катодного осаду цинку. Слід також ураховувати, що при електролізі цинку із сульфатних розчинів, що містять значні кількості сірчаної кислоти, катодний осад розчиняється. Як видно з рис. 7.8, швидкість корозії тим більше, чим вище вміст домішок у катодному цинку.

Додавання в електроліт поверхнево-активних добавок різко знижує швидкість корозії катодного цинку. Так, при наявності в електроліті 50 мг/л Ві, швидкість корозії знижується в 27 і 26 раз при введенні відповідно 10 мг/л столярного клею і 10 мг/л бетанафтанолу. У якості добавок при одержанні електролітичного цинку застосовують від 0,1 до 0,55 кг столярного клею на 1 т чушкового цинку. У ряді випадків для підвищення техніко-економічних показників використовують комбіновані добавки. Наприклад, для підвищення виходу цинку за струмом, поряд зі столярним клеєм, дода-

ють сурму, яку вводять у вигляді $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ або блювотного каменю ($\text{K}\cdot\text{Sb}\cdot\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) у кількості 0,4...0,7 мг/л. Спроба використання сурми незмінно приводила до погіршення техніко-економічних показників. При електролітичному витягу металевого алюмінію із кріолітно-глиноземних розплавів, до катода струм переноситься всіма катіонами, що присутні в розплаві, але так як потенціал алюмінію найбільш позитивний, то в першу чергу на катоді розряджається іон алюмінію: $\text{Al}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Al}$.

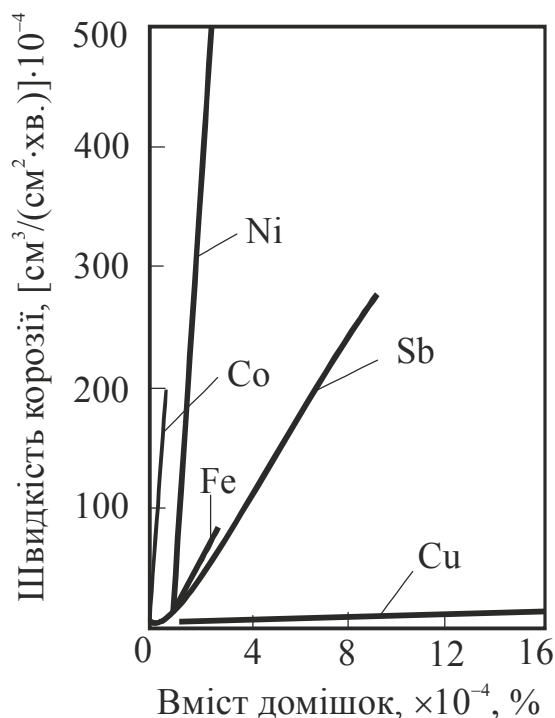


Рисунок 7.8 – Вплив вмісту домішок у катодному цинку на його корозію (при відсутності струму)

У міру збільшення щільності струму дифузійний шар біля катода збагачується іонами натрію, при цьому створюються умови для спільного його виділення ($\text{Na}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Na}$) з алюмінієм. Очевидно, імовірність виділення іонів натрію зростає зі збільшенням змісту в розплаві NaF , щільності струму і температури електроліту. Натрій, що виділяється на катоді, внаслідок його низької розчинності в алюмінії і високої пружності пару, в основному окислюється на поверхні електролізера. Вихід за струмом, як було показано раніше, залежить не тільки від швидкості розряду іонів натрію, але і від розчинності алюмінію в електроліті. Тому всі фактори, що сприяють утворенню одновалентного алюмінію ($2\text{Al} + \text{AlF}_3 = 3\text{AlF}$) будуть

викликати зниження виходу за струмом. Зокрема, по мірі росту концентрації іонів Al^{3+} в електроліті, які вносяться в нього з AlF_3 і Al_2O_3 , буде знижуватися вихід за струмом. Варто мати на увазі, що на збільшення втрат алюмінію в електроліті впливає тільки розчинена частина оксиду алюмінію. Глинозем же, присутній у твердій фазі, знижує втрати алюмінію. У цілому численні дослідження впливу криолітового відношення на втрати алюмінію свідчать, що мінімум втрат відповідає карнолітовому відношенню 2,5...2,7. Поява цього мінімуму на кривій (див. рис. 7.4, а) пояснюється тим, що при цьому складі розплаву взаємодія алюмінію з іонами алюмінію протікає з найменшим ступенем.

Контрольні питання

1. *Основи електролітичного рафінування.*
2. *Що необхідно зробити для розпаду іона?*
3. *Що таке електродний потенціал?*
4. *Дайте характеристику катодному потенціалу.*
5. *Дайте характеристику анодному потенціалу.*
6. *Від чого залежить напруга розкладання солі?*
7. *Як впливає на анодне розчинення металів утворенням на поверхні твердих металевих електродів малорозчинних оксидів?*
8. *Як поводить ся кисень при підвищенні щільності струму?*

8 ВИРОБНИЦТВО КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ З ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ

Впродовж всього розвитку людства метали та їх сплави супроводжують його. На честь окремих металів названі цілі епохи – бронзовий (мідні сплави) та залізний вік. У основі найбільших науково-технічних і промислових революцій завжди лежали матеріали і, в першу чергу, метали.

Сьогодні практично зникли межі між традиційними й «новими» матеріалами: сплавами, гібридами, композитами, наноматеріалами. І це не дивно, адже «старі матеріали» – особливо металеві – постійно удосконалюються, прагнучи відповідати вимогам за якістю й ціною. При зниженні цін на нові матеріали їх вихід на ринок відбувається в наступній послідовності: космічна техніка, авіація, автомобілебудування, виробництво товарів народного споживання. Прикладом тому є структура ММС (матеріал з металевою матрицею, посилений скляними або вуглецевими волокнами). Вузли і деталі із сплаву ГЛЕР (композиту на основі алюмінію, посиленого скловолокном) складає 22 % загальної маси аеробуса А380, а в новому літаку компанії Боїнг «Дрімлайнер» частка композитів складає більше 50 %.

Тенденції в області збереження навколишнього середовища, зростання цін на енергоносії диктують необхідність обов'язкової утилізації відходів виробництва та відходів споживання (лому). У той же час досягнення науки й техніки значно ускладнюють процеси переробки відходів. На жаль, світові та Європейські директиви й побажання, що зобов'язують розробників матеріалів і устаткування (машин) передбачати способи їх утилізації, залишаються в більшості випадків добрими намірами. Основне призначення вторинної кольорової металургії полягає в забезпеченні збору, заготівлі, первинної обробки, виробництва сплавів і напівфабрикатів з використанням лому та відходів кольорових металів. В наш час заготовлюються лом і відходи практично всіх кольорових металів. Враховуючи обмеженість запасів рудної сировини й багатих родовищ, лом і відходи кольорових металів набувають все більшого значення в задоволенні потреби народного господарства в алюмінії, міді,

свинцю, цинку та дорогоцінних металів. На практиці відходи іноді називаються також побічними продуктами. Проте це поняття не слід застосовувати, оскільки, на відміну від продукту, відходи, що утворюються при виготовленні виробу, не є результатом цілеспрямованої діяльності виробника.

Всі відходи мають потенційну споживчу вартість і тому їх необхідно залучати до народногосподарського обороту шляхом проведення необхідних організаційних і технічних заходів. При використанні відходи або їх окремі компоненти стають повноцінною сировиною, так званими вторинними сировинними ресурсами.

Лом і відходи – це свого роду “консерви” промисловості, використання яких вигідне за відповідних обставин. До найбільш важливих видів, що мають народногосподарське значення, належить металева та металовмісна вторинна сировина, що включає всі відходи при виробництві й обробці металу, а також різні металовироби, що вибувають з сфери виробничого та побутового споживання. Відходи, що утворюються на першому та другому металургійних переділах, у ливарному виробництві й використовувані безпосередньо, належать до оборотних відходів.

8.1 Сухі методи сепарації відходів

Сепарація лому й відходів кольорових металів може здійснюватися в повітряному середовищі (сухі методи) або в різних рідинах (мокрі методи).

До сухих методів сепарації лому і відходів відносяться: магнітні, електродинамічні, електричні та пневматичні.

Магнітні методи сепарації. Сильно магнітні (феромагнітні) матеріали збагачують у магнітних сепараторах з відкритими багатополюсними системами, розташованими в площині або по циліндровій поверхні (барабани, шків). Слабомагнітні матеріали збагачують у сепараторах із замкнутими магнітними системами.

Слід зазначити, що для збагачення відходів кольорових металів (менше 30 мм), що мають тенденцію до зчеплення один з одним, найбільш доцільне використання барабанних сепараторів з чергуванням полюсів по утворюючій і периметру барабана.

При русі матеріалу по багатополюсній системі барабанного сепаратора відбувається переорієнтація магнітних частинок з частотою f , Гц

$$f = V/2S,$$

де V – швидкість переміщення барабана або стрічки до полюсів магнітної системи, м/сек;

S – крок полюсів, м.

Багатополюсна магнітна система створює магнітне поле, що протікає з частотою, визначуваною формулою (3.1). Переорієнтація, або магнітне перемішування магнітного матеріалу, на поверхні барабана сприяє видаленню з об'єму матеріалу немагнітних частинок.

Так, при обеззалознюванні стружки в магнітних сепараторах типу 4ПБС-63/200 в одну стадію вміст алюмінію в магнітному продукті складає до 28 %, при сепарації в дві стадії – до 16 %, а вміст заліза в стружці – 0,6 і 0,4 %, відповідно. Частота обертання барабана сепаратора складає 0,35...0,7 сек⁻¹, крок полюсів магнітної системи 150...200 мм і частота магнітного поля 48 Гц. При таких параметрах відбувається тільки переорієнтація та частковий розрив найбільш довгих пасм (флокул). Проте цього недостатньо для повного видалення немагнітних частинок, що заплуталися між флокулами магнітного матеріалу.

При обеззалознюванні кускових матеріалів не спостерігається утворення магнітних пасм, властивих матеріалу типу стружки. Крім того, магнітне перемішування матеріалу в сепараторові сприяє передчасному відриву магнітних частинок і потрапдянню їх в немагнітний продукт. Тому обеззалознювання кускових матеріалів доцільно здійснювати на магнітних сепараторах без чергування полярності полюсів.

Для видалення магнітних матеріалів з продуктів роздробленого лому та відходів кольорових металів (броньований кабель, сталюалюмінієвий дріт, поршні двигунів внутрішнього згорання) застосовують шківні електромагнітні сепаратори (залізовідокремувачі) типу Ш. Ці сепаратори є стрічковими конвеєрами, в приводному барабані яких змонтована багато- або двополюсна електрома-

гнітна система з полюсами, полярність яких чергується по утворюючій барабана. Обмотки шків підключаються до джерела постійного струму.

Іншим різновидом сепараторів є залізовідокремувачі підвісні саморозвантажні типу ПС. Сепаратори ПС призначені для витягання й видалення феромагнітних предметів з сипких немагнітних матеріалів, зокрема з лому і відходів кольорових металів.

Електромагнітна система складається з обмоток (котушок), що намагнічують, з сердечниками й полюсними наконечниками, через які магнітний потік підводиться до робочого зазору. Полюсні наконечники є одним з полюсів електромагнітної системи та утворюють одну з поверхонь робочого зазору сепаратора. Полюсні наконечники з'єднуються з сердечником безпосередньо, або через проміжні елементи магнітопроводу, які називаються ярмом.

Сепаратори типу ПС випускаються в двох варіантах: для установки над стрічкою транспортуючого конвеєра перпендикулярно його подовжній осі і під кутом над барабаном транспортуючого конвеєра, при цьому подовжні осі конвеєра й сепаратора співпадають.

Найбільш переважною є установка сепаратора над барабаном в зоні розвантаження матеріалу, оскільки матеріал у такому випадку перебуває в розпушеному стані, ніби псевдорідина.

Вельми ефективною з погляду економії електроенергії та можливості роботи в форсованому режимі є схема роботи сепаратора в імпульсному режимі спільно з металошукачем.

При цьому над стрічкою конвеєра до сепаратора встановлюється датчик металошукача, який з попередженням фіксує наявність у матеріалі феромагнітних вкраплень і транспортується та подає сигнал на пристрій включення сепаратора ПС у форсованому режимі протягом наперед заданого відрізка часу. Після закінчення цього відрізка часу сепаратор знову переводиться в режим очікування, при якому напруга на його обмотках складає 10...15 % від робочого.

Після закінчення цього відрізка часу сепаратор знову переводиться в режим очікування, при якому напруга на його обмотках складає 10...15 % від робочого.

Для обеззалізнювання сипких матеріалів, зокрема стружки кольорових металів, застосовують барабанні сепаратори серії ПБСЦ. Сепаратор полягає з живільного бункера; віброживника; нерухокої магнітної системи, з полярністю полюсів, що чергується по периметру; приймального бункера; приводного барабана, виготовленого з немагнітної сталі. Полюси магнітної системи виготовлені із сплаву ЮНДК-24 і встановлені з кроком 50 мм.

На підприємствах по переробці відходів сепаратори ПБСЦ застосовуються тільки для обеззалознювання сипкої стружки мідних і алюмінієвих сплавів, а також при переробці багатокомпонентних відходів, наприклад, відходів радіоапаратури. Для збільшення ефективності сепарації стружки і поліпшення відриву від поверхні барабана стружки в зоні розвантаження була проведена інститутом “Гіпромашвуглезбагачування” модернізація магнітної системи сепараторів ПБСЦ-63/50. Доопрацювання полягає в тому, що між блоками постійних магнітів встановлений діамагнітний клин, в бічних пазах якого знаходяться пластини з постійних магнітів. Крім того, для поліпшення відриву пасм магнітної фракції, які утворюються в зоні закінчення дії магнітного поля, відстань між магнітами і обичайкою барабана збільшується зверху вниз. Це дозволило поліпшити умови розвантаження магнітної фракції і скоротити віднесення кольорового металу в магнітний продукт.

Електродинамічні (ЕД) сепаратори працюють на основі силової взаємодії змінного електромагнітного поля з твердими електропровідними тілами, які мають різні значення електропровідності. Електромагнітні сили, що діють на тіло, визначаються розподілом електромагнітного поля в зовнішній і внутрішній області тіла. Індукцію магнітного поля в ЕД сепараторах визначають, використовуючи рівняння Максвела, по формулі (8.1):

$$B = B_0 \cos(\omega t - az), \quad (8.1)$$

де B – індукція магнітного поля;

B_0 – амплітудне значення індукції магнітного поля;

ω – кругова частота;

z – координата розповсюдження хвилі;

t – час;

a – полюсне ділення індуктора.

Причому, при теоретичному розгляді, плоский індуктор, який служить для створення цього поля, представляють необмеженою площиною, співпадаючою з площиною $y-z$ системи координат x, y, z , по якій протікає поверхневий струм щільністю A :

$$A = A_0 \sin(\omega t - az), \quad (8.2)$$

де A_0 – амплітудне значення поверхневої щільності струму, що має тільки одну координату – ідеальний індуктор.

В даний час в техніці застосовуються двосторонні і циліндрові індуктори. Двосторонні індуктори є комбінацією двох плоских індукторів, а циліндрові – циліндр, по поверхні якого тече струм, щільність якого визначається виразом (8.2).

Якщо прийняти умову, що поле мало змінюється в межах об'єму тіла, то електродинамічна сила F визначається з виразу (8.3):

$$F = -\text{grad}W = \text{grad}(1/2P_M B^0), \quad (8.3)$$

де W – електромагнітна енергія тіла;

P_M – магнітний момент тіла;

B_0 – індукція зовнішнього поля.

Унаслідок лінійності рівнянь електромагнітного поля

$$P_{M_i} = V\alpha'_{ik} (1/\mu_0) B_k^0, \quad (8.4)$$

де V – об'єм тіла;

α'_{ik} – коефіцієнт поляризуємості тіла;

μ_0 – магнітна проникність вакууму.

Отже, остаточний вираз для визначення сили прийме вигляд

$$F = \frac{1}{2} V \cdot \alpha_{ik} \cdot \text{grad} P_{M_{ik}}, \quad (8.5)$$

де $P_{M_{ik}} = (1/\mu_0) B_i^0 B_k^0$ – магнітний тиск;

α_{ik} – дійсна частина коефіцієнта поляризуємості тіла.

Таким чином, вираз (8.5) дозволяє, знаючи розподіл магнітного поля, знайти електромагнітну силу, що діє на поміщене в нього електропровідне тіло.

Залежно від умов взаємодії і характеру електромагнітного поля виділяють чотири класи ЕД сепараторів:

- з магнітним полем, що обертається;
- з магнітним полем, що біжить, лінійного асинхронного двигуна;
- з неоднорідним змінним магнітним полем;
- пристрої, в яких сила взаємодії виникає при переміщенні електропровідних частинок щодо неоднорідного магнітного поля, створеного постійними магнітами.

Електродинамічна сепарація відрізняється від гравітаційних способів розділення в рідинах, оскільки не вимагає відмивання продуктів сепарації від робочої рідини. Особливістю процесу є і те, що електродинамічна сила впливає на більш електропровідну фракцію матеріалу, що розділяється. Це дозволяє з вищою ефективністю витягувати кольорові метали при невеликому змісті їх в низько електропровідних відходах.

У апаратах для витягання кольорових металів з роздробленого автомобільного лому немагнітний матеріал розділяється під впливом магнітного поля, що біжить, який утворюється лінійним індуктором, встановленим під конвеєрною стрічкою. У електропровідних частинках наводяться вихрові струми, які, взаємодіючи з полем індуктора, приводять їх в рух і зіштовхують з конвеєрної стрічки в окремий бункер. За один цикл розділення витягується ~90 % алюмінію, міді і цинку. Продуктивність сепаратора – до 10 т/год.

Розділення сировини, що містить кольорові метали, методом електродинамічної сепарації тим ефективніше, чим більше відмінність в електропровідності матеріалів, що розділяються. Висока ефективність розділення може бути досягнута для систем: алюміній-свинець, мідь-свинець; метал-неметал.

Пневматичні методи сепарації широко використовується при утилізації відходів кольорових металів.

Метод пневматичної сепарації заснований на відмінності в швидкостях падіння частинок різного перетину і щільності в повітряному середовищі. Падіння може бути вільним або обмеженим.

Вільним називається падіння одиночного тіла в повітряному середовищі, коли розміри поперечного перетину агрегату, в якому відбувається падіння, великі в порівнянні з розмірами падаючого тіла. Якщо перетин каналу агрегату сумірна з розмірами падаючого

тіла або в каналі знаходяться інші тіла різної форми і щільності, то таке падіння називається обмеженим.

Зигзагоподібний пневматичний сепаратор застосовується для видалення з роздробленого продукту неметалічних домішок: паперу, фарби, текстилю, дерева і інших легковагих відходів. Роздроблений матеріал з приймального бункера через шиберну заслінку роторним завантажувачем подається в робочу зону сепаратора. Назустріч потоку роздробленого матеріалу подається повітря, яке захоплює легкі компоненти матеріалу і через патрубок прямує на очищення в циклони і фільтри. Для регулювання режиму сепарації передбачений шибер для підсосу повітря, з метою зниження швидкості потоку повітря. Важка фракція накопичується на нижньому шибері і періодично розвантажують в короб. Конструктивні параметри зигзагоподібного сепаратора; число колін, перетин, висота секції коліна, перетин вільного прольоту визначаються характеристиками матеріалу, що сепарується. Матеріал поступає з бункера в розділову камеру. Похилі полиці сепаратора забезпечують перетин потоку матеріалу з каналами сепарації. Через них відсасується легка фракція матеріалів, що розділяються, яка осідає в циклоні, а важка фракція вільно розвантажуються в спеціальний приймач. Основними чинниками, що впливають на якість розділення в поперечно-потоківих сепараторах, є ширина щілини каналів сепарації і концентрація матеріалу в робочому об'ємі сепаратора.

До пристроїв, що використовують гравітаційний механізм, відносяться пилові камери, в яких частинки пилу осідають з поволі рухомого газового потоку. Вони знаходять застосування в основному для уловлювання грубих фракцій з розміром частинок більш 500 мкм.

До пристроїв, в яких використовується відцентровий механізм, можна віднести циклони і відцентрові скрубери. Ефективність пиловидалення у відцентрових очищувачах газів залежить від діаметру апарату: чим він менший, тим вище ефективність.

Інформаційні методи сепарації. Магнітні, пневматичні і електродинамічні методи сепарації відносяться до методів прямої дії. Використання цих методів для вирішення завдань якісної підготовки лому і відходів до металургійного переділу виявило їх істотні

недоліки: низьку ефективність процесів, велику витрату енергоносіїв і високі капітальні витрати. Останнім часом розробляються і упроваджуються ефективніші, так звані інформаційні методи сепарації, що дозволяють отримати на кінцевій стадії сертифікаційну шихту. Одним з перспективних інформаційних методів сепарації є рентгенорадіометричний метод. Рентгенорадіометричний (рентгенофлюоресцентний) метод сортування лому і відходів кольорових металів, заснований на відмінності в інтенсивності спектрального вторинного характеристичного флюоресцентного випромінювання, що порушується рентгенівськими променями в матеріалах, що розділяються.

Збудження характеристичного рентгенівського випромінювання відбувається в процесі фотоелектричного поглинання квантів атомами елементів. Енергія квантів в цьому випадку повинна перевищувати потенціал іонізації відповідної електронної оболонки атома. В результаті фотоелектричного ефекту з однією з найближчих до ядра електронних оболонок (K або L) виривається електрон, і атом виявляється у збудженому стані. Він повертається в нормальний стан практично миттєво (приблизно за $10^{-7} \dots 10^{-16}$ с) шляхом цілого каскаду різних переходів, в процесі яких іонізовані оболонки заповнюються, а надлишок енергії несеться з атома фотонами або вторинними фотоелектронами. Фотони, що виникають таким чином, утворюють характеристичне рентгенівське випромінювання. Для кожного елемента енергія його характеристичних рентгенівських ліній строго фіксована, а їх інтенсивність визначається масовою концентрацією цього елемента в досліджуваному матеріалі. Ці дві обставини і є фізичною основою рентгенорадіометричного методу аналізу лому і відходів кольорових металів.

У рентгенорадіометричному методі зазвичай використовуються K- і L-серії характеристичного рентгенівського випромінювання елементів, тобто фотони, що утворюються при іонізації їх K- або L-рівней (електронних оболонок). Вихід фотонів характеризується коефіцієнтом W_n , званим віддачею флюоресценції, який є відношенням числа атомів елемента, що випустили вторинний спектр тієї або іншої серії, до атомів цього ж елемента, збуджених на відповідний n-рівень. Віддача флюоресценції залежить від порядково-

го атомного номера елементів і для кожного елемента є постійною величиною. Чим більше атомний номер елемента, тим більше віддача флюоресценції. Для К-рівня вона може бути розрахована по напівемпіричній формулі Стефенсона:

$$W_K = z / (z^4 + 1,127 \cdot 10^6) \quad (8.6)$$

де z – порядковий номер елемента.

Збуджений на тому або іншому рівні атом елемента при переході в нормальний стан може випускати різні лінії відповідної серії вторинного спектру. Вірогідність P_i випромінювання тієї або іншої лінії розраховується по відносних інтенсивностях ліній цієї серії.

Аналітичні лінії всіх елементів, за винятком магнію, алюмінію і кремнію, зосереджені в енергетичному інтервалі вторинного спектру 4...15 кеВ і можуть ефективно збуджуватися джерелами первинного випромінювання з енергією 17...25 кеВ.

Лом і відходи, що подаються на радіометричну сепарацію, повинні бути відповідним чином підготовлені. Технологія підготовки великогабаритного складного лому включає наступні основні операції: фрагментацію, дроблення, класифікацію, а також магнітну, пневматичну і електродинамічну сепарації.

Залежно від умов, при яких формується подача початкової сировини в зону розпізнавання, де здійснюється детектування вторинного характеристичного випромінювання, розрізняють три технологічні режими радіометричної сепарації лому і відходів кольорових металів: потоковий, порційний і покусковий.

Потоковий режим характерний тим, що виконується аналіз рухомого під датчиком суцільного потоку початкової сировини. При порційному режимі лом і відходи подаються на сепаратора порціями з декількох шматків. Кожна з порцій цілком потрапляє в той або інший продукт залежно від результатів аналізу. При покусковому режимі здійснюється аналіз (ідентифікація) і виведення кожного шматка у відповідний продукт. Потоковий режим є найбільш продуктивним, але найменш селективним, а покусковий, навпаки, самим селективним, але найменш продуктивним. Порційний режим займає проміжне положення між ними як по продуктивності, так і по селективності.

Потоковий режим доцільно використовувати при аналізі стружки кольорових металів при її бункеруванні перед переплавою. Порційний режим застосовується при сортуванні, де порцією служить транспортна ємність; іноді він використовується і при сортуванні сировини дрібних класів (стружка і відсів).

Покусковий режим – основний режим радіометричної сепарації лому і відходів кольорових металів. Створення швидкодіючих розділових пристроїв (виконавчих механізмів) дозволило в значній мірі збільшити продуктивність сепаратора при такому режимі. Покусковий режим роботи сепаратора реалізований при створенні технологічної лінії для автоматизованого сортування лому і відходів кольорових металів. При сортуванні детектор аналізує спектр випромінювання і по інтенсивності відповідних спектральних ліній визначає хімічний склад кускових відходів, а після обробки цих даних процесором шматок металу за допомогою виконавчих механізмів скидається у відповідний бункер.

Для реалізації процесу радіометричної сепарації створений ряд конструкцій сепараторів. Вони розрізняються типом вживаних джерел первинного випромінювання і детекторними системами, виконавчими механізмами, кількістю каналів сепарацій. До основних конструктивних вузлів радіометричних сепараторів відносяться: механізм, що подає шматки кольорового металу в зону аналізу; блок-аналізатору і виконавчі механізми. Для реалізації процесу автоматизованого сортування із застосуванням радіометричних методів аналізу розроблено декілька конструкцій установок.

Сепаратор працює таким чином. Із завантажувального бункера початкова суміш кускових матеріалів потрапляє в пристрій формування покускової подачі і далі на конвеєр. Кожен шматок кольорового металу вводиться в зону розпізнавання, де опромінюється джерелом. Вторинне характеристичне випромінювання тих або інших елементів, що містяться в аналізованому шматку, потрапляє на детектор. Реєстрований сигнал обробляється в електронному блоці-аналізаторі, який видає сигнал, відповідний властивостям досліджуваного шматка матеріалу, на виконавчий механізм. Виконавчий механізм спрацьовує і шибєр цього виконавчого механізму направляє шматок в той або інший короб.

8.2 Мокрі методи сепарації відходів

Магнітогідростатична сепарація (МГС) - це процес розділення немагнітних матеріалів (кольорових металів) по щільності в псевдообважнюмій магнітній рідині, поміщеній в магнітне поле. МГС сепарація здійснюється в пристроях, що є магнітною системою, в міжполюсний зазор якої поміщається розділова феромагнітна рідина (ФМР). Цей метод, розроблений в 1963 р. групою фахівців Інституту паливних копалин (ІПК, м. Москва), був названий магнітогідростатичною сепарацією (МГС). При переході на феромагнітні рідини назва трансформувалася у ферогідростатичну сепарацію (ФГС). Існує в технічній літературі також назва магнетогравіметрична сепарація.

Магнітогідростатична сепарація полягає в тому, що на тверді частинки різної щільності діють різні виштовхуючі сили, що виникають у феромагнітній рідині при взаємодії її із зовнішнім неоднорідним магнітним полем. Із зміною напруженості магнітного поля міняється квазіщільність (щільність, що здається).

Рівноважний стан немагнітної частинки, що знаходиться у феромагнітній рідині під дією відштовхуючої сили і сили тяжіння, можна представити рівнянням:

$$(\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{р}})g = k \frac{M}{4\pi} \frac{dH}{dz}, \quad (8.7)$$

де $\rho_{\text{ч}}$ – щільність немагнітної частинки (тіла), кг/м^3 ;

$\rho_{\text{р}}$ – щільність рідини, кг/м^3 ;

g – прискорення вільного падіння, м/сек^2 ;

M – середня намагніченість рідини в місці розташування частинки, А/м ;

dH/dz – градієнт напруженості магнітного поля у напрямі дії відштовхуючої сили, А/м^2 ;

k – коефіцієнт пропорційності, $K=1 \text{ кг}\cdot\text{м}/(\text{А}^2\cdot\text{с}^2)$

З рівняння (8.7) виходить, що значення виштовхуючої сили залежить від властивостей магнітної рідини і характеристики магнітного поля.

Магнітогідростатичною сепарацією можна розділити матеріали щільністю від $1,5\cdot 10^3$ до $20\cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, тоді як у важких суспензіях – тільки матеріали щільністю від $1,5\cdot 10^3$ до $5\cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Умова роз-

ділення матеріалів в магнітних рідинах, поміщених в магнітне поле, наступне: $\rho_{л} < \rho_{с} > \rho_{в}$, де $\rho_{л}$, $\rho_{с}$, $\rho_{в}$, – щільності легких, феромагнітних в магнітному полі (квазіщільність) і важких частинок, відповідно. Квазіщільність феромагнітної рідини визначається рівнянням:

$$\rho_{к} = \rho_{р} + \frac{\mu_0 \cdot \chi \cdot H}{g} \cdot \text{grad } H, \quad (8.8)$$

де μ_0 – магнітна проникність вакууму, рівна $4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м,
 χ – об'ємна магнітна сприйнятливості феромагнітної рідини;

Конструктивно МГС сепаратори залежно від призначення можна розділити на аналізатори, вживані для фракціонування і апарати для безперервного збагачення по щільності немагнітної сировини. Залежно від способу подачі матеріалу в шар ФМР розділення здійснюється: зануренням важчих частинок, спливанням більш легких, одночасним зануренням і спливанням частинок різної щільності.

Середовищем розділення є колоїди магнетиту на вуглеводневій або водній основі, зафіксовані неоднорідним магнітним полем в певному положенні. Магнітне поле створюється електро- або постійними магнітами. ФМР в міжполюсному зазорі магнітної системи може висіти або знаходитися на твердій або рідкій поверхні.

У МГС сепаратор з шаром ФМР, що висить, сировина подається живильником на поверхню шару. Легкі частинки рухаються до протилежного від місця завантаження кінця шару (шар рідини має нахил $1 \dots 10^\circ$), а важкі провалюються крізь шар, потрапляючи у відповідний приймач. Така схема використовується як в МГС аналізаторах, так і в МГС сепараторах з безперервним збагаченням матеріалу. Недоліком сепараторів, побудованих по даній схемі, є мала продуктивність. Дана схема покладена в основу лабораторного аналізатора ФГС-1 і доводочного сепаратора ФГС-2. Для збільшення продуктивності в 2...3 рази розвантаження може проводитися в обидві сторони.

Магнітогідростатичний сепаратор ФГС-70 призначений для розділення продуктів дроблення лому автомобілів, літаків, побутової техніки, кабелю, що освинцював, радіоелектронної апаратури і тому подібне на окремі види кольорових металів (мідь, свинець,

цинк, алюміній і тому подібне) або групи близьких по щільності металів і сплавів, з яких можлива виплавка марочних сплавів без подальшої їх переробки.

Сепаратор ФГС-70 складається з електромагнітної системи з полюсними наконечниками спеціального профілю, в міжполюсному зазорі яких встановлена камера для феромагнітної рідини, живильника початкових матеріалів і пристрою для видалення кінцевих продуктів. Необхідна щільність для розділення механічної суміші матеріалів забезпечується підбором щільності початкової феромагнітної рідини і регулюванням струму в обмотках електромагніту. При розділенні механічних сумішей, мідь, що містять, і свинець, алюміній і свинець, алюміній і цинк і інших, сепаратора забезпечує отримання концентратів з взаємним змістом металів не більше 2 %. Сепаратор може бути забезпечений системою автоматичного управління технологічним процесом, зокрема для підтримки заданої щільності і рівня феромагнітної рідини.

Видалення масла і вологи. Допустимий вміст вологи (вологамасло) в шихті, що поступає на переплавку не повинно перевищувати 4 %, а в шлаках і флюсі – 1 %. Фактично в початковій сировині зміст вологи може досягати 10...15 %. При переробці вторинної сировини (стружки, лому, кускових відходів, флюсів, шлаків і інше) обов'язковими є операції сушки і знежирення. Сушку, як окрему операцію, виконують в барабанних, камерних і інших сушильних установках.

Барабанні сушарки працюють за принципом протитечії – сировина і гази рухаються назустріч один одному, підведення тепла здійснюється через розвантажувальну частину сушки. Залежно від виду палива – природного газу або мазуту – використовують відповідно форсунки або пальники, які розташовують в топці печі або в окремій виносній топці. У барабанних сушарках сушать стружку, шлами, флюси.

Камерна сушарка призначена для сушки кускового лому і відходів, які подають в сушильну камеру у вагонетках з сітчастими корзинами. Опалювання камери проводять мазутом або газом, які згорають в топці, змішуються з холодним повітрям і по газоходах подають в камеру під візки з корзинами.

Знежирення і сушку, як сумісні операції, виконують зазвичай для стружки кольорових металів, яка забруднена емульсією і маслом, а часто і залізом за рахунок стирання ріжучого інструменту. Первинна операція обробки стружки – дроблення, далі вона поступає на лінію гідрохімічного або термічного знежирення.

Термічне знежирення стружки проводять в лініях, які мають наступні технологічні вузли:

- прийому роздробленої стружки;
- попереднього грохочення сировини для відділення включень негабаритів і сторонніх предметів;
- знежирення і сушки (складається з барабанної сушилки з камерою доопалювання масляних і інших перегонів і системи газо-пиловловлювання);
- контрольного грохочення і відсіву окалини і інших відходів;
- електромагнітній сепарації (для видалення із стружки феромагнітних включень).

Після обробки в лінії знежирення і сушки вологість стружки не повинна перевищувати 1 %, зміст змащувально-охолоджуючих рідин – 0,4%, залоза – 0,2 %, пилу і землястого засору – 1 %.

Істотні недоліки описаних ліній – помітне окислення стружки в процесі знежирення і сушки, а також виділення диму в атмосферу.

Видалення вологи і масла з кускових відходів, стружки і шлаку частково відбувається в процесі дроблення із-за передачі енергії руйнування на нагрів продуктів. В процесі руйнування розкриваються закриті порожнини, циліндри, резервуари і інші елементи відходів, що містять вологу, масло і гази. Тому обов'язковою умовою при дробленні відходів є інтенсивне провітрювання зони дроблення в дробарках. За відсутності провітрювання скупчення пилу і масляних аерозолів може привести до вибуху. Відходи, що транспортуються у відкритих вагонах, автомашинах або що зберігаються просто неба, перед завантаженням в печі піддають сушці в спеціальних печах з використанням газів, що відходять, від плавильних печей. В світі набули широкого поширення барабанні сушильні установки продуктивністю від 1,5 до 10 т/год для видалення з стружки змащувальної охолоджуючої рідини (ЗОР).

В таких установках передбачений комплекс операцій підготовки стружки до металургійного переділу: дроблення, класифікація,

видалення вологи і масла, магнітна сепарація, доопалювання летючих компонентів і пиловловлювання. Видалення вологи і масла із стружки відбувається в сушильному барабані, розділеному на три зони. У першій зоні відбувається сушка стружки через розігріту стінку барабана (контактна сушка). Температура в зоні сушки стружки підтримують в діапазоні 300...450 °С. У початковій стружці, підтримується постійне співвідношення вологи і масла шляхом подачі в стружку води або дизельного палива. У другій зоні процес сушки протікає за рахунок тепла стружки, що поступає з першої зони. У третій зоні барабана відбувається охолодження стружки повітрям, що поступає в барабан через збірник повітря в торці барабана з боку вивантаження стружки. Охолоджуючи стружку, повітря нагрівається і поступає в другу зону барабана, з якої відносить в першу зону пари масел і води. Виходячи з барабана в камеру завантаження, пари масел запалюють від запального пальника, розташованого в торці камери завантаження, і частково згорають.

Для очищення газів, що відходять, від вуглецьвмісних компонентів (оксиду вуглецю, перегонів масла і ін.) установки обладнані камерою доопалювання. Від сірчистого ангідриду, що утворюється в результаті термічного розкладання сірковмісних компонентів ЗОР (сульфофрезолу, сульфованої касторової олії і ін.), гази, що відходять, майже не очищаються. Димові гази після камери доопалювання розбавляються повітрям і після очищення в циклонах скидають в атмосферу.

Контрольні питання

- 1. Назвіть тенденції в області збереження навколишнього середовища?*
- 2. Що відносять до лому і відходів промисловості?*
- 3. Як може здійснюватися сепарація лому й відходів кольорових металів?*
- 4. Розкрийте суть магнітних методів сепарації.*
- 5. На якому принципі працюють електродинамічні сепаратори?*
- 6. Назвіть класи електродинамічних сепараторів?*
- 7. На якому засновано метод пневматичної сепарації?*
- 8. Розкрийте суть інформаційних методів сепарації?*
- 9. Як застосовують мокрі методи сепарації відходів?*

ВИКОРИСТОВУВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Расчеты химико-технологических процессов: Учебное пособие для вузов / Туболкин А.Ф., Тумаркина К.С., Тарат Э. Я. и др.; под ред. И. П. Мухленова - 2-е изд., перераб. и доп. - Л.: Химия, 1982. - 248 с.;
2. Технология металлургического производства цветных металлов (теории и практика): Учебник для вузов. Матвеев Ю.Н., Стрижко В.С. М.: Металлургия, 1986. - 368 с.
3. Тарасов А. В. Производство цветных металлов и сплавов. Справочник в 3-х томах. Т. 1. Общие вопросы металлургии. - М.: Металлургия, 2001. - 344 с.;
4. Тарасов А. В. Производство цветных металлов и сплавов. Справочник в 3-х томах. Т. 2. Кн. 1. Производство тяжелых цветных металлов. - М.: Металлургия, 2001. - 408 с.;
5. Материаловедение и технология металлов Г.П. Фетисов, М.Г. Карпмаи, В.М. Матюнин, В.С. и др. / Учебник для студентов высших учебных заведений. М.: Высшая школа, 2001. - 630 с.;
6. Тарасов А.В. Производство цветных металлов и сплавов. Справочник в 3-х томах. Т. 2. Кн. 2. Производство легких, редких цветных и драгоценных металлов. - М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. - 316 с.;
7. Пожуев В.І., Іващенко В.І., Червоний, І.Ф., Грицай В.П. Металургія кольорових металів. Підручник. Ч.1. Сировинні ресурси і виробництво / Під ред.. докт. техн. наук, професора Червоного І.Ф. - ЗГИА, Запоріжжя, 2007, 351 с.;
8. Тарасов А.В. Производство цветных металлов и сплавов. Справочник и 3 х томах. Т. 3. Вторичная металлургия тяжелых цветных металлов. М.: И КЦ «Академкнига», 2008. - 448 с.;
9. Смирнов В.О., Бредіхін В.Н., Маняк М.О., Пожуев В.І., Червоний, І.Ф., Грицай В.П. Металургія кольорових металів. Підручник. Ч.2. Збагачення руд кольорових металів / Під ред.. докт. техн. наук, професора Червоного І.Ф. - ЗГИА, Запоріжжя, 2008, 322 с.;
10. Маняк М.О., Бредіхін В.М., Гольцова М.В., Ігнат'єв В.С., Пожуев В.І., Червоний І.Ф., Грицай В.П. Металургія кольорових металів. Частина 4. Металургія благородних металів. Підручник. - Запоріжжя: Видавництво ЗДІА, 2009. - 548 с.;
11. Лисиенко В.Г., Щелоков Я.М., Ладыгичев М.Г. Оборудование промышленных предприятий: Справочное издание: В 6 томах. Том I. Развитие цветной металлургии. Тяжелые цветные металлы / Под общ. редакцией В.Г. Лисиенко. - М.: Тепло-техник, 2010. - 720 с.
12. Алексеев Л.И., Кулинич О.В., Рамзаева Л.Н., Юзвяк С. Термодинамический анализ реакций в химической технологии: Учебное пособие. - СПб.: СЗТУ, 2003. - 135 с
13. Физико-химические методы исследования металлургических процессов: Учебник для вуз /Арсентьев П.П., Яковлев В. В., Крашенинников М. Г., Пронин Л.А., Филиппов Е.С. М.: Металлургия, 1988, 511 с.
14. Комплексная переработка медного и никелевого сырья. Ванюков А.В., Уткин Н.И.: Учебник для вузов. Челябинск, Металлургия, Челябинское отделение, 1988. -432 с.
15. Титан. Гармата В.А., Петрунько А.Н., Галицкий Н.В., Олесов Ю.Г., Сандлер Р.А., М.: Металлургия. 1983. - 559 с.
16. Бредіхін В.М., Маняк М.О., Смирнов В.О., Пожуев В.І., Червоний І.Ф., Грицай В.П. Металургія кольорових металів. Частина 7. Вторинна металургія кольорових металів. Підручник / Під ред.. доктора технічних наук, професора Червоного І.Ф. - Запоріжжя: Видавництво ЗДІА, 2009. - 454 с.;