

ПРОЦЕСИ ВІДНОВЛЕННЯ.

Тема 1. Кінетика процесів відновлення.

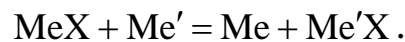
Тема 2. Непряме (побічне) відновлення. Реакція Будуара.

Тема 3. Теорія відновлення металів із шлаків.

Тема 4. Термодинаміка процесів металотермічного відновлення.

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

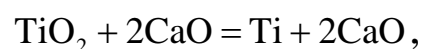


Реакція йде убік одержання металу Me, якщо за даних умов (температура, тиск) відновлення енергія Гіббса ΔG_T^0 має негативну величину. Інтенсивність і повнота реакції відновлення залежить як від хімічної спорідненості відновлюваного металу до неметалу (кисню, хлору, фтору), так і від спорідненості метала-відновника 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

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

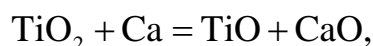
де ΔG_{MeX}^0 і $\Delta G_{\text{Me}'\text{X}}^0$ - енергія утворення з'єднань Me_x і Me'_x, відповідно, з елементів при температурі реакції.

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

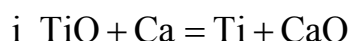


при 1000 °C - є величина негативна, вона рівна $\Delta G_{1000}^0 = -318$ кДж/моль.

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 діоксиду 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 ($\Delta G_{1073\text{K}}^0 = -230 \text{ кДж/1/2 моль Cl}_2$) але порівнянню із хлоридами титану

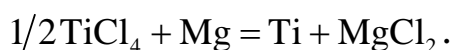
$$(\Delta G_{1073\text{K}}^0 = -159 \text{ кДж/1/2 моль Cl}_2 \text{ для TiCl}_4),$$

і

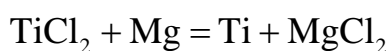
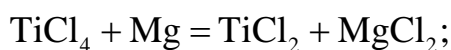
$$(\Delta G_{1073\text{K}}^0 = -175 \text{ кДж/1/2 моль Cl}_2 \text{ для TiCl}_2).$$

Діапазони між температурами плавлення і кипіння магнію ($t_{\text{пл}}=651 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}}=1100 \text{ }^\circ\text{C}$) і хлористого магнію ($t_{\text{пл}}=714 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}}=1418 \text{ }^\circ\text{C}$) дозволяє відновлювати пари TiCl_4 рідким магнієм в області вище $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 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.

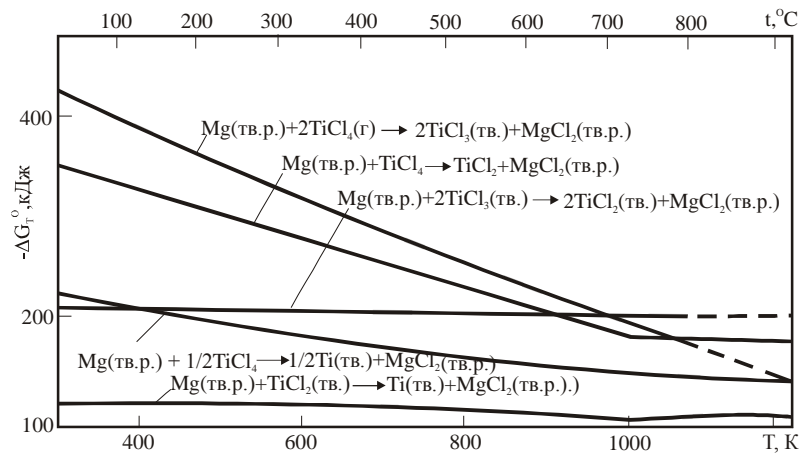


Рисунок 4.6 – Енергія Гіббсу для реакції відновлення хлоридів титану магнієм

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 °С рівна 12 %, а при 950 °С 40 %, стосовно суми $MgCl_2+TiCl_2$). 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 °С 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/(м²·ч) і температурами на зовнішній стороні стінок реактора не вище 850...900 °С. 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 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.

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 кошовних складових вихід-

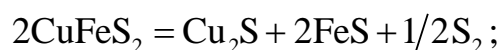
ної сировини в штейн. Так при переробці сульфідних мідних і мідно-нікелевих концентратів або окиснених нікелевих руд у штейн відповідно витягають мідь, мідь і нікель або нікель.

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.

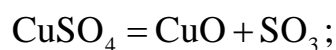
Усі промислові штейни є гарними колекторами благородних металів. Концентрація благородних металів у штейнах в умовах плавки в сотні раз перевищує концентрацію цих металів у співіснуючій зі штейном шлаковій фазі. Втрати благородних металів з вихідної сировини в промислових умовах пропорційні механічним 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 кошових 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 сульфіду, 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 кошових металів у штейн, є взаємодія між оксидами кошових компонентів MeO і сульфідами менш кошових елементів $\text{Me}'\text{S}$ вихідної шихти, тобто реакція



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

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

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

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

яка може бути розрахована за рівняннями:

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

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

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

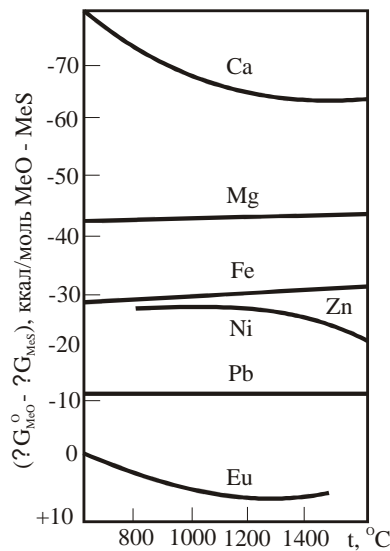
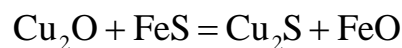


Рисунок 4.7 – Криві залежності різниці у середстві до кисню і сірки у металів від температури

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 частина міді буде сконцентрована у вигляді сульфїду в штейні, а залізо, вірніше його закис, перейде в шлак.

Детальні розрахунки підтверджують зроблений вище висновок про розподіл оксидів міді при плавці недогарка на штейн. Так при 1200 °C реакція

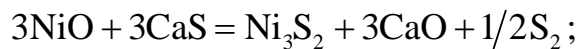


характеризується зміною енергії Гіббсу, яке рівно

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

Цій зміні енергії Гіббсу відповідає $K = 1 \cdot 10^{4,1}$. Приймаючи, що $[\text{FeO}]$ у шлаку змінюється від 0,2 до 0,4, а $(\text{Cu}_2\text{S}):[\text{FeS}]$ від 0,137 до 2,23, розрахунками можна довести, що концентрація закиси міді, що не прореагувала, в умовах промислової плавки і, отже, її хімічні втрати складають мізерно малу величину порядку $4,25 \cdot 10^{-4} \%$ (моль).

Якщо для окиснених нікелевих руд у якості сульфідизатора використовувати FeS або CaS , то нікель у процесі плавки, згідно з діаграмою на рис. 4.7, буде поводитися аналогічно оксидам міді, тобто при достатній кількості сульфідизатора він буде переходити в штейнову фазу. Дійсно реакції сульфідизації оксиду нікелю сульфідами заліза і кальцію

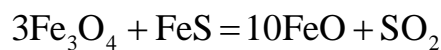


характеризуються високими негативними значеннями змін енергій Гіббсу, які відповідно рівні -70 і -202 кДж/моль. Цим змінам відповідають великі значення констант рівноваги ($1 \cdot 10^{2,3}$ і $1 \cdot 10^{6,4}$), які вказують на те, що нікель, також як і мідь, буде при плавці концентруватися в штейні.

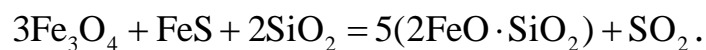
Добування коштовних компонентів у штейн, як показує практика роботи сучасних заводів, залежить не тільки від повноти протіканні розглянутих вище реакцій, але в значній мірі і від поведінки оксидів заліза в процесі плавки. При плавці матеріалів з підвищеним вмістом заліза особливу увагу слід приділяти магнетиту. Магнетит 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 ефектив-

ність їх ліквідаційного розділення і, отже, приводить до росту механічних втрат коштовних 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 випливає, 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 % SiO₂. 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 ₂ S	1130	Cu ₂ S-Ni ₃ S ₂	995
Fes	1190	Cu ₂ S-PbS	550
Zns	1900	Cu ₂ S-Ni ₃ S ₂	728
Pbs	1100	FeS-ZnS	1080
Ni ₃ S 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 плавці 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.

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 °С і заливають гарячим конвертерним шлаком, що виходить при продувці штейну без флюсів. Цей шлак витримують якийсь час у розплавленому 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.

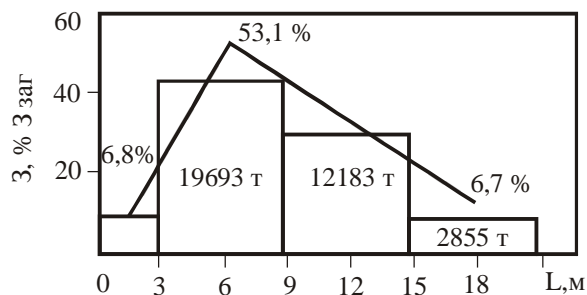
Для завантаження шихти у склепінні відбивної печі уздовж бічних стін роблять 20...23 отвори діаметром 300 мм із кожної сторони печі, у які вставляють завантажувальні рукава, що служать для подачі в піч шихти. Для подачі і розподілу шихти по довжині робочого простору печі використовують вібро- і скребкові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

лива 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 враховувати 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).



З – завантаження; $Z_{\text{заг}}$ – загальне завантаження; L – відстань від форсунки
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. Тому 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 проду-

ктивністю 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.

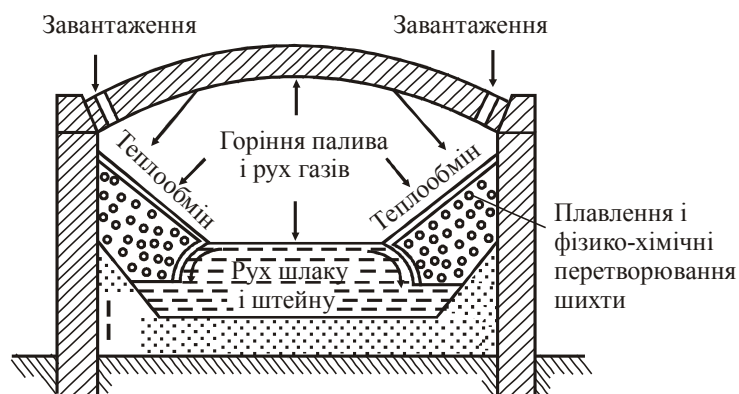


Рисунок 4.9 – Загальна схема плавки у відбивної печі

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.

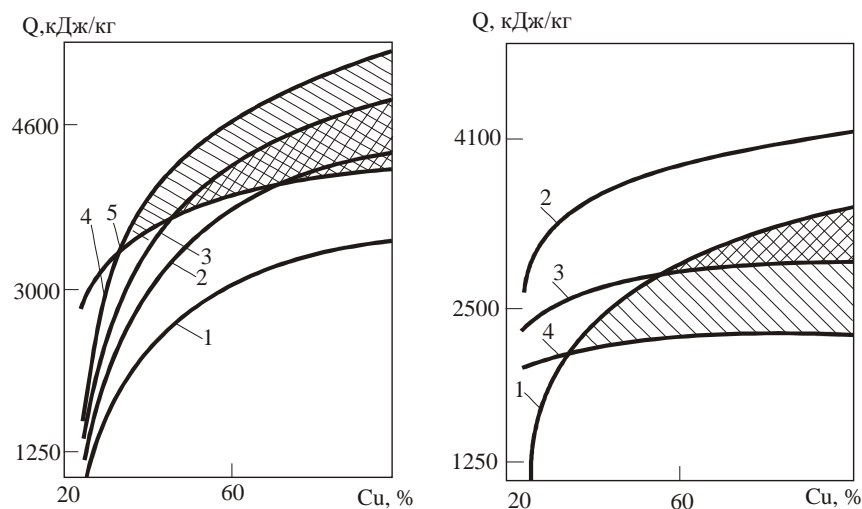
Десульфурація при плавці залежно від мінералогічного складу змінюється в межах від 15 до 50 %. Максимальна десульфурація має місце при плавці необпалених сульфідних матеріалів з високим вмістом у них вищих сульфідів піриту і халькопірита. У більшості випадків десульфурація складає 20...30 %.

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 % SiO₂ 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. 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).



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

Области 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 плавок 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 десульфурою, 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 проти-лежного 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 втриє 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 концентрат 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 °C 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 розплавлення 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 % Cu. Шлаки з 1,5...1,7 % Cu надходять в електропеч, у якій і збіднюються. В деяких випадках їх переробляють методами флотації. При

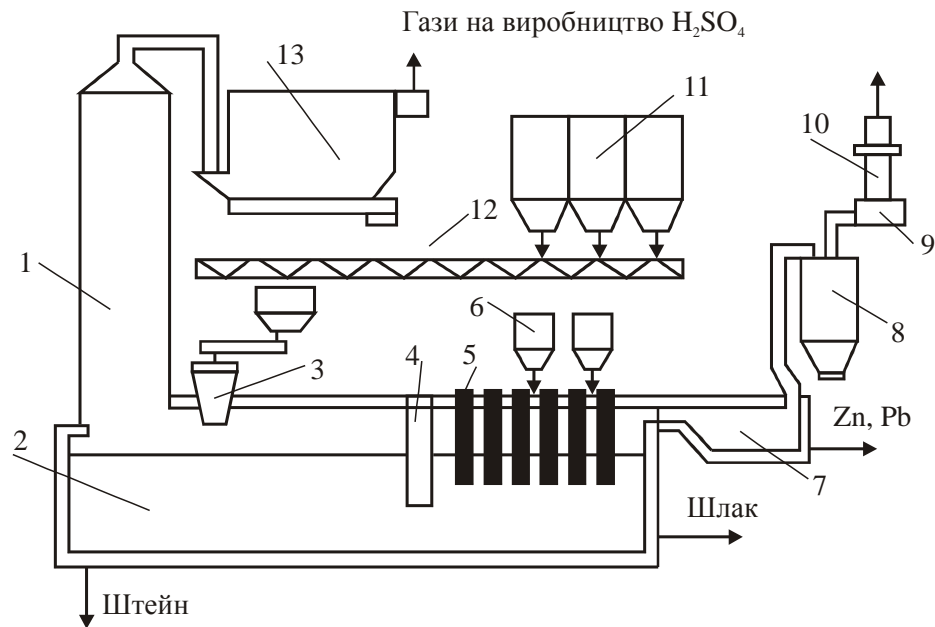
цьому одержують багатий мідний і залізний концентрати. Добування міді зі шлаків досягає 85 %.

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) плавки 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 випалу - плавки, але й для компенсації значної частки енерговитрат на відновні процеси. Апаратурна схема кивцетного комплексу представлена на рис. 4.11.



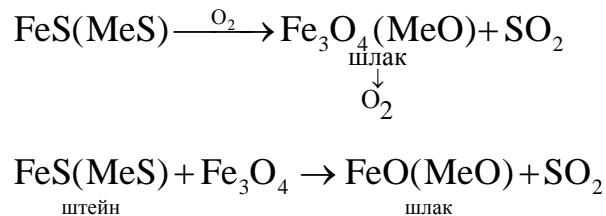
1 – газохід; 2 – відстійна частина; 3 – циклон; 4 – кесонірована стінка; 5 – електроди; 6 – бункер для вуглецевого відновника; 7 – конденсатора; 8 – циклон; 9 – електрофільтри; 10 – труба; 11 – бункер для зберігання концентратів і флюсів; 12 – шнековий живильник; 13 – пристрій для очищення газів від 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 сульфідів міді та заліза - у рідку фазу. Сульфід цинку ($t_{пл}=1800\text{ }^{\circ}\text{C}$) 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:



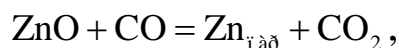
У випадку плавки концентратів з підвищеним вмістом у них цинку (>15 %) для забезпечення заданого ступеня десульфурзації процес необхідно проводити зі значним надлишком кисню в порівнянні з теоретично необхідною його кількістю, що приводить до появи в силікатній частині розплаву великих скупчень магнетиту. 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 десульфурзації і, отже, заданий склад штейнів, що утворюються.

Отриманий при циклонній плавці силікатний-сульфідно-силікатний розплав стікає в розділову камеру, де поряд з розшаруванням 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

$$\Delta G_T^0 = -27,67T + 43620$$

величина негативна 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. Установа 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 перероб-

ки 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 шоківих дробарках. Відсіяну усереднену руду перед шахтною 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 прямо-точним рухом матеріалу і топкових газів. Температуру топкових газів, що надходять у сушарку, підтримують у межах 700...800 °С, і вони в сушарці прохолоджуються до 120...180 °С. 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 сирої 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.

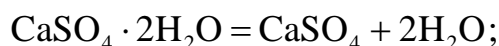
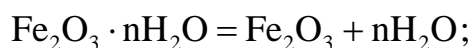
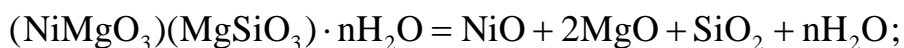
Для згрудкування дрібних фракцій вихідної руди в ряді випадків використовують агломерацію. Необхідне для цього процесу тепло одержують від горіння коксу, що вводиться в шихту. Агло-

мерацию 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:

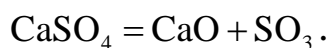
1) зневоднювання. У шихті вода перебуває у вільному виді і хімічно пов'язана з мінералами. Гігроскопічна (вільна) волога віддається із шихти при її нагріванні до 120...150 °С. Хімічно зв'язана вода віддається при нагріванні шихти до 500...700 °С, тому що процес виділення вологи супроводжується руйнуванням кристалічних решіток мінералів:



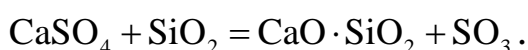
2) горіння палива. Уся теплова робота шахтної печі здійснюється за рахунок згоряння палива (коксу). Кокс при плавці окиснених руд є не тільки джерелом тепла, але й відновником у ряді реакцій. Теоретична температура горіння коксу досягає 2260 °С. Однак у дійсності температура завжди менше теоретичної 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.

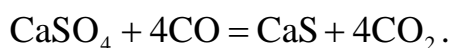
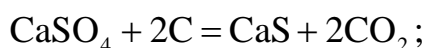
Сульфат кальцію помітно дисоціює при температурах вище 1200 °C за реакцією



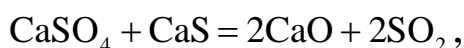
Ця реакція прискорюється, якщо в шихті присутня вільний кількість кремнезему, тому що останній зв'язує кальцій і виводить його із зони реакції:



При температурах вище 700 °C у присутності закису вуглецю або вуглецю можливі реакції відновлення гіпсу до сульфідів:



При цьому деяка частина сульфідів в процесі плавки взаємодіє із сульфатом

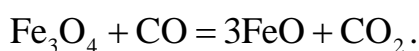
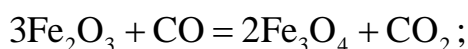


що супроводжується втратою деякої частини сірки.

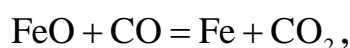
Пірит при температурах вище 590 °C розкладає за реакцією



4) відновлення і сульфідуювання з'єднань заліза і нікелю. В умовах шахтної плавки вищі оксиди заліза досить легко відновлюються до закису:

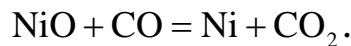


Закис частково відновлюється до заліза:



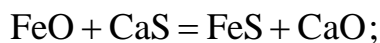
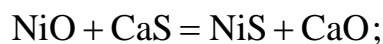
яке легко сульфідуюється сірчистим газом або елементарною сіркою.

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 гази.

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 фазв («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, трьох- 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 %.

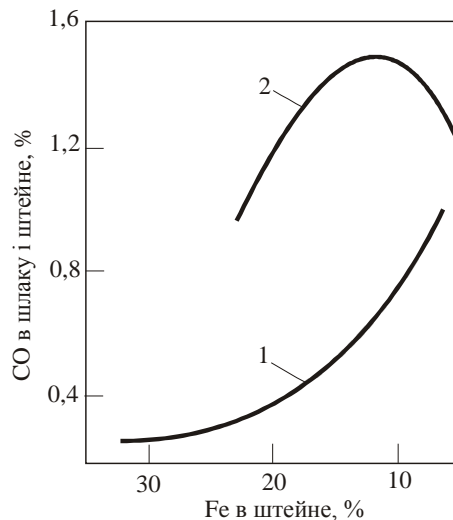
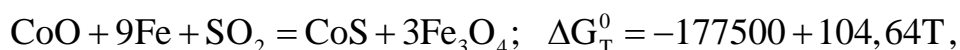


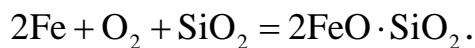
Рисунок 4.12 – Залежність змісту Co у шлаках (1) і у штейні (2) від вмісту в них оксидів заліза

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

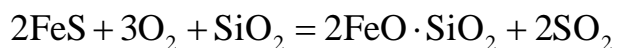


у міру підвищення температури зрушується вліво.

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 сульфїду заліза за реакцією

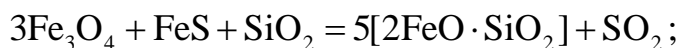


виділяється ~6,0 МДж на 1 кг. Кількість тепла, яка виділяється в процесі окиснення нікелевих штейнів більше, чим необхідно для процесу конвертування. Наприклад, при окисненні штейнів, що містять 15 % Ni, за рахунок повітряного дуття в зоні реакції можна одержати температуру розплаву, рівну 1670 °С, що 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 контактї 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:



$$\Delta G_T^0 = 60875 - 45,75T \quad \text{ї} \quad \text{д} \quad T < 1250 \text{ } ^\circ\text{C};$$

$$\Delta G_T^0 = 149375 - 105,75T \quad \text{ї} \quad \text{д} \quad T < 1205 \text{ } ^\circ\text{C}$$

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 коштовних 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 коштовних 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 %.