

Міністерство освіти і науки України
Запорізька державна інженерна академія



І.О. Строїтелєв
І.Є. Лукошніков
І.Ф. Червоний

МЕТАЛУРГІЯ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ

Методичний посібник

*спеціальності 7.090402 «Металургія кольорових металів»
денного та заочного відділень*

Запоріжжя
2008

Металургія кольорових металів. Методичний посібник з дисципліни Металургія кольорових металів спеціальності 7.090402 для студентів ЗДІА денного та заочного відділень / Укл.: І.О. Строїтельєв, І.Є. Лукошніков, І.Ф. Червоний. – Запоріжжя, ЗДІА, 2008. – 125 с.

У конспекті лекцій розглянуто основні етапи виробництва кольорової металургії, починаючи зі збагачення корисних копалин до отримання готової продукції металургійного циклу. Ретельно розглянуто пірометалургійні та гідрометалургійні сторони обробки сировинних матеріалів, процеси рафінування і отримання особливо чистих металів.

Укладачі:

І.О. Строїтельєв, докт. техн.. наук, професор, професор каф. МКМ;

І.Є. Лукошніков, канд.. техн.. наук, доцент, доцент каф. МКМ;

І.Ф. Червоний, докт. техн.. наук, професор, завідувач каф. МКМ

Відповідальний за випуск : **зав. кафедрою МКМ
професор Червоний І.Ф.**

З М І С Т

	Стор.
В С Т У П	4
1 ЗАРОДЖЕННЯ КОЛЬОРОВОЇ МЕТАЛУРГІЇ	6
2 РОЗВИТОК КОЛЬОРОВОЇ МЕТАЛУРГІЇ	17
3 ЗБАГАЧЕННЯ КОРИСНИХ КОПАЛИНИ	21
4 ПРОМЕТАЛЛУРГИЯ	41
5 ГІДРОМЕТАЛУРГИЯ	53
6 ЕЛЕКТРОЛІЗ	73
7 ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ	78
7.1 Технологічна схема виробництва титану	78
7.2 Технологічна схема виробництва міді	91
7.3 Технологи схема виробництва алюмінію	100

ВСТУП

З часів глибокої старовини, за тисячоліття до нашої ери, людям були відомі здобич руд, виплавка металів і виготовлення з них різних виробів. Стародавня металургія була абсолютно несхожою на сучасну по технічному рівню і масштабам. Цей процес розвивався одночасно із загальним підйомом продуктивних сил людського суспільства. У історії первісного суспільства виділяють періоди відповідно зміні матеріалів: мідного і бронзового (сплав міді і олова) в IV-II тисячоліттях до н.е. і залізного в кінці II - початку I тисячоліття до н.е.

Про розвиток в давнину кольоровій металургії на території України свідчать багато історичних документів і археологічні матеріали. Початок освоєння металургії міді відноситься до IV тисячоліття до н.е. На початку III тисячоліття до н.е. мідь з'являється на півдні Європи, в Північному Причорномор'ї і Приазов'ї, а в II - початку I тисячоліття до н.е. і на території Східної Європи. На початку мідь використовували в самородному вигляді, обробляючи її куванням. Пізніше було освоєне плавлення мідної руди. Згідно археологічним дослідженням, на територію Правобережної України мідь проникла з Передньої Азії через Балкани і Прикарпаття. Закавказзя була центром, звідки мідь йшла до Східної Європи. Мідь довгий час залишалася найважливішим матеріалом для виробництва різних предметів, вона широко застосовувалася для виготовлення знарядь праці впродовж всього II тисячоліття до н.е. Щоб дістатися до міденосних шарів, необхідно було розкрити шар в'язкого і дуже важкого глинистого «чохла», що надійно вкривав лінзи і жили мідних мінералів. У Середній і Східній Європі, зокрема на території України, бронзове століття (наступний за мідним) продовжувалося близько тисячі років, приблизно з XVII до VIII століття до н.е.

У мідному столітті область застосування металу була вельми обмеженою. Пояснюється це порівняльною рідкістю родовищ міді і трудностю доставки її, а також тим, що цей м'який метал був мало придатний для виготовлення гострих і міцних інструментів і зброї. Крім того, висока температура

плавлення мідь (1083 °C) і низька рідко текучість ускладнювали її виплавку і розливання виробів з неї. Збільшення міцності і легкоплавкості металу було досягнуто шляхом створення сплавів міді з оловом, а також свинцем, цинком, миш'яком і сурмою. У степових районах України виявлені залишки багатьох бронзоліварних майстерень із запасами сировини, формами, ливарень, і готовими виробами. Такі майстрові існували у Дніпровському Надпорожжі, Нижньому Подніпров'ї, Південному Побужжі і на інших територіях. Збільшення потреби в металі привело до розвитку гірської справи, рудним розробкам у відкритих кар'єрах і підземних шахтах. Залишки розробок бронзового століття на території України знайдені в районі Донбасу. Наприклад, поблизу хутора Калиновського виявлені кинуті кар'єри і шахти завглибшки до 30 м.

Увеличение потребности в металле привело к развитию горного дела, рудным разработкам в открытых карьерах и подземных шахтах. Остатки разработок бронзового века на территории Украины найдены в районе Донбасса. Например, вблизи хутора Калиновского обнаружены брошенные карьеры и шахты глубиной до 30 м. Продукция распространялась в виде слитков. Многие слитки найдены в Закарпатье и Донбассе. Для плавления медных сплавов использовались толстостенные глиняные тигли, источником тепла служили открытые костры. Расплавленный металл наливали глиняными ложками в специальные литейные матрицы (на территории Украины они изготавливались большей частью из талькового сланца) или во временные формы из глины, иногда изготовленные по восковой модели отливаемого предмета. Сырье для бронзолитейного производства доставляли из района Донбасса, а также из Прикарпатья и с Кавказа. На поселении возле с. Волошского (вблизи Днепропетровска) обнаружено около 70 матриц из талькового сланца для отливки кинжалов, наконечников стрел, топоров, серпов, ножей и т. д. Подобные мастерские найдены в устье Днепра около с. Кардашинки и выше по реке у с. Ново-Александровки на Херсонщине, недалеко от морского побережья у с. Коблева на Николаевщине, у с. Красные Окна на Поднестровье и в других местах.

1 ЗАРОДЖЕННЯ КОЛЬОРОВОЇ МЕТАЛУРГІЇ

Металургія (від греч. *metallurgeo* – здобуваю руду, обробляю метали, від *metallon* – копальня, метал і *ergon* – робота), в первинному, вузькому значенні – мистецтво витягання металів з руд; у сучасному значенні – область науки і техніки і галузь промисловості, що охоплюють процеси отримання металів з руд або ін. матеріалів, а також процеси, пов'язані із зміною хімічного складу, структури, а отже, і властивостей металевих сплавів. До металургії відносяться:

- попередня обробка здобутих з надр землі рудий
- отримання і рафінування металів і сплавів;
- додання ним певної форми і властивостей.

У сучасній техніці історично склалося розділення металургії на чорну і кольорову. Чорна металургія охоплює виробництво сплавів на основі заліза: чавуну, сталі, феросплавів (на долю чорних металів доводиться близько 95 % всій вироблюваній в світі металопродукції). Кольорова металургія включає виробництво більшості решти металів. У зв'язку з використанням атомної енергії розвивається виробництво радіоактивних металів. Металургійні процеси застосовуються також для виробництва напівпровідників і неметалів (кремній, германій, селен, телур, миш'як, фосфор, сіра і ін.); деякі з них отримують попутно з витяганням металів. В цілому сучасна металургія охоплює процеси отримання майже всіх елементів періодичної системи, за винятком галоїдів і газів. Виникнення металургії, як показують археологічні знахідки, відноситься до глибокої старовини (рис.1).

Виявлені в 50-60-х рр. 20 ст. в південно-західній частині Малої Азії сліди виплавки міді датуються 7-6 тис. до н.е. Приблизно в цей же час люди на познайомилися з самородними металами: золотом, сріблом, міддю, а потім і з метеоритним залізом. Спочатку металеві вироби виготовляли шляхом обробки металів в холодному стані.

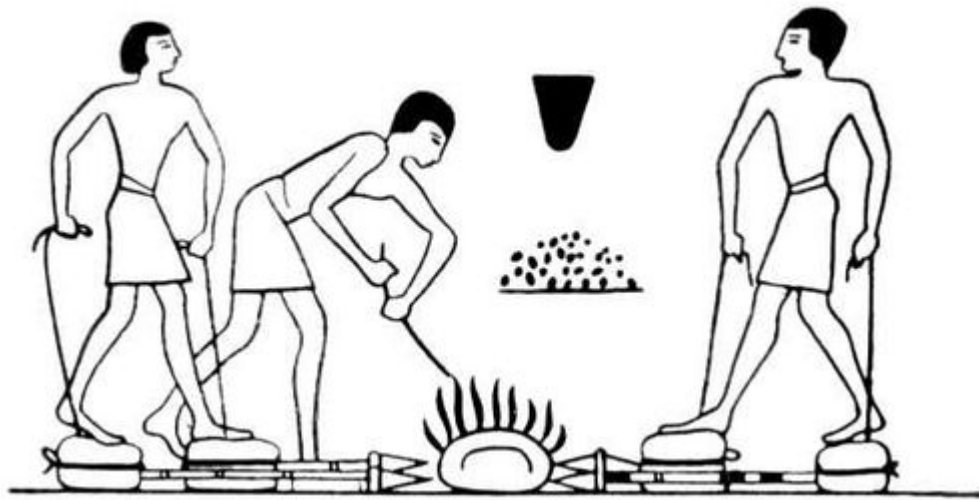


Рисунок 1 – Плавка металу в Давньому Єгипті (дуття подається хутром, зшитим з шкур тварин).

Мідь і залізо насилу піддавалися такій обробці і тому не могли знайти широкого застосування. Після винаходу гарячої ковальської обробки (кування) мідні вироби набули ширшого поширення (епоха енеоліту). Оволодіння мистецтвом виплавки міді з окислених мідних руд і додання їй потрібної форми литвом (5-4 тис. до н. е.) привело до швидкого зростання виробництва міді і до значного розширення її застосування. Проте обмежена кількість родовищ окислених мідних руд зумовила необхідність освоєння набагато складнішого процесу переробки сульфідних руд із застосуванням попереднього випалення руди і рафінування міді шляхом повторного плавлення. Виникнення цього процесу відноситься приблизно до середини 2-го тис. до н.е. (Близький Схід, Центральна Європа).

У 2-му тис. до н.е. почали широко застосовуватися вироби з бронзи (сплаву міді з оловом), які за якістю значного перевершували мідні. Бронзові знаряддя праці, зброя і ін. предмети відрізнялися більшою стійкістю проти корозії, пружністю, твердістю, гостротою леза. Крім того, бронза мала нижчу температуру плавлення, чим мідь, і краще заповнювала ливарну форму. З неї легко було відливати всілякі вироби. Витіснення міді бронзою означало пе-

рехід до бронзового століття. В кінці 3-го і в 2-му тис. до н.е. крупним центром металургії міді і бронзи був Кавказ.

Приблизно в середині 2-го тис. до н.е. людина починає оволодівати і мистецтвом отримання заліза з руд. Спочатку для цієї мети використовували вогнища, а потім спеціальні плавильні ями – сиродутні сурми (яма, футерована вогнетривкою глиною, або кам'яне вогнище). У сурму, викладену з каменя, завантажували легко відновлювальну руду і деревне вугілля. Дуття, необхідне для горіння вугілля, подавалося в сурму знизу (перший час природною тягою, а згодом за допомогою хутра). Гази (окисел вуглецю), що утворюються, відновлювали оксиди заліза. Відносно низька температура процесу і велика кількість залізного шлаку перешкоджали навуглецюванню металу і дозволяли отримувати залізо тільки з низьким змістом вуглецю. Процес був малопродуктивним і забезпечував витягання з руди лише близько половини заліза, що міститься в ній. Металургія заліза розвивалася дуже поволі, не дивлячись на те, що залізняк набагато поширеніший, ніж мідні, а температура їх відновлення нижча. Причина першочергового розвитку металургії міді полягає в тому, що сиродутне залізо за якістю значного поступалося міддю. Це пояснюється перш за все тим, що при досяжних у той час температурах процесу мідь виходила в розплавленому стані, а залізо – у вигляді тістоподібної маси з численними включеннями шлаку і незгорілого деревного вугілля. У зв'язку з низьким змістом вуглецю сиродутне залізо було м'яким – виготовлені з нього зброя і знаряддя праці швидко затуплялись, гнулися, не піддавалися гарту; вони поступалися за якістю бронзовим. Для переходу до ширшого виробництва і застосування заліза необхідно було удосконалити примітивний сиродутний процес, а головне – оволодіти процесами навуглецювання заліза і його подальшого гарту, т.б. отримання стали. Ці удосконалення забезпечили залозу в 1-му тис. до н.е. очолюючи положення серед матеріалів, використовуваних людиною. До початку н.е. металургія заліза була майже повсюдно поширена в Європі і Азії.

На протязі майже 3 тисячоліть металургія заліза не зазнала принципових змін. Поступово процес удосконалювався: збільшувалися розміри сиродутних сурм, поліпшувалася їх форма, підвищувалася потужність дуття; в результаті сурми перетворилися на невеликі печі для виробництва сиродутного заліза – домниці (рис.1.2).

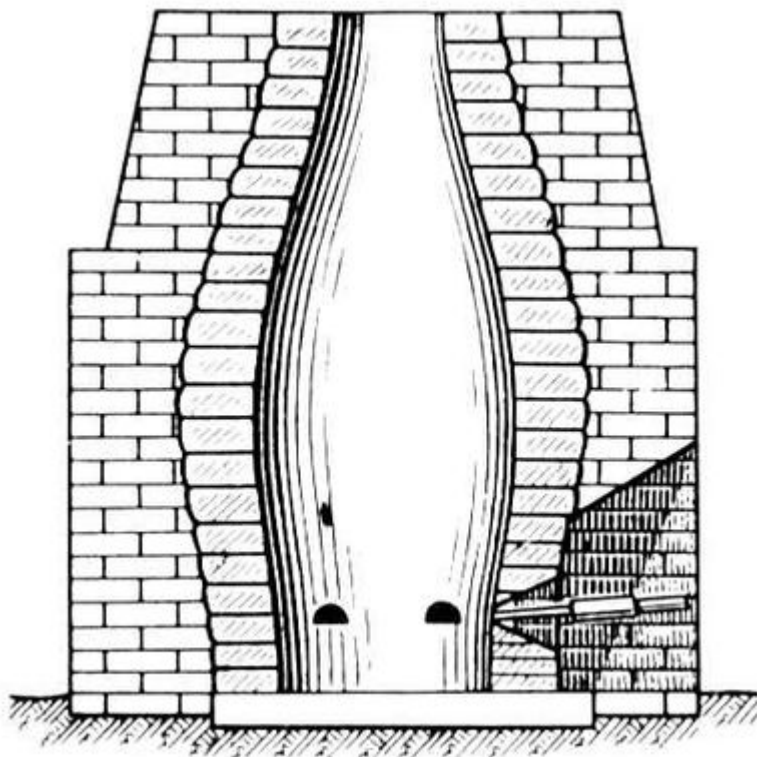


Рисунок 1.2 – Домниця (штюкофен) в Германії 15-16 вв.

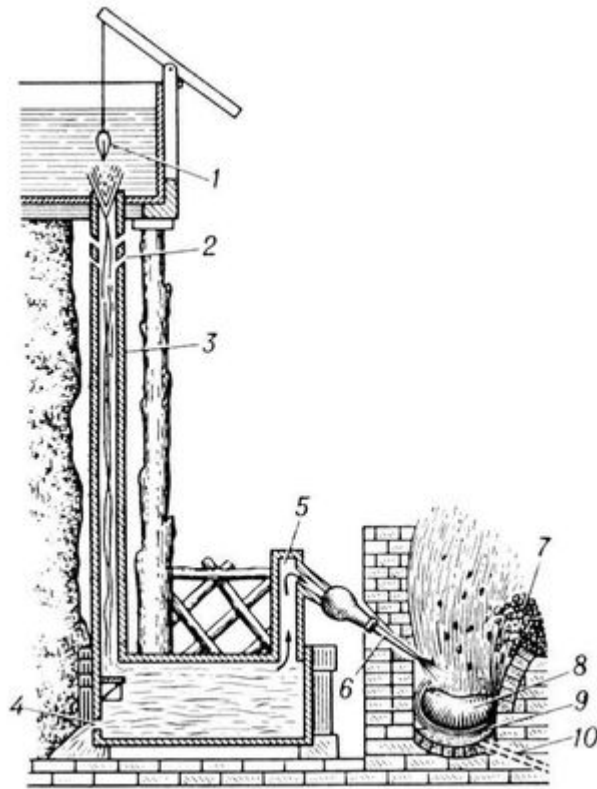
Подальше збільшення розмірів домниці привело в середині 14 ст. до появи невеликих доменних печей. Збільшення висоти цих печей і інтенсивніша подача дуття сприяли підвищенню температури і значно сильнішому розвитку процесів відновлення і науглецюванню металу. Замість тістоподібної маси сиродутного заліза в доменних печах отримували вже високо вуглецевий залізний розплав з домішками кремнію і марганцю – чавун. Зростанню виробництва чавуну сприяв винахід в 14 ст. способу переділу його в ковке залізо – так званого кричного переділу. Переплавляючи чавун в кричному

сурмі, його рафінували від домішок шляхом окислення їх киснем дуття і спеціально завантажуваному в сурму залізного шлаку. Кричний процес поступово витіснив колишні малопродуктивні способи отримання стали на основі сиродутного заліза, не дивлячись на досягнуте з їх допомогою надзвичайно висока якість металу. Таким чином, виник двох стадійний спосіб отримання заліза, що зберіг своє значення і що є основою сучасних схем виробництва стали. Наступним етапом розвитку металургії стали в Європі була поява в Англії в 1740 р. плавки (задовго до того відомою на Сході) тигля і в останній чверті 18 ст. пудлінгування. (Пудлінгування (англ. *puddling*, від *puddle* – перемішувати), металургійний процес переділу чавуну в м'яке мало вуглецеве залізо, що виходить в тістоподібному перебуванні на череню полум'яної відбивної (пудлінгової) печі. Пудлінгування, що прийшло на зміну кричному переділу, характеризувалося вищою продуктивністю і, крім того, дозволяло замінити дороге і дефіцитне деревне вугілля кам'яним вугіллям або іншими видами палива.)

Процес тигля був першим способом виробництва литої сталі. Її виплавляли в тиглях з вогнетривкої глини, які встановлювалися в спеціальній печі. У пудлінгованому процесі, як і в кричному, отримували так зване зварювальне залізо. Для цього чавун рафінували від вуглецю і ін. домішок на череню відбивної печі.

Не дивлячись на велике значення для розвитку техніки свого часу, процеси тигля і пудлінгів не могли задовольнити потреби в сталі. Металургія чавуну розвивалася випереджаючими темпами. Цьому сприяло впровадження водяних повітродувних труб (рис.1.3), хутра з приводом від водяного колеса (з 15 ст.), парових повітродувних машин (1782 р.).

В кінці 18 ст. в доменному виробництві почали широко використовувати кам'яновугільний кокс (1735 р.); до 19 ст. відноситься початок застосування нагрітого дуття і ретельної підготовки руди до доменної плавки.



1 – клапан; 2 – отвори для повітря; 3 – труба; 4 – злив води; 5 – дуття; 6 – фурма; 7 – руда і деревне вугілля; 8 – криця; 9 – шлак; 10 – випуск шлаку

Рисунок 1.3 – Каталонська сурма з водяною повітродувною трубою

Відставання сталеплавильного виробництва виявлялося в тому, що кількість чавуну, що виплавляється, довгий час (до початку 20 ст.) перевищувала кількість вироблюваної сталі. Головна роль в переломі, що наступив, зіграло винахід трьох нових процесів виробництва литої сталі: у 1856 р. – бєсемєрівського процесу, в 1864 р. – мартєнівського і в 1878 р. – томасівського процесу. Розповсюдження цих процесів (в першу чергу мартєнівського, якому властиве використання великої кількості металєвого лому) привело до того, що до середини 20 ст. випуск чавуну складав вже тільки 70 % від виплавки сталі.

Окрім заліза, на стародавньому світі здобували і застосовували золото, срібло, мідь, олово, свинець, ртуть. Багато ін. метали (в т.ч. невідомі стародавнім) використовувалися в сплавах, мінералах або з'єднаннях. Золото у вигляді піску і самородків здобували в доісторичні часи з розсипів шляхом

промивки. Для отримання виробів золотий пісок піддавали гарячому куванню (ковальській зварні) або переплавляли в тиглях. При цьому зазвичай отримували сплави золота з сріблом і ін. елементами, що обумовлювало різноманітні варіації кольору, а також ливарних і механічних властивостей металу. Рафінування золота і відділення його від срібла почалося в 2-й половині 2-го тис. до н. е., але до 6 ст. до н.е. розповсюджувалося досить поволі. Видалення домішок (разом зі свинцем, що додається для поліпшення процесу) проводили шляхом окислення їх повітрям. Відділення срібла здійснювали шляхом хлорування сплаву при нагріві у присутності куховарської солі, з подальшим відгоном летючих хлоридів або їх розчиненням. Інший спосіб відділення срібла полягав в перекладі його в сульфіді при нагріванні сплаву з сірчистими матеріалами і деревним вугіллям. Застосування азотної кислоти для відділення срібла від золота відноситься вже до 13-14 ст. Процес амальгамування також був відомий на стародавньому світі, але упевненості в тому, що він застосовувався для витягання золота з руд і пісків, немає. Після відкриття російським ученим П.Р. Багратіоном в 1843 р. основ ціанування золотих руд і особливо після робіт англійських металургів Дж. С. Макартура і братів Р. і У. Форрестов (1887-1888 рр.) цей процес зайняв провідне місце в металургії золота; іноді він використовується в з'єднанні з амальгамуванням. Успішно застосовується для витягання золота збагачення флотації і гравітаційного.

Срібло в давнину отримували головним чином попутно зі свинцем з галеніту. Початок їх сумісної виплавки можна віднести до 3-го тис. до н.е. (Мала Азія); широкого поширення процес набув тільки через 1500-2000 років. Можна вважати, що технологічна схема включала випалення руди, сурмову плавку, розділову плавку (лікваційне рафінування, зейгерування) і купеляцію. У 2-й половині 20 ст. свинець отримують переважно з поліметалевих рудий в результаті збагачення флотації, агломеруючого випалення, відновної плавки в шахтних печах і рафінування продукту цієї плавки – чорно-

вого свинцю (веркблею). При рафінуванні витягується також срібло (і золото, якщо воно є).

Масове виробництво міді почалося після винаходу В.А. Семенниковим у 1866 р. конвертацій штейну. Велику роль в розвитку конвертерної переробки штейну зіграло запропоноване в 1880 р. продування розплаву збоку (а не знизу, як в бесемерівському способі отримання стали з чавуну). При бічному продуванні повітря поступає безпосередньо в розплав, що рафінується, минувши мідь, що легко твердіє, яка збирається на дні конвертера. Величезне значення для масового виробництва міді мало винайдене на рубежі 20 ст. збагачення флотації, що дозволило успішно переробляти руди із змістом міді менше 1 %. Бідні окислені руди (менше 0,7 % Cu), що не флотують, обробляють гідрометалургійним способом (шляхом вилуговування). Сульфідні руди можна вилуговувати в самому родовищі (без здобичі руди), використовуючи спосіб інтенсифікації вилуговування із застосуванням.

Олово в давнину виплавляли в простих шахтних печах, а потім очищали від сторонніх домішок за допомогою ліквацийних і окислювальних процесів. Корінні олов'яні руди перед плавкою піддавали дробленню і простому збагаченню; з розсипів руду здобували промивкою. У сучасній металургії у зв'язку з необхідністю використання бідних олов'яних руд із значним змістом домішок (сіра, миш'як, сурма, вісмут, срібло і ін.) олово отримують по складних схемах комплексної переробки рудий, які включають збагачення, випалення, вилуговування домішок з рудних концентратів, магнітну сепарацію їх, відновну плавку у відбивних, шахтних або електричних (кращий спосіб) печах з отриманням чорного олова і рафінування його головним чином пірометалургійним (іноді електролітичним) методом.

Перші способи виробництва ртуті зводилися до випалення руди в купах; ртуть конденсувалася при цьому на холодних предметах. Пізніше з'явилася керамічного реторта. Методи отримання ртуть, описана німецьким ученим Г. Агріколою (16 ст.), зводиться до випалення руди в керамічних судинах з різними конденсаторами. Залізні реторти з'явилися в 17 ст. (1641 р.).

Потім у міру зростання попиту на ртуть отримали застосування продуктивніших шахтні печі (періодичного, а пізніше і безперервної дії), відбивні печі (з 1842 р.), трубчасті печі (з початку 20 ст.), що обертаються, які служать основним агрегатом для переробки ртутних руд. Перспективний спосіб отримання ртуті – переробка руди в печах киплячого шару .

Сучасна металургія, як сукупність основних технологічних операцій виробництва металів і сплавів включає:

- 1) підготовку рудий до витягання металів (в т.ч. збагачення);
- 2) процеси витягання і рафінування металів: пірометалургійні, гідрометалургійні, електролітичні;
- 3) процеси отримання виробів з металевих порошків шляхом спікання;
- 4) кристалофізичні методи рафінування металів і сплавів;
- 5) процеси розливання металів і сплавів (з отриманням злитків або відливань);
- 6) обробку металів тиском;
- 7) термічну, термомеханічну, хіміко-термічну і ін. види обробки металів для додання ним відповідних властивостей;
- 8) процеси нанесення захисних покриттів.

З металургією тісно пов'язані коксохімічна промисловість, виробництво вогнетривів і ряд ін. галузей промисловості.

Підготовка руди до витягання металів починається з дроблення, подрібнення, грохочення і класифікації. Наступна стадія обробки – збагачення. В процесі збагачення або після нього матеріали піддають зазвичай випаленню або сушці. Вельми перспективне випалення в киплячому шарі. Найбільше застосування в збагачувальній техніці мають, гравітаційних, магнітних і електричних методи флотацій. Процесами флотацій переробляють більше 90 % всіх збагачуваних руд кольорових і рідкісних металів. З гравітаційних процесів поширені збагачення у важких середовищах, відсадження, концентрація на столах і ін. методи.

Велике значення збагачувальних процесів в сучасній металургії обумовлено прагненням до підвищення ефективності металургійного виробництва, а також тим, що у міру зростання виплавки металів доводиться використовувати все більш бідні руди. Безпосередня металургійна переробка таких руд (без збагачення), як правило, неекономічна, а в деяких випадках навіть неможлива. Завершальними операціями підготовки руд є зазвичай їх усереднювання, змішання, а також окускування за допомогою агломерації, обливання (окомкування) або брикетування. Необхідність окускування обумовлена тим, що в процесі збагачення руди піддаються подрібненню, а застосування в плаві дрібно подрібнених матеріалів в деяких металургійних виробництвах небажано або неприпустимо.

Пірометалургійні (високотемпературні) методи витягання і рафінування металів вельми багатообразні. Вони здійснюються в шахтних, відбивних або електричних печах, конвертерах і ін. агрегатах. У пірометалургійних процесах відбувається концентрація металів і домішок, що видаляються, в різних фазах системи, що утворюється при нагріві або розплавленні матеріалів, що переробляються. Такими фазами можуть служити газ, рідкі метали, шлак, штейн і тверді речовини. Після розділення одна або декілька з цих фаз прямують на подальшу переробку. Для здійснення необхідних операцій в пірометалургії застосовують окислювальні, відновні і ін. процеси. З метою інтенсифікації окислення успішно використовують газоподібний кисень, а також хлор і селітру. Як відновники застосовують вуглець, окисел вуглецю, водень або деякі метали. Прикладами відновних процесів можуть служити доменна плавка, виплавка вторинної міді, олова і свинцю в шахтних печах, отримання феросплавів і титанового шлаку в рудо відновлювальних електропечах. Магнійтермічні відновленням отримують, наприклад, титан. Окислювальне рафінування є необхідним елементом в мартенівському і конвертерному виробництві сталі, при отриманні анодної міді, а також свинцю.

Вельми широко використовуються методи витягання і рафінування металів, засновані на утворенні сульфідів, хлоридів, йодидів, карбонілів. Ве-

лике значення мають процеси, що базуються на явищах випаровування і конденсації (дистиляція, ректифікація, вакуумна сепарація, сублімація). Отримали розвиток по запічні методи рафінування стали, а також вакуумна плавка і плавка в аргоні, що знаходять застосування при виробництві хімічно активних металів (титану, цирконію, молібдену і ін.) і сталі.

Гідрометалургійні методи витягання і рафінування металів, що не вимагають високих температур, базуються на використанні водних розчинів. Щоб перевести метали в розчин, застосовують вилуговування за допомогою водних розчинів кислот, підстав або солей. Для виділення елементів з розчину використовують цементацію, кристалізацію, адсорбцію, осадження або гідроліз. Широкого поширення набули сорбція металів іонообмінними речовинами (в основному синтетичними смолами) і екстракція (за допомогою органічних рідин). Сучасні сорбційні і процеси екстракції характеризуються високою ефективністю. Вони дозволяють витягувати метали не тільки з розчинів, але і з пульпи, минувши операції відстоювання, промивки і фільтрації. З ін. гідрометалургійних процесів слід зазначити автоклавну переробку матеріалів при підвищених температурах і тиску, а також очищення розчинів від домішок в киплячому шарі. У деяких виробництвах застосовують витягання металів (наприклад, золото) з руд за допомогою ртуті – амальгамування.

Велике значення в металургії має отримання або рафінування кольорових металів електролітичним осадженням як з водних розчинів (мідь, нікель, кобальт, цинк), так і з розплавів (алюміній, магній). Алюміній, наприклад, отримують електролізом кріолітглиноземного розплаву. Знаходить застосування також виробництво виробів з металевих порошків, або порошкова металургія. У ряді випадків цей процес забезпечує вища якість виробів і кращі техніко-економічні показники виробництва, чим традиційні способи. Для отримання особливо чистих металів і напівпровідників застосовуються кристалофізичні методи рафінування (зонна плавка, витягування монокристалів з розплаву), засновані на відмінності складів твердої і рідкої фаз при кристалізації металу з розплаву.

2 РОЗВИТОК КОЛЬОРОВОЇ МЕТАЛУРГІЇ

Кольорова металургія – галузь промисловості, що включає здобич і збагачення рудий, виробництво і обробку кольорових металів і їх сплавів. Попутною продукцією кольорової металургії є хімічні сполуки, мінеральні добрива, будматеріали і так далі. Виробничий комплекс галузі складається з гірничодобувних підприємств, збагачувальних фабрик, металургійних і металообробних заводів.

В середині 19 ст. Росія займала 1-е місце в світі по здобичі золота і платини, а по виробництву ртуті 3-4-е місце в світі. У 1913 р. випуск кольорових металів склав (тис. т): мідь – 17, цинку – 2,9, свинцю – 1,5; у незначній кількості проводилося також кольорове литво і прокат. У 1916-1917 рр. почався випуск вольфрамових концентратів. Переважна більшість родовищ кольорових металів знаходилися в руках іноземних концесіонерів, які по-хижацьки їх експлуатували; іноземному капіталу належала також велика частина підприємств кольорової металургії. Під час 1-ої світової війни 1914-1918 рр. і Громадянської війни 1918-1920 рр. підприємства кольорової металургії було повністю зруйновано. Тільки у 1922 р. відновлений Калатінський мідеплавильний (нині Кировградський) комбінат дав першу мідь. До 1928 р. були відновлені і частково реконструйовані мідні і свинцево-цинкові копальні і заводи, золоті копальні. У роки передвоєнних п'ятирічок (1929-1940 рр.) на нових підприємствах було організовано промислове виробництво алюмінію, нікелю, магнію, вольфрамових і молібденових концентратів, твердих сплавів і електродної продукції. Під час Великої Вітчизняної війни 1941-1945 рр. кольорова металургія країни, не дивлячись на перебазування багатьох підприємств в райони Уралу і Сибіру, забезпечувала потреби військової промисловості в кольорових металах і сплавах. Особливе значення в ці роки отримало виробництво алюмінію, легуючих і вторинних металів, твердих сплавів.

У післявоєнний період створені титанова і напівпровідникова промисловості, розвивалася мідна, нікель-кобальтова, свинцево-цинкова, алюмініє-

ва, олов'яна, вольфрамо-молибденова, золото-платинова, діамантова, магнієва, ртутно-сур'ямна, рідкометалеві і оброблювальні підгалузі і вторинна металургія. Разом з розширенням старих промислових центрів кольорової металургії на Уралі і в Закавказзі були створені нові індустріальні комплекси в Сибіру, на Далекому Сході, на північному Заході країни, в Казахстані, Вірменії, Киргизії, Узбекистані, Таджикистані, Азербайджані, на Україні і в Грузії. Значно розширилася номенклатура продукції рідкометалевій промисловості. На основі комплексного використання рудної сировини було освоєно виробництво рідкісних металів і елементів особливої чистоти: кадмію, індію, селену, телуру, вісмуту, ренію, германію, галію і багатьох ін. У 70-х рр. в готову продукцію і напівфабрикати витягується 74 елементи таблиці Д.І. Менделєєва.

На відміну від інших корисних копалини вміст кольорових і рідкісних металів в рудах украй низько. Для отримання 1 т кольорового металу здобувається і переробляється від сотень до десятків тисяч тонн сировини. Більше 65 % руд здобувається найбільш економічним відкритим способом, що забезпечує комплексне витягання металів з надр.

У рудній сировині разом з «основними» елементами – алюмінієм, міддю, свинцем, цинком, нікелем, оловом, вольфрамом, молібденом – містяться попутні – золото, срібло, платинові метали, кобальт, миш'як, реній, індій, рубідій, галій, селен, телур, кадмій, скандій, талій, германій, сіра, барій і ін., цінність яких іноді перевершує цінність «основних» металів.

Збільшення потреби в металі привело до розвитку гірської справи, рудних розробок у відкритих кар'єрах і підземних шахтах. Залишки розробок бронзового століття на території України знайдені в районі Донбасу. Наприклад, поблизу хут. Каліновського виявлені кинуті кар'єри і шахти завглибшки до 30 м. Виплавляли мідь і виготовляли мідні сплави поблизу місць здобичі руди. Продукція розповсюджувалася у вигляді злитків. Багато злитків знайдено в Закарпатті і Донбасі. Для плавлення мідних сплавів використовувалися товстостінні глиняні тиглі, джерелом тепла служили відкриті вогни-

ща. Розплавлений метал наливали глиняними ложками в спеціальні ливарні матриці (на території України вони виготовлялися переважно із сланцю тальку) або в тимчасові форми з глини, іноді виготовлені по восковій моделі відливного предмету.

У епоху пізнього бронзового століття Нижнє Подніпров'я, унаслідок сприятливих географічних умов, стало одним з найважливіших центрів обробки металу в Східній Європі. Сировину для бронзоливарного виробництва доставляли з району Донбасу, а також з Прикарпаття і з Кавказу. На поселенні біля с. Волошського (поблизу Дніпропетровська) виявлене близько 70 матриць із сланцю тальку для відливання кинджалів, наконечників стріл, сокир, серпів, ножів і так далі. Подібні майстерні знайдені в гирлі Дніпра біля с. Кардашинки і вище по річці у с. Ново-Александровці на Херсоні, недалеко від морського побережжя у с. Кобльова на Миколаєві, у с. Червоні Вікна на Подністров'ї і в інших місцях.

Бронзоливарна справа на території донецько-приазовських племен не отримала такого розвитку, як на Нижньому Подніпров'ї – знахідки ливарних форм зустрічалися тут вельми рідко.

З археологічних джерел відомо, що одним з найважливіших районів бронзоливарного виробництва в епоху пізньої бронзи була територія сучасної Запорізької області. Певний інтерес представляє знахідка ливарної матриці поблизу поселення епохи бронзи біля с. Стара Ігреня під Дніпропетровськом, Цюрупінське, Кардашинка (біля Херсона) і Завадівки (біля Каховки) - X-VIII ст. до н.е. Знайдені кинджали, які виготовлялися в багато бронзоливарних майстерень Нижнього Підпорожжя.

У зв'язку із зростанням населення, а також розвитком землеробства і скотарства впродовж бронзового століття на півдні Східної Європи значно зросли потреби в металі. Поклади мідної руди тут були нечисленні і мізерні, а привізний метал обходився дорого. Це створювало труднощі в розвитку кольорової металургії в Скіфії. Проте не дивлячись на те, що сировину привозили, скіфські металурги виготовляли велику кількість речей оригінальних

місцевих типів (наконечники стріл, шоломи, бляшки для панцирів, частини кінської зброї, шпильки, браслети, сережки, казани і т. п.).

Раціональне і комплексне використання природних ресурсів забезпечується витяганням з них всіх цінних компонентів при збагаченні і металургійній переробці концентратів. Більшість рідкісних і дорогоцінних металів і майже 1/4 вироблюваної в країні сірчаної кислоти виходять в результаті комплексної переробки сировини в кольоровій металургії. Тільки на заводах свинцево-цинкової промисловості разом зі свинцем і цинком витягується 18 цінних компонентів і на їх основі проводиться більше 40 видів попутної продукції.

На збагачувальних фабриках більше 90 % всіх руд збагачуються методом флотації із застосуванням ефективних флотореагентів. Розширюються масштаби збагачення рудий у важких суспензіях і іншими гравітаційними способами, а також із застосуванням радіометричних методів збагачення. На металургійних заводах комплексне використання сировини здійснюється шляхом застосування нової технології процесів автогенної плавки сульфідних концентратів, електротермії, електролізу металів, гідрометалургійної технології на основі процесів сорбції і екстракції. Збільшення випуску кольорових металів забезпечується інтенсифікацією технологічних процесів, реконструкцією і переозброєнням підприємств і введенням в експлуатацію нових потужностей. Створені крупні промислові комплекси з високим рівнем концентрації, комбінування і спеціалізації виробництва (Усть-каменогорський свинцево-цинковий, Норільський, Алмаликський, Джебказганський, Балхашський гірничо-металургійний комбінати і ін.).

3 ЗБАГАЧЕННЯ КОРИСНИХ КОПАЛИНИ

Збагачення корисних копалини – сукупність процесів первинної переробки твердої мінеральної сировини з метою виділення продуктів, придатних для подальшої технічно можливої і економічно доцільної хімічної або металургійної переробки або використання. До збагачення корисних копалини відносяться процеси, в яких відбувається розділення мінералів без зміни їх хімічного складу, структури або агрегатного стану. Ці процеси всі більшою мірою поєднуються з гідрометалургією і хімічною переробкою (комбіновані схеми).

У переважній більшості випадків з природних руд і вугілля економічно не вигідно, а часто і технічно неможливо безпосередньо витягувати корисні компоненти. Важливість збагачення корисних копалини визначається тим, що металургійні, хімічні і інші промислові процеси засновані на переробці збагачених корисними компонентами продуктів - концентратів. Наприклад, вміст Pb в рудах зазвичай менше 1,5 %, тоді як за умовами металургійної плавки воно повинне складати 30...70 %. Ще більше розривши у руд рідкісних металів. Наприклад, вміст Mo в рудах не перевищує десятих долей відсотка, а металургія вимагає 40...50 %, та ще при дуже малому включенні шкідливих домішок - As, Cu і ін., що в природі не зустрічається.

В результаті збагачення корисних копалини виходить два основні продукти: концентрат і хвости. В деяких випадках (наприклад, при збагаченні азбесту або антрациту) концентрати відрізняються від хвостів в основному великою мінеральних частинок. Якщо в руді міститься ряд корисних компонентів, то з неї отримують декілька концентратів. Наприклад, при збагаченні поліметалевих руд, що містять мінерали Pb, Zn, Cu і S, отримують відповідно свинцевий, цинковий, мідний і сірчаний концентрати. Можливо також отримання концентратів різних сортів. У ряді випадків отримують комплексні концентрати, наприклад мідно-золоті або нікель-кобальтові, компоненти яких розділяються вже в металургійному процесі.

В більшості випадків унаслідок дуже тонкого взаємного зрощення мінералів в концентратах присутня невелика кількість домішок, а в хвостах - корисних мінералів. Збагачення корисних копалини характеризується двома основними показниками: вмістом в концентраті корисного компоненту і його витяганням (у відсотках). При збагаченні корисних копалини з руд витягують до 92...95 % корисних компонентів. При цьому їх концентрація зростає в десятки і сотні разів. Наприклад, з молібденових руд із змістом 0,1 % Мо отримують 50 %-ні концентрати.

Збагачення корисних копалини здійснюється за допомогою ряду послідовних операцій, складових схему збагачення. Спочатку проводиться дроблення і подрібнення початкового матеріалу з метою доведення його до розмірів, придатних для існуючих збагачувальних процесів і апаратів, а також для розділення зростків і утворення частинок індивідуальних мінералів. Дроблення і подрібнення здійснюється в декілька стадій, між якими може проводитися виділення готового продукту для зменшення непотрібного переподроблення. Для дроблення застосовуються дробарки, що доводять матеріал до великої 20...30 мм. Тонке подрібнення здійснюється в млинах. Виділення продуктів потрібній великій проводиться за допомогою грохотів для крупних зерен і класифікаторів для дрібних зерен. Власне збагачення здійснюється з використанням різних фізичних і фізико-хімічних властивостей мінералів.

Чисто зовнішні відмінності, наприклад, в кольорі і блиску шматків, що розділяються, використовуються для рудорозборки за допомогою автоматичних апаратів. Відмінність в природній і наведеній радіоактивності мінералів покладена в основу радіометричного збагачення. При різній щільності мінералів, що розділяються, застосовуються багатобразні методи гравітаційного збагачення, що використовують відмінність в швидкості руху частинок у водному або повітряному середовищі під дією гравітаційних або відцентрових сил. До цих методів відносяться: відсадження, збагачення у важких суспензіях, концентрація на столах, збагачення на шлюзах. Відмінність у фізико-хімічних властивостях поверхні мінералів, що розділяються, лежить в основі

методу флотації збагачення. Якщо мінерали володіють різною магнітною сприйнятливістю, то їх розділяють магнітною сепарацією. При відмінності в електричних властивостях (електричній провідності, діелектричній проникності, здатності заряджати при терті) мінерали розділяють електричною сепарацією.

Якщо руди містять мінерали, що змінюються при високій температурі, наприклад виділяють воду, що кристалізується, CO_2 , що міняють магнітну сприйнятливість, щільність, розтріскуються і тому подібне, то їх можна підготувати до подальшого збагачення за допомогою випалення. У ряді випадків випалення застосовується і для видалення шкідливих домішок. Відмінність зерен по великій, формі, крихкості і коефіцієнт тертя дозволяє розділити їх по цих ознаках. Проте такі процеси менш ефективні. Найбільше розповсюдження мають гравітаційний і флотація методи.

Всі перераховані методи збагачення корисних копалини застосовуються кожен окремо і в різних поєднаннях. За наявності в корисній копаліні забруднюючих домішок (головним чином глинистих) в схему збагачення включають промивку. Отримані в результаті застосування мокрих методів збагачення корисних копалини концентрати піддаються обезводненню. Грубозернисті продукти зазвичай зневоднюються на грохотах і дренаванні з подальшою сушкою. Дрібнозернисті продукти спочатку згущують, потім фільтрують і сушать.

Різноманітність видів і мінерало-петрографічних характеристик корисних копалини майже повністю виключає можливість застосування однотипних схем і режимів збагачення корисних копалини. В кожному випадку раціональний варіант встановлюється на основі лабораторних і напівпромислових досліджень на збагачувальності.

Головні напрями розвитку збагачення корисних копалини: вдосконалення окремих процесів збагачення і застосування комбінованих схем з метою максимального підвищення якості концентратів; збільшення продуктивності окремих підприємств шляхом інтенсифікації процесів і укрупнення

устаткування; комплексність використання корисних копалини з витяганням з них всіх цінних компонентів і утилізацією відходів (найчастіше для виробництва будівельних матеріалів); максимальна автоматизація виробництва. Одне з важливих завдань - зведення до мінімуму забруднення навколишнього середовища за рахунок використання оборотної води і ширше застосування сухих методів збагачення. Масштаб використання корисних копалини безперервно зростає, а їх якість систематично погіршується. Знижується вміст в рудах корисних мінералів, погіршується їх збагачуванність, зростає зольність вугілля. Все це зумовлює подальше збільшення ролі збагачення корисних копалини в промисловості.

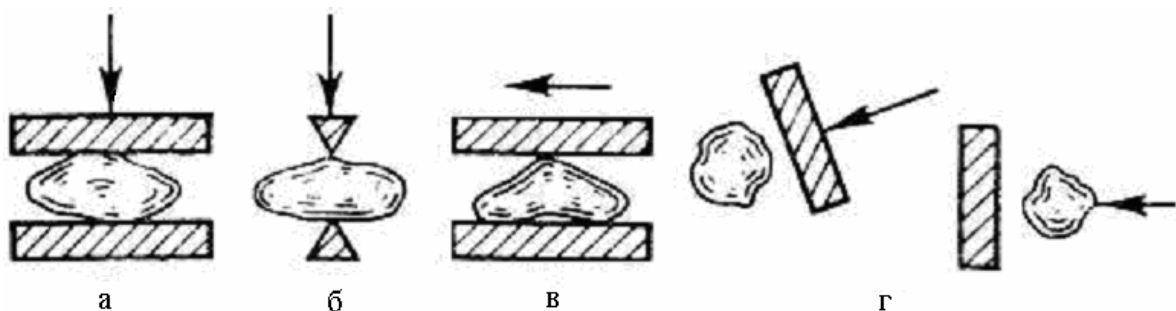
Збагачення корисних копалини відоме з якнайдавніших часів. Первинні процеси збагачення руди полягали в промивці розсипних родовищ золота і дробленні крупних глиб гірських порід, збагачених самородними металами, такими, як золото, срібло і мідь. Г.Агрікола в своїй праці «Про гірську справу» (*De re metallica*, 1556 р.) цитує записи, що свідчать про промивку розсипного золота раніше 4000 до н.е. Здобич золота з жил шляхом дроблення і промивки проводилася вже в 2400 до н.е. Сильне нагрівання свинцево-срібних руд практикувалося в Греції в 3–2 ст. до н.е. Агрікола описав складну переробку руд благородних і кольорових металів за допомогою методів, елементи яких включає і сучасна гравітаційна концентрація.

У Росії зародження збагачення корисних копалини пов'язане з виділенням золота з руд. У 1488 р. Іван III привертав майстрів, що уміють відокремити золоту руду від порожньої породи. У 1748 р. на р. Ісеті була побудована перша збагачувальна фабрика для витягання золота, а в 1763 р. М.В. Ломоносов в праці "Перші підстави металургії або рудних справ" дав опис ряду збагачувальних процесів. Його сучасники І.І. Повзунов, К.Д. Фролов, В.А. Кулібін побудували декілька збагачувальних фабрик. До 1917 р. Росія мала в своєму розпорядженні 16 дуже невеликих фабрик.

До головних процесів збагачення руди відносяться подрібнення руди і виділення концентрату. Подрібнення полягає в дробленні природного мате-

ріалу, зазвичай механічними методами, з отриманням суміші частинок цінних і непотрібних компонентів. Дроблення може також доповнюватися хімічним розкладанням молекул компонентів для звільнення корисних атомів. Виділення, або концентрація, полягає у відособленні корисних частинок одного або декількох продуктів, званих концентратами, і виключенні непотрібних частинок порожньої породи (хвостів, або відходів). Частинки, які не потрапили ні в концентрат, ні у відходи, називаються проміжним продуктом і зазвичай вимагають подальшої переробки.

Дроблення. Дроблення в техніці, процес руйнування шматків твердого матеріалу для зменшення їх розміру. Шматки руйнуються зовнішніми силами, що долають сили зчеплення між частинками матеріалу. Дроблення принципово не відрізняється від подрібнення. Умовно вважають, що при дробленні отримують продукти більше, а при подрібненні дрібніше 5 мм. Способи дробленні (рис.3.1): роздавлювання, розколювання, стирання і удар.

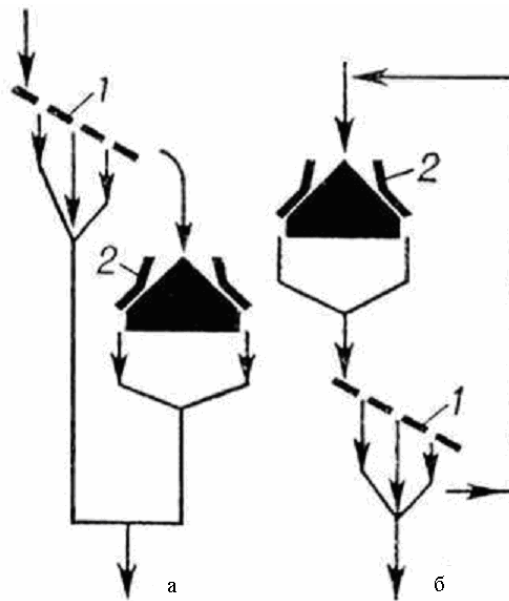


а – роздавлювання; б – розколювання; в – стирання; г – удар

Рисунок 3.1 – Способи дроблення

Міцні і абразивні матеріали дроблять переважно роздавлюванням, міцні і в'язкі – роздавлюванням із стиранням, м'які і крихкі – розколюванням і ударом. Робота дроблення витрачається на деформацію шматка і на утворення нової поверхні дрібних шматків. Велика частина витраченої енергії розсівається у вигляді тепла, і лише невелика частка перетворюється у вільну поверхневу енергію твердого тіла. Повна робота дроблення рівна сумі робіт на деформацію і на утворення нових поверхонь. Ця узагальнена формула запро-

понована П.А. Ребіндером (1944 р.). Для наближених розрахунків приймають, що робота по дробленню шматка розміром D при даному ступені дроблення прямо пропорційна $D^{2,5}$. Дроблення характеризують ступенем дроблення, тобто відношенням розмірів найбільших шматків в матеріалі до і після дроблення. Інший показник – питома витрата енергії, тобто кількість кВт·ч на 1 т роздробленого матеріалу. Дроблення комбінують, як правило, з грохоченням. Розрізняють дроблення у відкритому (рис.3.2,а) і замкнутому (рис.3.2,б) циклі.



1 – грохот; 2 – дробарка

Рисунок 3.2 – Схеми дроблення у відкритому (а) і замкнутому (б) циклі

У 1-му випадку готовий по великій продукт відсівають на гуркоті перед дробаркою, а також отримують після дроблення; у 2-му – матеріал після дробарки просівається на гуркоті на великий і дрібний (готовий); крупний матеріал повертається для остаточного дроблення в ту ж дробарку. Для отримання високих ступенів дроблення застосовують послідовно декілька прийомів (стадій) дроблення. При збагаченні руди дроблять в 2, 3 або 4 стадії, питома витрата енергії на дроблення від шматків розмірами 900...1200 мм до шматків 25 мм – 1,5...3,0 кВт·ч на 1 т руди. Дроблення ручне і вогняне було відоме за

3000 років до н.е. Прості машини падаючі товкачі (штовханина), що приводяться в рух водяним колесом, застосовувалися вже в середні віки і описані Р. Агріколою. Машинне дроблення розвивається з початку 19 ст.

До дроблення відносяться механічні процеси, за допомогою яких здобу в копальні порода розбивається до розмірів, відповідних для подальшого подрібнення за допомогою розмелювання. Пристрої, які розбивають здобу в копальні сировину, відносяться до первинних дробарок; дробарки щічного і конусного типів серед них є основними. Вторинне дроблення здійснюється в один, два, рідше в три етапи. На рис.3.3 приведено фото стандартної конусної дробарки.

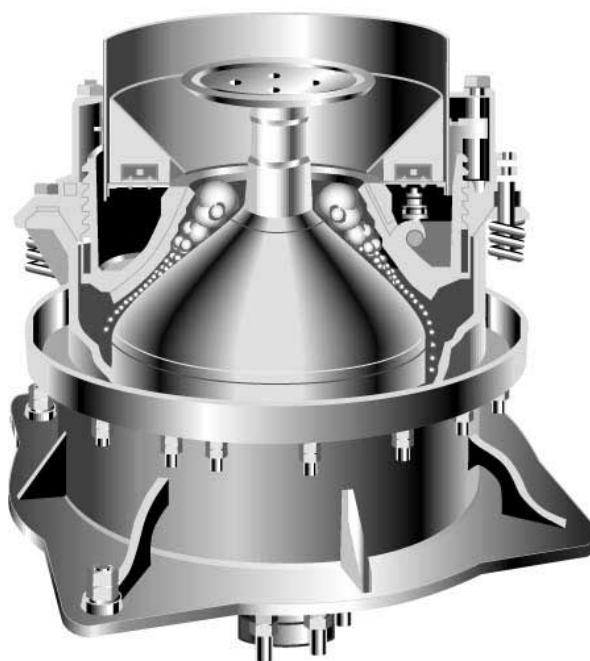


Рисунок 3.3 – Стандартна конусна дробарка.

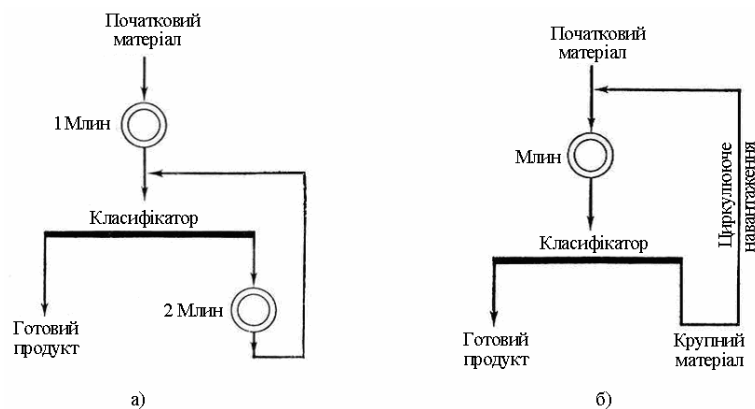
Матеріал подається зверху і дробиться до потрібного розміру, який регулюється за допомогою зміни пропускного зазору в корпусі.

Подрібнення. Подрібнення в техніці, тонке дроблення (до частинок розміром менше 5 мм) якого-небудь твердого матеріалу. Подрібнення широко застосовується для збагачення корисних копалини в гірській справі, а також в металургії, хімічній, будівельній і ін. галузях промисловості.

Подрібнення відоме з якнайдавніших часів. Товкач і ступка з каменя були відомі за 8000 років до н.е. За 3500 років до н.е. ручні млинові жорна застосовувалися в Єгипті і Китаї для подрібнення зерна і лише частково в гірській справі. З 16 століття для подрібнення руд використовувалася штовханина (падаючі товкачі). Машинне подрібнення почало розвиватися з 2-ої половини 19 ст. Прототип сучасного млина винайдений в 70-х рр. 19 ст.

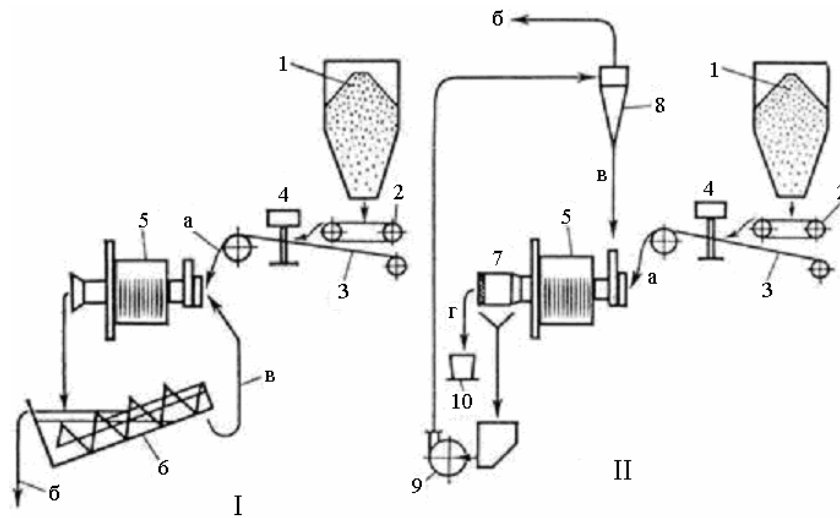
Способи подрібнення – роздавлювання, удар, стирання, при яких основне значення мають деформації стиснення і зрушення. По суті подрібнення є процесом утворення нових поверхонь. Під дією зовнішніх сил в шматку виникає напруга, що викликає мікротріщини, які здатні частково закриватися при знятті навантаження. Деяка гранична концентрація мікротріщин в одиниці об'єму може викликати виникнення, принаймні, однієї великої тріщини, яка приводить до розпаду шматка на частини. Поверхнево-активні молекули речовин, присутніх в навколишньому середовищі, адсорбуючись на стінках тріщин, перешкоджають їх самозагоюванню («ефект Ребіндера»). При повторному навантаженні шматка такі тріщини можуть дати початок великій тріщині і так далі. Це явище концентрації речовини на поверхні тріщин пояснює дія знищувачів твердості, сприяючих подрібненню. У міру зменшення розміру шматків в процесі подрібнення їх міцність зростає, оскільки в дрібних частинках опиняється менше структурних дефектів. При дуже тонкому подрібненні частинки розмірами в декілька мкм і дрібніше можуть під дією сил молекулярного зчеплення утворювати пластівці і зростки. В цьому випадку при подрібненні одночасно виникають нові дрібні шматочки, відбувається їх часткове укрупнення унаслідок агрегування. Для запобігання агрегування додають поверхнево-активні речовини, що покривають частинки якнайтоншою плівкою, яка перешкоджає злипанню. Подрібнення у багатьох випадках супроводжується хімічними перетвореннями на поверхні частинок. Розподіл частинок по великій в продуктах подрібнення зазвичай носить закономірний характер. Мірою великої продукту може служити питома поверхня, оскільки вона назад пропорційна середньому розміру частинок.

Для подрібнення корисних копалини і матеріалів цементної і хімічної промисловості застосовуються в основному барабанні млини: кульові, стрижньові, галечні і самоподрібнення; у промисловості будівельних матеріалів для подрібнення глин, кварцу, польового шпату використовують бігуни. У роликівих і кільцевих млинах подрібнюються м'які і середній твердості неабразивні матеріали (наприклад, фосфорити, вугілля). Для дуже тонкого подрібнення невеликих кількостей матеріалу з розмірами зерен від 1...2 до 0,05 мм застосовують вібраційні млини. Надтонке подрібнення матеріалів великою 0,1...0,2 мм до частинок розміром 2...10 мкм здійснюється в струменевих млинах. Показники продуктивності машин для подрібнення включають не тільки масу, але і велику початкового матеріалу і продукту. Витрата енергії на подрібнення залежить від міцності матеріалу і великої початкового матеріалу, ступеня завантаження млина і ін. Для підвищення продуктивності млинів і зменшення переподроблення матеріалу подрібнення часто здійснюють в замкнутому циклі з класифікуючим апаратом; при цьому з матеріалу, що розвантажується з млина, виділяється готовий подрібнений продукт, а крупний матеріал повертається в млин (рис.1). Млини ефективно працюють тільки при певному ступені подрібнення, тому для отримання тонкого продукту подрібнення часто ведуть в два, рідше в три прийоми (стадії). При цьому можливі різні схеми подрібнення; наприклад, при двохстадійній схемі млин першої стадії може працювати у відкритому циклі, а млин другої – в замкнутому (рис.3.4).



а – двохстадійного циклу; б – замкнутого циклу
Рисунок 3.4 – Схема подрібнення

На рис.3.5, як приклад, показана поширена схема мокрого подрібнення рудий в кульовому млині.



1 – бункер роздробленої руди; 2 – живильник руди; 3 – конвеєр стрічковий; 4 – ваги конвеєрні; 5 – млин кульовий; 6 – класифікатор спіральний; 7 – гуркіт барабанний; 8 – гідроциклон; 9 – насос пісковий; 10 – контейнер; а – роздроблена руда дрібніше 30 мм; б – подрібнена руда – злив дрібніше 0,2 мм; в – піски, оборотний продукт; г – уламки куль, шматки руді

Рисунок 3.5 – Схема мокрого подрібнення в кульовому млині в замкнутому циклі із спіральним класифікатором I та з гідроциклоном II

Отримують розвиток нові принципи подрібнення, засновані на використанні електрогідролічного ефекту (електричний розряд у воді), струмів високої частоти, зіткнення зустрічних потоків повітря, що несуть тверді частинки (так звані струменеві млини) і ін.

Розмелювання. Розмелюванням є кінцевий етап механічного відділення корисних мінералів від порожньої породи. Зазвичай воно проводиться у водному середовищі за допомогою машин, в яких порода подрібнюється за допомогою чавунних або сталевих куль, кременевої гальки, а також гальки, що утворюється з твердих шматків руді або вмещаючої породи.

Грохочення. Грохочення застосовується для приготування матеріалу певної розмірності, що поступає на концентрацію. Грохотами зазвичай розділяють зерна, розмір яких перевищує 3...5 мм; механічні класифікатори використовуються для тоншої сепарації мокрого матеріалу. Більшість грохотів

відносяться до вібраційного типу. Їх головним елементом є сито, пластина з отворами або яка-небудь інша плоска перфорована конструкція (зазвичай встановлювана похило під кутом від 20 до 40°, якою додається вібрація з частотою 500...3600 циклів в хвилину).

Механічні класифікатори. Механічні класифікатори є прямокутними лотками з похилим дном, яким повідомляється струшуючий і поворотно-поступальний рух. Матеріал, що підлягає розділенню по величині зерен, змішується з водою, подається на верхній край класифікатора і переміщається під дією сили тяжіння в поглиблення на нижньому краю лотка. Там важчі і крупніші частинки осідають на дно і забираються конвеєром. Легші і дрібніші частинки виносяться потоком води.

Відцентрові конусні класифікатори. У відцентрових конусних класифікаторах для виділення рудних частинок використовуються відцентрові сили у водному середовищі. Процес розділення в таких класифікаторах дозволяє отримати дрібнозернисту піщано-шламову фракцію, придатну для подальшої концентрації методом флотації.

Механічні методи збагачення дозволяють відокремити цінні рудні частинки від частинок порожньої породи з використанням чистих фізичних процесів, без хімічних перетворень.

Гравітаційна концентрація. Гравітаційна концентрація заснована на використанні різної щільності різних мінералів. Частинки різної щільності вводяться в рідке середовище, щільність якого має проміжне значення між щільністю мінералів, що підлягають розділенню. Цей принцип можна проілюструвати відділенням піску від тирси, коли їх кидають у воду; тирса спливає, а пісок тоне у воді.

Збагачення у важкому середовищі. Метод збагачення у важкому середовищі заснований на використанні суспензії, яка має, крім частинок руди, воду і твердий компонент. Щільність суспензії варіюється від 2,5 до 3,5 залежно від властивостей мінералів, що розділяються. При цьому використовуються конічні або пірамідальні ємності.

Отсадочні машини. Отсадочна машина – це один з видів гравітаційного концентратора, в якому суспензія складається з води і рудних частинок.

У отсадочних машинах безперервної дії є принаймні два відділення. Важкі частинки, що потрапили в приймальне відділення, скупчуються на дні; легші частинки спливають. Матеріал, що подається, захоплюється поточною водою і поступає в поверхневий шар на нижній частині ухилу, який прагне виплеснутися через край. Проте важкий матеріал просідає через легший і опиняється в придонному шарі. Легкий матеріал змішується з верхнім шаром, і поперечний потік води зносить його через перегородку в сусіднє відділення, де відбувається аналогічна сепарація. Автоматичні розвантажувальні пристрої видаляють придонний шар з такою швидкістю, щоб він зберігав необхідну товщину.

Концентраційні столи. Концентраційними столами є гравітаційні концентратори, пристосовані для переробки матеріалу піщаної фракції з розміром зерна менше 2,5 мм. Головний їх елемент – це покрита лінолеумом прямокутна дека шириною 1,2...1,5 м і завдовжки близько 4,8 м. Вона встановлюється з невеликим регульованим поперечним ухилом і випробовує поворотно-поступальний рух уздовж довгої сторони з частотою 175...300 циклів в хвилину і амплітудою від 6 до 25 мм. Дека має рифлену поверхню; при цьому висота її гребенів зменшується у напрямі діагоналі деки від краю столу, де проводиться подача матеріалу, до його вивантажувального кінця. Водна суспензія потрапляє в борозенки і там розшаровується: важчий матеріал осідає на дно, а легший виявляється вгорі. Під впливом поворотно-поступального руху легкий матеріал пересувається по деці. Оскільки висота гребенів до вивантажувального кінця столу зменшується, верхній шар змивається потоком води, що йде уперек столу, і несеться вниз до його бічної сторони, тоді як важчий матеріал переноситься до вивантажувального кінця.

Шлюзи. Концентраційним шлюзом є похилий жолоб з шорстким дном, уздовж якого переміщається гравій розсипу (золотоносною або оловоносною), що захоплюється потоком води; при цьому важкі мінерали осідають на

дні поглиблень і утримуються там, тоді як легені виносяться. Шорсткість дна створюється дерев'яними брусками, рейками, рифленою гумою, невеликими жердинами і навіть залізничними рейками, що встановлюються уподовж або упоперек жолоба. Для переробки дрібнозернистого піску і шламу дно шлюзу покривають мішковиною, брезентом або іншим подібним матеріалом, який зазвичай прикріплюється металевими решітками або грубою дротяною сіткою. При переробці золотоносного гравію для сепарації досить часто використовується ртуть завдяки її здатності прилипати до дрібних частинок золота і утримувати їх в потоці води. Ширина шлюзу складає від 0,5 до 2 м, а довжина – від 3...6 м до 1,5 км і більш. Нахил варіюють в межах 2,0...12,5 см/м; при цьому в нижній частині шлюзу переважає тонкозернистий матеріал з великою кількістю води, а у верхній частині – більш грубозернистий з меншою кількістю води. Періодично подачу матеріалу припиняють і створюють легкий потік води, рифлі знімають, починаючи з вихідного кінця, пісок, що осів, перевертають лопатами для відмивання легкого піску, а частину, що залишилася, згрібають в бадді. Очищений золотоносний продукт потім обробляється в промивальному лотку (діаметром 0,45 м і завглибшки 5...8 см) з похилими під кутом 45 ° стінками. Коли пісок разом з водою в лотку струшується, важкий матеріал осідає, а легкі відходи змиваються через край.

Флотація (франц. *flottation*, від *flotter* – плавати), процес розділення дрібних твердих частинок (головним чином мінералів), заснований на відмінності їх в змочуваності водою. Гідрофобні (погано змочувані водою) частинки вибірково закріплюються на межі розділу фаз, зазвичай газу і води, і відділяються від гідрофільних (добре змочуваних водою) частинок. При флотації бульбашки газу або краплі масла прилипають до погано змочуваних водою частинок і піднімають їх до поверхні.

Флотація – один з основних методів збагачення корисних копалини, застосовується також для очищення води від органічних речовин і твердих суспензій, розділення сумішей, прискорення відстоювання в хімічній, нафтопереробній, харчовій і ін. галузях промисловості. Залежно від характеру і спо-

собу утворення міжфазних меж (вода–масло–газ), на яких відбувається закріплення компонентів, що розділяються, розрізняють декілька видів флотації.

Першою була запропонована масляна флотація, на яку в 1860 р. В. Хайнсу (Великобританія) був виданий патент. При перемішуванні подрібненої руди з маслом і водою сульфідні мінерали вибірково змочуються маслом і спливають разом з ним на поверхню води, а порода (кварц, польові шпати) осідає. У Росії масляна флотація графіту була здійснена в 1904 р. в м. Маріуполі.

Здатність гідрофобних мінеральних частинок утримуватися на поверхні води, тоді як гідрофільні тонуть в ній, була використана А. Нібеліусом (США, 1892 р.) і Маквістеном (Великобританія, 1904 р.) для створення апаратів плівкової флотації, в процесі якої з тонкого шару подрібненої руди, потоку води, що знаходиться на поверхні, випадають гідрофільні частинки.

Збільшення об'ємів і розширення області застосування флотації пов'язане з пінною флотацією, при якій оброблені реагентами частинки виносяться на поверхню води бульбашками повітря, утворюючи пінний шар, стійкість якого регулюється додаванням піноутворювачів. Для утворення бульбашок пропонувалися різні методи: утворення вуглекислого газу за рахунок хімічної реакції (З. Поттер, США, 1902 р.), виділення газу з розчину при пониженні тиску (Ф. Елмор, Великобританія, 1906 р.) – вакуумна флотація, енергійне перемішування пульпи, пропускання повітря крізь дрібні отвори.

Для проведення пінної флотації проводять подрібнення руди до великої 0,5...1,0 мм у разі природно гідрофобних неметалічних корисних копалини з невеликою щільністю (сіра, вугілля, тальк) і до 0,1...0,2 мм для руд металів. Для створення і посилення різниці в гідратованості мінералів, що розділяються, і додання піні достатньої стійкості до пульпи додаються реагенти флотацій. Потім пульпа поступає в машини флотацій. Утворення агрегатів (частинок і бульбашок повітря) флотацій відбувається при зіткненні мінералів з бульбашками повітря, що вводиться в пульпу, а також при виникненні на частинках бульбашок газів, що виділяються з розчину. На флотацію впли-

вають іонний склад рідкої фази пульпи, розчинені в ній газу (особливо кисень), температура, щільність пульпи. На основі вивчення мінералопетрографічного складу збагачуваної корисної копалини вибирають схему флотації, реагентний режим і ступінь подрібнення, які забезпечують достатньо повне розділення мінералів. Краще всього флотацією розділяються зерна розміром 0,1...0,04 мм. Дрібніші частинки розділяються гірше, а частинки дрібніше 5 мк погіршують флотацію крупніших частинок. Негативна дія частинок мікронних розмірів зменшується специфічними реагентами. Крупні (1...3 мм) частинки при флотації відриваються від бульбашок і не флотують. Тому для флотації крупних частинок (0,5...5 мм) розроблені способи пінної сепарації, при яких пульпа подається на шар піни, що утримує тільки гідрофобізовані частинки. З тією ж метою створені машини флотацій киплячого шару з висхідними потоками аерированій рідини. Це – набагато продуктивніші процеси, ніж масляна і плівкова флотації.

Для очищення води, а також витягання компонентів з розбавлених розчинів в 50-х рр. 20 ст. був розроблений метод іонної флотації, перспективний для переробки промислових стоків, мінералізованих підземних термальних і шахтних вод, а також морської води. При іонній флотації окремі іони, молекули, тонкодисперсні осідання і колоїдні частинки взаємодіють з реагентами-збирачами флотацій, частіше за весь катіонного типу, і витягуються бульбашками в піну або плівку на поверхні розчину. Тонкодисперсні бульбашки для флотації з розчинів отримують також при електролітичному розкладанні води з утворенням газоподібного кисню і водню (електрофлотація). При електрофлотації витрата реагентів істотно менша, а в деяких випадках вони не потрібні.

Широке використання флотації для збагачення корисних копалин привело до створення різних конструкцій машин флотацій з камерами великого розміру (до 10...30 м³), що володіють високою продуктивністю. Машина флотації складається з ряду послідовно розташованих камер з приймальними

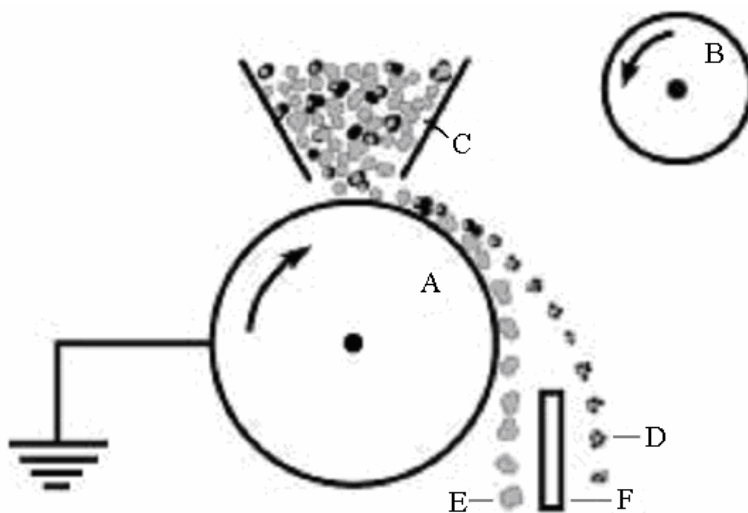
і розвантажувальними пристроями для пульпи. Кожна камера забезпечена аерируючим пристроєм і пінознімальником.

Флотація заснована на відмінностях фізико-хімічних властивостей поверхні мінералів залежно від їх складу, що викликає селективне прилипання частинок до бульбашок повітря у воді. Агрегати, що складаються з бульбашок і прилиплих частинок, спливають на поверхню води, тоді як частинки, що не прилипли до бульбашок, осідають, внаслідок чого відбувається розділення мінералів. Прилипання до бульбашок посилюється при селективному покритті частинок одного з мінералів поверхнево-активною речовиною. Прикладом такої речовини може служити парафін. Занурите покриту парафіном частинку в газовану воду, і бульбашки вуглекислого газу, що виділилися, прилипнуть до нього. Якщо частинка достатньо маленька, то вона спливе. Вуглеводневі іони, в яких хімічно активна група представлена похідними тіокислот (ксантогенати, тіофосфати, меркаптани і подібні ним з'єднання), взаємодіють переважно з іонами важких металів. Флотація забезпечує отримання високосортних концентратів. При цьому реагенти флотацій складають головну статтю витрат. Цей процес дозволяє розділити практично будь-які два мінерали, які містять істотно різні хімічні елементи або іонні групи.

Електрична і магнітна сепарації. Сепарація такого роду заснована на різній поверхневій провідності або магнітній сприйнятливості різних мінералів. Магнітна сепарація застосовується для збагачення рудий, що містять мінерали з щодо високою магнітною сприйнятливістю. До них відносяться магнетит, франклініт, ільменіт і піротин, а також деякі інші мінерали заліза, поверхні яких можуть бути додані потрібні властивості шляхом низькотемпературного випалення. Сепарація проводиться як у водному, так і в сухому середовищі. Суха сепарація більше підходить для крупних зерен, мокра – для тонкозернистих пісків і шламів. Звичайним магнітним сепаратором є пристрій, в якому шар руди завтовшки в декілька зерен переміщається безперервно в магнітному полі. Магнітні частинки витягуються з потоку зерен стріч-

кою і збираються для подальшої переробки; немагнітні частинки залишаються в потоці.

Електростатична сепарація. Електростатична сепарація заснована на різній здатності мінералів пропускати електрони по своїй поверхні, коли вони знаходяться під поляризуючою дією електричного поля, рис.3.6. В результаті частинки різного складу заряджають різною мірою при певних значеннях напруженості цього поля і часу його дії і, як наслідок, по різному реагують на що одночасно діють на них електричні і інші сили, зазвичай гравітаційні. Якщо таким зарядженим частинкам надати можливість вільно переміщатися, то напрями їх руху розрізнятимуться, що і використовується для розділення.



A – заземлений барабан з провідного матеріалу; B – електрично заряджений барабан; C – завантажувальна воронка; D – рух сильно заряджених частинок; E – рух слабо заряджених частинок; F – роздільник (кінцевий сепаратор)

Рисунок 3.6 – Розділення частинок в електростатичному сепараторові

Неоднаковий електричний заряд частинок цінного компоненту і порожньої породи в електричному полі між барабанами обумовлює різне тяжіння, що і дозволяє проводити їх розділення.

Хімічні методи збагачення включають, як попередній етап, подрібнення руди, яке відкриває доступ хімічним реагентам до цінних компонентів руди, після чого полегшується витягання цих компонентів. Хімічні методи мо-

жуть бути застосовані як безпосередньо до руд, так і до концентратів, отриманих в результаті збагачення рудий механічними методами. Термінологія методів хімічного збагачення до деякої міри заплутана. В рамках існуючої домовленості, розділення в розплаві відноситься до процесу плавлення, а розділення шляхом селективних хімічних реакцій – до процесу вилуговування.

Плавлення – це хімічний процес, що відбувається при високих температурах, в ході якого цінний метал і порожня порода переходять в розплавлений стан. Оскільки метал має вищу щільність і нерозчинність в розплавленій порожній породі, він відділяється від останньої і занурюється на дно. Метод плавлення має свої специфічні особливості для кожного металу. Наприклад, свинцевий концентрат змішується з твердими реагентами в певних співвідношеннях, щоб отримати завантаження печі такого складу, яка при нагріванні до достатньо високих температур приводить до створення за рахунок порожньої породи складних силікатів (шлаку), що залишаються на поверхні розплавленого металевого свинцю. При випуску металу з дна печі виходить чорновий свинець. За наявності в свинцевому концентраті міді утворюються три шаруючи: нижній шар свинцю, середній шар сульфїду міді (штейн) і верхній шар шлаку. Вони випускаються з печі роздільно. Штейн потім переробляється в іншій печі (конвертері), через яку продувають повітря для видалення сірі, отримуючи в результаті чорнову (пористу) мідь.

Випалення. Випалення в ході підготовки до вилуговування застосовується або для зміни хімічного складу корисних складових, що робить їх придатними для вилуговування, або для видалення деяких домішок, присутність яких значно утрудняє і здорожує процес вилуговування цінних компонентів. Наприклад, деякі руди золота, що містять миш'як і сірку, перед вилуговуванням піддають випаленню для видалення цих складових.

Вилуговування. При вилуговуванні цінні компоненти руди розчиняються і відділяються від нерозчинного залишку за допомогою відповідного розчинника. В деяких випадках для перекладу цінного компоненту в розчин-

ну форму додається реагент. Ефективність (швидкість і повнота протікання) процесу залежить від розміру частинок, властивостей реагентів, вживаних для вилуговування, температури і методу приведення в зіткнення руді з розчином або реагентами. Зазвичай чим менше розмір частинок, вище температура і концентрація вилуговуючих хімічних сполук, тим швидше йде процес. Методи безпосередньої дії на руду вилуговуючих розчинів. До цих методів відносяться купчасте вилуговування, вилуговування при просочуванні і вилуговування при перемішуванні. Ці методи можуть застосовуватися як в періодичних, так і в безперервних процесах. У свою чергу безперервні процеси можуть бути реалізовані як прямотечійні або як протитечійні. У прямотечійному процесі вилуговуючий розчин рухається разом з рудою і поповнюється у міру його виснаження. У протитечійному процесі вилуговуючий розчин рухається назустріч потоку руді. При цьому передовий фронт розчину, що зустрічається свіжій порцією руді, збіднений реагентами і насичений екстрагованим матеріалом, а тиллові порції розчину, які пізніше зустрічаються з рудою, представлені свіжим вилуговуючим розчином.

Купчасте вилуговування застосовується для переробки рудий, що містять легко розчинні корисні компоненти; такі руди повинні бути відносно пористими і недорогими (зазвичай вони здобуваються у відкритих розробках). Іноді купчасте вилуговування використовується для переробки відвалів, виниклих в результаті процесів попередньої здобичі і утилізації руді, коли витрати на здобич вже проведені. Для завантаження руди готується слабо похила поверхня, непроникна для вилуговуючих розчинів. Вздовж і поперек цієї поверхні створюються водозбірні поглиблення для дренажу. Після завантаження руда заливається великою кількістю вилуговуючого розчину, достатньою для того, щоб просочити всю її товщу. Розчин проникає між частинками руді і проводить розчинення корисних компонентів. Через деякий період часу матеріал висушують і витягують кірку, утворену цінними складовими, що розчинилися, а оброблену рихлу породу змивають в дренажну систему.

Вилуговування шляхом просочування використовується при переробці рудий, які при дробленні подрібнюються погано і не містять природного шламу або глини. Це досить повільний процес. Вилуговування при просочуванні здійснюється головним чином в баках, добре пристосованих для завантаження і розвантаження. Дно бака повинне бути ефективним фільтром, що дозволяє проводити через нього закачування і відкачування розчину. Баки завантажуються роздробленою рудою певної фракції великої; іноді в цілях щільнішого і рівномірного завантаження вона змочується. Потім вилуговуючий розчин закачується в бак і вбирається в руду. Після закінчення необхідного часу витримки розчин з вилуженими компонентами відкачується, а руда промивається для видалення залишків вилуговуючого розчину.

Вилуговування з перемішуванням зазвичай застосовується при переробці високосортних руд або концентратів з відносно невеликим об'ємом матеріалу, підмета вилуговуванню, а також рудий, що містять тонку розсіяну вкрапленість корисних компонентів або подрібнених до вельми дрібнозернистої фракції. Вилуговування з перемішуванням дозволяє скоротити час взаємодії розчинів рудою до декількох годин в порівнянні з добою, яка потрібна для вилуговування при просочуванні.

Витягання цінних компонентів. Витягання цінних компонентів з розчинів після вилуговування, що містять розчинені корисні складові, може здійснюватися шляхом хімічного осадження, екстракції розчинником, іонообмінним методом або електролізом. Для хімічного осадження розчин після вилуговування піддається дії відповідних хімічних реагентів, внаслідок чого цінні компоненти переходять у форму нерозчинних з'єднань, які випадають в осад, а потім відділяються шляхом відсадження або фільтрування.

Екстракція розчинником є порівняно новим методом, запропонованим для переробки уранових руд. Розчин, що містить вилужені цінні компоненти (званий водною фазою), взаємодіє з органічним розчинником (званим органічною фазою), що не змішується, внаслідок чого корисна складова переходить з водної фази в органічну. Потім органічна фаза, що несе цінні компоненти,

відділяється і взаємодіє з іншою водною фазою, куди компоненти і переходять; цей процес називається десорбцією. Нова водна фаза з цінними компонентами, що витягують, обробляється з метою їх осадження. Органічною фазою служить який-небудь органічний розчинник, наприклад, трибутилфосфат, а як розчинник зазвичай використовується гас.

Іонообмінний процес витягання з руди цінних компонентів розроблений порівняно недавно. Він заснований на тому явищі, що синтетичні смоли можуть селективно екстрагувати потрібні компоненти з розчинів, що містять їх. Іонообмінні смоли синтезуються шляхом полімеризації з відщеплюванням води. Після полімеризації в смолі виникають функціональні групи, наприклад, карбоксилова ($-\text{COONa}$), сульфонілова ($-\text{SO}_3\text{Na}$) або амінова ($-\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$). Перші два приклади відповідають катіонообмінній смолі, іон натрію (Na^{+1}) якої обмінюється на позитивно заряджений іон, що містить цінний компонент; негативно заряджений іон хлору (Cl^{-1}) аніонообмінній смоли з аміною групою обмінюється на негативно заряджений іон, що містить цінний компонент.

4 ПРОМЕТАЛЛУРГИЯ

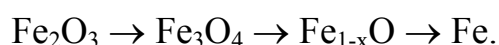
Пірометалургія (від греч. *pyr* - вогонь і металургія), сукупність металургійних процесів, що протікають при високих температурах. Пірометалургія – основна і стара область металургії. З давніх часів до кінця 19 ст. виробництво металів базувалося майже виключно на пірометалургійних процесах. На рубежі 19 і 20 ст. промислове значення придбала інша крупна гілка металургії - гідрометалургія, проте пірометалургія продовжує зберігати очолююче положення, як по масштабах виробництва, так і по різноманіттю процесів. На початку 20 ст. разом з полум'яними способами нагріву в металургії почали застосовуватися різні види електричного нагріву (дуговий, індукційний і ін.); приблизно в цей же час в промисловість був упроваджений електроліз

розплавлених хімічних сполук (виробництво алюмінію і ін. кольорових металів). У 2-ій половині 20 ст. набули поширення плазмова плавка металів, зонна плавка і електронно-променева плавка. Металургійні процеси, засновані на використанні електричного струму, можна виділити в самостійну область пірометалургії - електрометалургію. У сучасній металургії пірометалургія займає провідне місце у виробництві чавуну і сталі, свинцю, міді, нікелю і ін. найважливіших металів. По технологічних ознаках виділяють наступні види пірометалургійних процесів: випалення, плавка, конвертація, рафінування, дистиляція. Випалення характеризується тим, що матеріал зберігає твердий стан при зміні складу і деякому укрупненні частинок; проводиться в печах киплячого шару (ефективний процес, широко вживаний в кольоровій металургії), багато черевих печах (наприклад, виробництво міді, феромолібдену), трубчастих печах (магнетизуюче випалення залізних концентратів), на агломераційних машинах, в муфельних печах (металургія рідкісних металів). Плавка характеризується повним розплавленням шихти і розділенням розплаву зазвичай на 2 шари (метал і шлак або метал і штейн); проводиться в шахтних печах (наприклад, доменне виробництво, виробництво свинцю, нікелю, міді), відбивних печах (мартенівське виробництво, відбивна плавка мідних концентратів), електропечах (виробництво сталі, феросплавів, міді, нікелю), циклонних камерах (переробка мідно-цинкової сировини) і ін. агрегатах. У особливу групу плавок виділяють так звані металотермічні процеси, засновані на реакціях відновлення металів з їх з'єднань хімічно активнішими металами (реакції протікають з виділенням значної кількості тепла). Конвертація, яку можна розглядати як різновид плавки, полягає в продуванні повітрям або киснем розплавлених матеріалів (чавун, штейн) з присадкою флюсів і невеликої кількості сировини (лом, багаті концентрати); конвертація заснована на використанні тепла екзотермічних реакцій і здійснюється в конвертерах (конвертерне виробництво, виробництво міді, нікелю). Рафінування - обробка розплавлених чорнових металів за допомогою присадок (солей, лугів, металів), наведенням спеціальних шлаків, окисненням домішок, вакуумуван-

ням розплаву і так далі (іноді рафінування проводять в процесі кристалізації рідкого металу); агрегатами для рафінування можуть служити відбивні печі (виробництво міді, цинку, золота), котли (виробництво свинцю, олова). Дистиляція полягає в перекладі відновлюваного металу в пароподібний стан з подальшою конденсацією; здійснюється в печах (виробництво цинку) реторт, шахтних печах (виробництво свинцю, цинку, олова), печах з киплячим шаром (виробництво титану).

Технологічні схеми пірометалургійного виробництва різноманітні. Для наших цілей досить розглянути ті порівняно прості реакції розкладання, окислення, сульфідізації, відновлення, обміну компонентами і деякі інші, які є визначальний на різних стадіях процесів. Всі вони ведуться при тиску 1 атмосфера (105 Па), вакуумні технології поки що не знайшли широкого застосування.

Витягання металів з сировини ведеться найчастіше за рахунок простих хімічних реакцій термічної дисоціації з'єднань: $MeX = Me + X$. Вони вимагають витрати тепла і тому при підвищенні температури рівновага зміщується у бік утворення продуктів реакції. Розкладання природних мінералів представляє початкову стадію багатьох технологій. Початковою сировиною є руди, концентрати, проміжні продукти металургійного виробництва, в яких цінні компоненти знаходяться у вигляді хімічних сполук: оксидів, сульфідів, галогенідів, карбонатів і ін. При рівноважному розкладанні оксиду відрив кисню від з'єднання відбувається послідовно скачками, проходячи через всі ті хімічні сполуки, які можуть існувати в системі. Наприклад, дисоціація гематиту до металевого заліза при температурі більше 570 °С проходить за схемою:

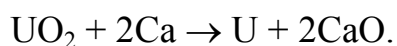


Одне з важливих завдань металургії - рафінування (очищення від домішок) чорного металу, яке ведеться за допомогою процесів окислення (у деяких виробництвах також сульфідізації). Використовується відмінність у

величині спорідненості металів до кисню (або сірці). Створення в системі певного тиску кисню здійснюється шляхом продування металевої ванни основного металу повітрям або киснем. При отриманні сталі з чавуну домішки вуглецю окислюються за допомогою оксидів заліза, які частиною відновлюються, а частково утворюють з флюсами силікати. Окислювальне рафінування застосовується в одному з найбільших в кольоровій металургії мідному виробництві, а також при отриманні свинцю і феронікелю.

При переробці на метал сульфідних концентратів видалення сірі також найпростіше здійснити окисленням сульфідів. При цьому за рахунок високої теплотворної здатності сульфідної сировини здійснюється автогенність плавки (сульфідні концентрати розглядаються як низькокалорійне паливо).

Завершальні технологічні операції отримання металів з оксидних фаз проводяться шляхом відновних процесів. Так, в мідному і свинцевому виробництві метали після очищення піддаються відновленню введенням природного газу, мазуту, дерева, коксу. При отриманні урану його оксид приводять в контакт з металевим кальцієм:



Для селективного розділення використовується здатність деяких металів (Hg, Zn, Pb, Sb, Cd), або їх з'єднань, що мають при порівняно низьких температурах високу пружність пари, переганятися, переходити в парову фазу, а при зниженні - конденсуватися у вигляді рідини або твердого продукту. Процеси розділення компонентів шляхом перегонки широко використовують в кольоровій металургії при дистиляції цинку з концентратів, вакуумному рафінуванні свинцю і олова, відгоні домішок з міді і мідних сплавів, при отриманні надчистих металів, прецизійних сплавів і напівпровідників. Із з'єднань, зокрема, використовують високу летючість хлоридів кольорових металів в порівнянні з хлоридами елементів порожньої породи (Ca, Mg і ін.). Найбільше застосування хлорні процеси отримали в металургії титану. Крім того, пропусканням газоподібного хлору через розплав ведеться очищення

чорного свинцю від цинку, зміст якого приблизно 0,6 %. Тут використовується більша спорідненість до хлору цинку, який в першу чергу утворює хлорид при пропусканні газоподібного хлору через розплав. Перспективний метод хлоридної сублімації для переробки піритових огарків, що представляє найважливішу проблему металургії і екології.

Величезне значення у відробітку технологічних режимів мають методи термодинамічних розрахунків, оскільки експериментальні дослідження, особливо в напівпромисловому масштабі дуже дорогі. Приведемо цитату з одного з підручників по металургії. «У теорії пірометалургійних процесів розглядаються практично виключно відкриті системи з цілком рухомими компонентами. Поняття про ці системи ввів Д.С. Коржинський. Ним і його співробітниками показано, що до них застосовні ті ж методи розрахунку, як і до класичних закритих систем».

Завдання розрахунку рівноважного стану відповідає на питання, які фази, в якій кількості, і якого складу знаходяться в системі за відсутності градієнтів хімічних, теплових потенціалів. Частина параметрів системи задається нами (наприклад, помістивши реактор в пекти, ми можемо витримувати в ній певну температуру), інші можуть бути нами тільки зміряні, задавати їх ми не можемо, проте вони не приймають довільних значень, величини їх такі, що вільна енергія системи мінімальна. У закритій системі задані маси всіх компонентів (вони інертні). У відкритій системі ззовні підтримується, наприклад, постійний тиск O_2 шляхом використання проточної методики, в цьому випадку досягається цілком рухома поведінка кисню. Абсолютно очевидно, що розрахунок виходу і складу фаз для цих двох випадків буде різним. З математичної точки зору відкрита система - окремий випадок закритої, розрахунки в якому спрощуються завдяки заданим початковим умовам незмінності концентрації цілком рухомих компонентів. При розрахунках вирішуються наступні завдання: визначення, яка з можливих фаз стійка за даних умов; обчислення складу газової суміші під час гетерогенних реакцій; визначення не-

обхідної кількості речовини для повного проходження реакції і ін. Узагальненням розрахунків можуть бути діаграми

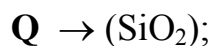
$$P - T; P_{O_2} - T; \ln P_{O_2} - \ln P_{S_2}; T - X,$$

які є зручними способами відображення фазового складу закритих і відкритих систем і можуть служити для аналізу рівноваг.

У пірометалургії доводиться мати справу з трьома класами рідин: з металами, штейнами (рідкими сульфідами) і шлаками. Головним чином останні є об'єктом вивчення технічної петрології. Шлаки формуються з оксидів порожньої породи і флюсів, що спеціально вводяться, і служать для відділення компонентів порожньої породи від цінних продуктів. Термодинаміка і кінетика процесів безпосередньо залежать від фізико-хімічних властивостей шлаків. Властивостями шлаку визначаються продуктивність металургійних агрегатів, витрата палива і собівартість переділу. Коли руда або концентрат після флотації дають шлак, що володіє необхідними властивостями: температурою плавлення, в'язкістю, поверхневим натягненням і ін., їх плавлять без добавок, і виходить самоплавкий шлак. Як правило, початкові склади не відповідають цій умові. Тому додають флюси (оксиди, фториди або карбонати). Розрахунок оптимальних кількостей добавок полегшується, якщо встановлені залежності властивостей від складу розплавів. Зручним виявилось представлення багатокомпонентних складів з використанням нормативно-молекулярних методів перерахунку.

Прикладом може служити діаграма (рис.4.1) зміни в'язкості мідеплавильних шлаків залежно від „початкових молекул” Нігглі – **МQL**.

Для оцінки сировини з урахуванням гетероморфізму (варіативності мінералоутворення) вдалим виявився нормативно-молекулярний метод петрохімічних перерахунків П.Нігглі. Фігуративні точки складів литва на діаграмі, координатами якої служать групи нормативних величин:



З кожної фігуративної крапки радіусами, пропорційними логарифмам в'язкості, вираженої в пуазах, проведені кола (внутрішня відповідає температурі 1400 °С, зовнішня – 1150 °С і середня – 1200 °С, найбільш близькою до температури шлаку при його випуску з печі). Видно, що розплави, що відповідають по стехіометрії острівним силікатам (поблизу точки М), мають меншу в'язкість, чим розплави, близькі по складу до ланцюговим (Р) і, особливо, каркасним (F) силікатам.

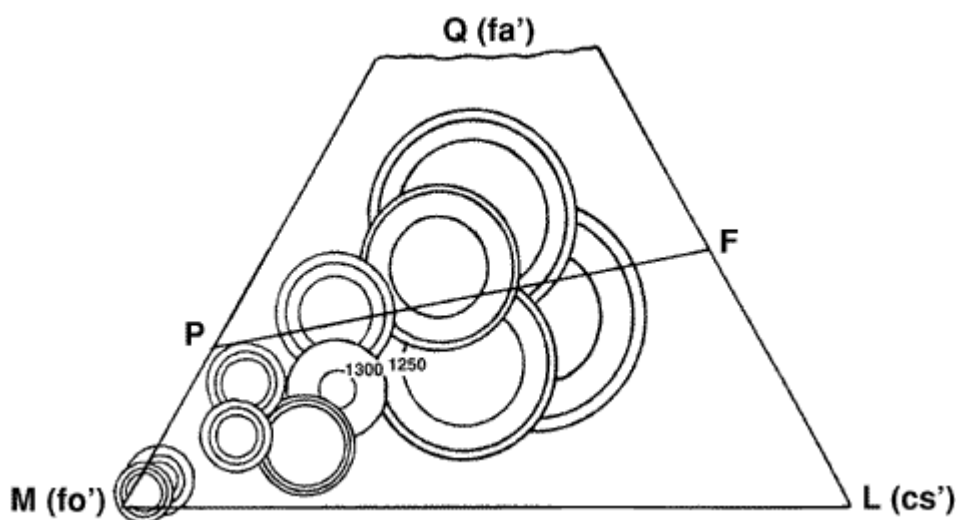


Рисунок 4.1 – **MQL**-проекція складів шлаків мідеплавильних заводів і логарифма їх в'язкості (показані для різних температур діаметром кругів). (По С.Д. Четверикову)

Всі пірометалургійні технології мають справу з системами метал (штейн)-шлак-газ. Саме на цьому етапі відбувається відділення металів від порожньої породи, флюсів, іноді - оксидів супутніх металів. Метали в промисловому шлаку можуть знаходитися у формі дійсного розчину (розчинені втрати) або у вигляді механічної суспензії крапель металу або штейну в шла-

ку (механічні втрати). Величина розчинених втрат визначається рівноважним розподілом металу між двома співіснуючими рідинами. Хоча його вміст в шлаку невеликий (0,1...1,5 %), втрати виявляються значними, особливо для кольорових металів. Впливати на величину коефіцієнта розподілу у ряді випадків можна, змінюючи склад шлакового розплаву в тих межах, в яких зберігаються фазові відносини в системі. Прикладом може служити використання в доменному процесі шихти з високим вмістом кальцію. СаО як сильніша підстава витісняє FeO з силікатів і попереджає тим самим перехід заліза в шлак. Крім того, кальцій зв'язує сірку у вигляді CaS, який майже не розчинимо в чавуні, але добре розчинимо в шлаку.

Основну частку складають механічні втрати. Це краплі металу (штейну) від 0,5 мкм до 0,1 мм (основна маса 10...100 мкм), які не встигли виділитися з шлакової фази в донну (штейн або метал) за час перебування розплавів в металургійному агрегаті. Осадження крапель залежить від щільності і в'язкості розплавів, радіусу краплі. Причини диспергування металу (або штейну) в шлаку - кінетичні. Частина з них викликана структурними і мінералогічними особливостями рудий, концентратів і проміжних продуктів: дрібною вкрапленістю носія металу, такою, що не має умов для укрупнення при плавленні; ранішим плавленням сульфідів в порівнянні з порожньою породою, змочуванням цим розплавом ще твердих оксидів і силікатів і розтіканням по їх тріщинах і порах. Один з важливих напрямів зниження механічних втрат - це боротьба за коалесценцію (примусове злиття крапель), для чого використовують турбулентне перемішування шлаку з витягаючою фазою або зміну складу контактуючих фаз з метою підвищення міжфазного натягнення. Коалесценції сприяє також підвищення температури і створення відновної атмосфери.

При оптимізації технологічного режиму плавки металург може управляти складом шихти, температурою, парціальним тиском кисню і сірки, гідродинамікою потоків розплавів і ін. Аналізом технологічних процесів займаються як металурги-дослідники, так і металурги-практики. Розглянемо при-

клад типової ситуації. На металургійному заводі отримують шлак, що містить цінні компоненти і по схемі, що діє, що направляє у відвал, що негативно позначається на екологічному стані навколишнього середовища.

– На 1-му етапі аналізуються причини і форми втрат, виникає ідея створення нового (або модифікованого) процесу.

– На 2-му етапі, мета якого - знайти умови, при яких процес принципово можливий, проводяться термодинамічні розрахунки.

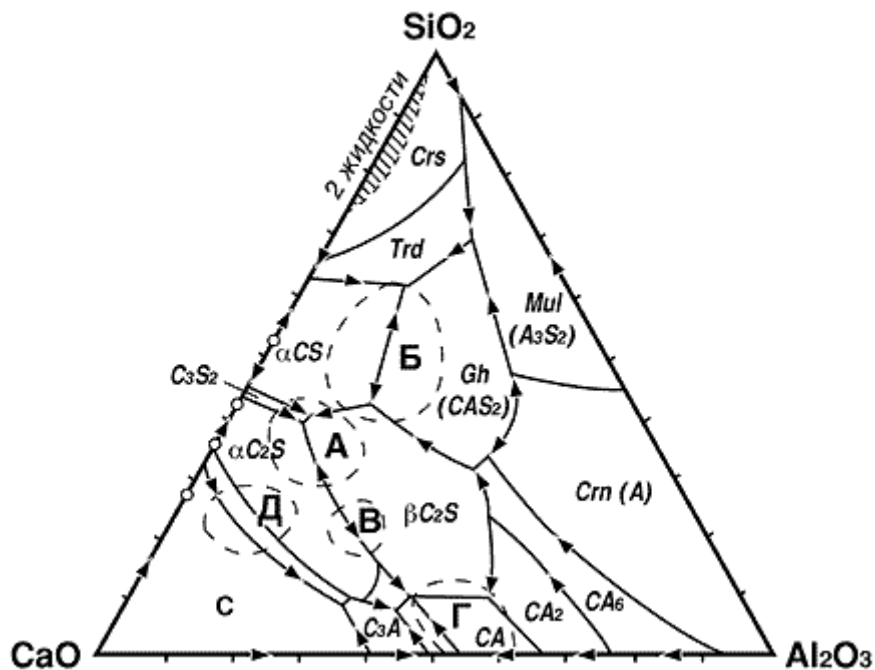
– 3-ий етап (зазвичай експериментальний) відповідає на питання, чи може процес йти з прийнятною для практики швидкістю.

– На 4-му етапі (чисто інженерному) підбирається або розробляється устаткування, в якому можна проводити процес.

Вивчення мінерального і хімічного складу шлаків важливе перш за все для їх утилізації, яка представляє серйозну екологічну проблему із-за величезних масштабів відходів металургії. Унаслідок низького вмісту цінних компонентів в сировині вихід шлаку в процесах кольорової металургії досягає 100...120 % від маси руди (у чорній металургії - близько 50 %).

Склад шлаків залежить від типу виробництва. По сумарному вмісту в них $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ виділяють кислі і основні шлаки з межею 40 %. Кислотність шлаку - відношення числа атомів кисню, пов'язаного з Si, Al, Ti, P, тобто що входить в кислотні оксиди, до атомів кисню, пов'язаного з Fe, Ca, Ba, Mg і ін., тобто утворюючому основні оксиди.

Склад доменних шлаків близький до системи $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, але зазвичай містить до декількох відсотків MgO. Поєднання полів фігуративних точок найбільш поширених шлаків чорної металургії (А, Б, В, Г) з діаграмою поверхні ліквідусу системи (рис.4.2) наочно показує їх переважаючий фазовий склад. Для кислих шлаків (> 40 % SiO_2 - поле Б на діаграмі) характерні мелеліти, волластоніт, анортит; для основних (поле А) - мелеліти і ортосилікати; для високогліноземістих (поле Д) - алюмінати кальцію, а при підвищеному вмісті MgO - окерманит і шпінель.



Рисуно 4.2 – Положення зразкових областей фігуративних точок складів доменних основних (область А) і кислих (Б) шлаків, алюмосилікатних (В) і високогліноземістих (Г) шлаків і портландцементу (Д) на діаграмі системи CaO-Al₂O₃-SiO₂.

Переважаючі в основних доменних шлаках меліліти (твердий розчин геленіту і окерманіту) мають форми коротких призм з прямокутними або квадратними перетинами, з сірим або аномальним індигово-синім інтерференційним забарвленням, часто із зональною будовою, підкресленими включеннями скла, сульфідів, двохкальцієвого силікату. При швидкому охолодженні вони утворюють скелетні конвертоподібні і Х-образні форми. На них іноді наростають подовжені кристали псевдоволластоніту і моноклінного піроксену. Ларніт при повільному охолодженні шлаку і змісті CaO вище 35 % переходить в γ -Ca₂SiO₄, що дає волокнисті або призматичні форми. Форстерит і монтичеліт характерні для складів шлаків, багатих MgO і бідних Al₂O₃. У марганцевистих шлаках кристалізуються острівні силікати ізоморфного ряду Mn₂SiO₄-Ca₂SiO₄, при значному змісті сірі - зірчасті агрегати ольдгамиту.

Для кислих доменних шлаків характерне переважання склоподібної фази. Части порфірні структури з вкрапленниками меліліта. Псевдоволласто-

ніт утворює тонкі голчаті мікроліти або сдвійнікованні призматичні кристали, волластоніт - плеохроїчні коричневі (за рахунок домішки Fe) голки. Зустрічаються піроксени діопсид-геденбергітового або титанавгітового складу. При високому вмісті Al_2O_3 кристалізуються таблички анортиту з простими і полісинтетичними двійниками, при значному вмісті MgO і Al_2O_3 - октаедри шпінелі.

Склади сталеплавильних шлаків, серед яких також виділяються основні і кислі, досить різноманітні.

Основні мартенівські шлаки відносяться до системи SiO_2 -CaO-MgO-FeO з високим вмістом заліза. Характерні фази: ларніт, монтичелліт, періклаз, марганцевмісний магнезіовюстит (RO-фаза), шпінеліди, ферити і алюмоферрити кальцію. Зустрічаються також форстерит, хроміти кальцію, ольдгамит. Меліліти мало характерні.

Кислі мартенівські шлаки відносяться до багатой SiO_2 частини системи FeO-MnO- SiO_2 . Їх головні фази залізистий родоніт, крістобалит, тридиміт і скло.

Кислі конверторні (бесемерівські) шлаки близькі по хімічному складу до кислих мартенівських, але містять більше (до 70 %) SiO_2 . Вони складаються з β -крістобаліту і стекол, частково девитрифіційованного в радіально-променисті агрегати.

Основні конверторні (томасівські - при виплавці сталі з фосфорних чавунів) шлаки по складу відносяться до системи CaO- P_2O_5 - SiO_2 . Для їх фазового складу характерні фосфати і силікофосфати кальцію, магнетит.

Склади шлаків кольорової металургії відносяться до різних частин системи FeO-CaO- SiO_2 із специфічними відмінностями для кожного металу і, навіть, типу рудий. Загальними характерними фазами є фаяліт, геденбергіт, магнетит і скло.

У шлаках від виплавки міді майже не міститься CaO і тому вони на 85 % складаються з фаяліту, зустрічаються сульфіді і металева мідь. В порівнянні з ними шлаки від виплавки свинцю і цинку відрізняються нижчим змі-

стом SiO_2 , але вищим CaO і ZnO , з чим пов'язана поява віллеміту Zn_2SiO_4 і входження Zn в інші силікати і сульфідів. У вигляді сульфідів в шлаку зустрічаються також Cu і Pb , а останній - і у вигляді металу. По співвідношенню нерудних компонентів з ними схожі шлаки від виплавки олова. Шлаки від плавки сульфідних нікелевих руд містять більше FeO і менше SiO_2 і CaO , чим окислені. Якщо по-перше переважають олівін і геденбергіт, то другі складаються в основному з піроксену помірною залізистості і майже не містять магнетиту. У тих і інших міститься до 5 % сульфідів.

По зміні фазового складу шлаків (наприклад, підвищенню змісту магнетиту в шлаках від виплавки Cu , Pb і Zn) у багатьох випадках вдається хоч би якісно уловити такі зміни їх хімізму, які міняють істотні для технології властивості розплаву (в даному випадку збільшують в'язкість і питому вагу), що, у свою чергу, знаходиться в прямій залежності з втратами металів.

Практично будь-які шлаки знаходять застосування в будівництві. Їх використовують як наповнювач бетону і щебінь для дорожнього будівництва. З них виробляють мінеральну вату, шлакопемзу, шлакоситали, шлакове литво (труби, плити, крупні блоки і брущатку).

Доменні шлаки переробляються майже повністю (більше 80 % від виходу). Ті з них, які містять алюмінати Ca і Mg , представляють цінну сировину і використовуються для виробництва ряду бістротвердіючих і високоміцних цементів. Поліпшенню терпких властивостей і запобіганню утворенню двохкальцієвого силікату сприяє зростання кількості скла, якого добиваються швидким охолодженням (грануляцією) шлаку у воді. Шлаки з двохкальцієвим силікатом (ларнітом) непридатні як наповнювачі бетону, для виготовлення шлакової брущатки і інших виробів із-за переходу його в $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, що приводить до розсипу шлаку в „доменну муку”. Такі шлаки заздалегідь піддають кристалохімічній стабілізації, вводячи в них близько 0,3 % апатитового концентрату. Деякі основні доменні шлаки, що містять силікати ряду $\text{Mn}_2\text{SiO}_4\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, використовують як марганцевисте добриво, а також як

флюс в зварювальній справі. Томасівські шлаки є фосфорними і вапняними добривами. Мартенівські шлаки повторно використовують як флюс.

Багато шлаків мідеплавильних і свинцевих заводів не можна вважати відвальними, оскільки вони містять металів стільки ж або навіть більше, ніж в рудах, що здобуваються. Окрім основного металу, у відвал часто йдуть супутні цінні компоненти. Такі шлаки можуть бути використані як вторинні руди.

5 ГІДРОМЕТАЛУРГІЯ

Гідрометалургія (від *гидро* – від греч. *hydor* – вода, і металургія від греч. *metallurgeo* – здобуваю руду, обробляю метали), витягання металів з руд, концентратів і відходів різних виробництв водними розчинами хімічних реагентів з подальшим виділенням металів з розчинів. На можливість застосування гідрометалургійних процесів для витягання металів з руд указував М.В. Ломоносов (1763 р.). Значний внесок в розвиток гідрометалургії вніс російський вчений П.Р. Багратіон¹, що створив теорію ціанування золота (1843 р.). На початку 20 ст. промислове значення придбала гідрометалургія міді. Пізніше були розроблені гідрометалургійні способи отримання багатьох інших металів.

У гідрометалургійних процесах витягання металів з руд, концентратів, виробничих напівпродуктів і їх відходів проводиться шляхом їх обробки водними розчинами хімічних реагентів з подальшим виділенням з розчину металу або його хімічної сполуки. Їх застосування забезпечує виборче витягання металів з бідних і трудно збагачуваних руд з мінімальними витратами реагентів в простій апаратурі при низьких температурах (витягання золота в ціа-

¹ Багратіон Петро Романович [1818-1876 рр.], російський інженер і вчений в області кольорової металургії. У 1843 р. відкрив спосіб витягання золота з руд ціануванням. Багратіон П.Р. вперше вивчив вплив електричного струму на розчинність золота і срібла в розчинах ціаністих з'єднань.

ності розчини, урану - в сірчаноокислих або содових, мідь - в сірчаноокислі розчини). В деяких випадках можливе безпосереднє витягання металів в розчин з рудного тіла (підземне вилуговування міді і урану з руд). Забезпечується комплексна переробка сировини з високим витяганням всіх цінних складових. Наприклад, здійснюється попутне витягання кадмію, індію, талія при виробництві цинку, галію - при виробництві глинозему, молібдену - при переробці вольфрамових концентратів. Заміна гідрометалургійними більш традиційних пірометалургійних процесів різко скорочує забруднення атмосфери шкідливими викидами.

Гідрометалургія включає ряд основних технологічних операцій, що виконуються в певній послідовності. Механічна обробка руди – дроблення і подрібнення з метою повного або часткового розкриття зерен мінералів, що містять витягуваний метал. Зміна хімічного складу руди або концентрату для підготовки їх до вилуговування – хлоруючий, окислювальний, сульфатизуючий або відновлювальний випал, спікання.

Вилуговування (іноді – *вариво*), переклад в розчин (зазвичай водний) одного або декількох компонентів твердої речовини за допомогою водного або органічного розчинника, часто за участю газів – окислювачів або відновників. Приклади вилуговування: лужне витягання лігніну з деревини, розчинення в гарячій воді цукру з буряка і цукрового очерету, витягання металів з руд і концентратів. Вилуговування включає, щонайменше, два процеси: хімічний – переклад один з речовин в розчинний стан, і фізико-хімічний – розчинення у воді.

Метою вилуговування є розкладання хімічних сполук витягуваного металу і переклад їх в розчинну форму. Перед вилуговуванням тверду речовину у разі потреби піддають механічній обробці (дроблення, подрібнення) і хімічною – розтину (окислення або відновлення в пульпі, випалення, спікання, сульфатизація і ін.). Призначення розтину – переклад трудно розчинних з'єднань в легкорозчинних (сульфідів в сульфати, вищих оксидів в нижчі). Розтин поєднується з вилуговуванням, наприклад, при окислювальному ав-

токлавном вилуговуванні сульфідних руд і концентратів. Типові промислові розчинники: вода, водні розчини кислот (в основному сірчаною і соляною) і лугів (аміак, їдкий натр), солей (вуглекислий натрій або алюміній), ціаніди.

Вилуговування здійснюється перемішуванням («агітацією») дрібного твердого матеріалу з рідким розчинником у контакті з газоподібним реагентом, наприклад, повітрям (вилуговування золотих, уранових руд і сульфідних концентратів і ін.), просочуванням (перколяцією) рідкого реагенту через нерухомий шар твердого (вилуговування міді з окислених руд, алюмінатів із спечених бокситів).

Вилуговування періодично або безперервно, прямоточно або протivotочно зазвичай проводять в чанах з механічним, пневматичним або пневмомеханічним перемішуванням при атмосферному тиску; у чанах без перемішування (у перколяторах або дифузорах); у трубчастих реакторах; у автоклавах при підвищеному тиску і температурах.

Вибірковість вилуговування визначається хімічними властивостями і концентрацією розчинника, структурою твердої речовини і його фізико-хімічними властивостями, розчинністю з'єднань вилуговуваній речовини в даних умовах. Швидкість вилуговування залежить від питомої поверхні розділу тверде-рідке (тобто від розміру частинок твердого), різниці концентрацій розчинника і хімічних реагентів на поверхні твердого і в об'ємі, в'язкості розчинника, величини коефіцієнта дифузії, інтенсивності перемішування (зменшення дифузійного шару, прискорення розчинення газоподібних реагентів), температури (збільшення констант швидкості реакції і дифузії), парціального тиску газоподібного реагенту (кисню, сірчистого ангідриду і ін.) над розчином, концентрації розчинного окислювача, наприклад, сульфату заліза. Найчастіше вилуговування, як гетерогенний процес, протікає в дифузійній області, хоча можливі змішані дифузійно-кінетичні або кінетичні режими.

Інтенсифікація вилуговування досягається одночасною сорбцією вилуговуваного компоненту на смолах (так зване дифузійне вилуговування), внесенням бактерій (бактерійне вилуговування), застосуванням підвищених те-

мператур до 300 °С і тиску до 5 Мн/м² (50 кгс/см²) – автоклавне вилуговування. Іноді вилуговування здійснюється в режимі «киплячого шару», з віброперемішуванням, з ультразвуковою кавітацією.

Вилуговування проводять з відвалів бідної руди (купчасте вилуговування) або безпосередньо з рудного тіла, якщо руда пориста або тріщиновата. Для створення необхідною тріщиноватості руду розпушують шляхом вибухів з використанням звичайних вибухових речовин або атомних зарядів (підземне вилуговування). У цих випадках розчини подають на руду зверху, збагачені (що просочилися через неї) розчини збирають у виробленнях знизу, подають їх на установку для виділення металу і збіднений розчин після регенерації розчинника повертають для повторного використання.

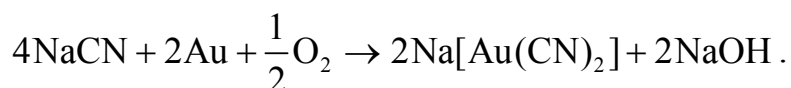
Ефективність вилуговування визначається повнотою витягання цінних компонентів, концентрацією витягваних компонентів і шкідливих домішок в кінцевому розчині, витратою матеріалів, електроенергії, пара, витратами робочої сили, швидкістю процесу. Переклад витягнутого металу у водний розчин (вилуговування) іноді здійснюється попутно в процесі мокрого подрібнення (у млинах, класифікаторах) або в спеціальній апаратурі (чани для вилуговування, автоклави).

Автоклав (від *авто...* і латинського *clavis* – ключ) – апарат для проведення різних процесів при нагріві і під тиском вище атмосферного. У цих умовах досягається прискорення реакції і збільшення виходу продукту. Автоклави бувають що обертаються, коливаються, горизонтальні, вертикальні і колонні. Автоклавами є судина або замкнутий, або з кришкою, що відкривається. При необхідності забезпечуються внутрішніми, зовнішніми або виносними теплообмінниками, механічними, електромагнітними, або пневматичними перемішувачами пристроями і контрольно-вимірювальними приладами для вимірювання і регулювання тиску, температури, рівня рідини і тому подібне. Конструкція і основні параметри промислового автоклава різноманітні, ємність від декількох десятків см³ до сотень м³, призначаються для роботи під тиском до 150 Мн/м² (1500 кгс/см²) при температурі до 500 °С. Для хіміч-

них виробництв перспективні безсальнікові автоклави з екранованим електродвигуном, що не вимагає ущільнення. Ротор цього електродвигуна насаджений безпосередньо на вал мішалки і накритий герметичним тонкостінним екраном з немагнітного матеріалу, що не перешкоджає проникненню магнітних силових ліній від статора електродвигуна до ротора.

Одним з напрямів гідрометалургії є ціанування. **Ціанування** в гідрометалургії – спосіб витягання металів (головним чином золото і срібло) з руд і концентратів виборчим розчиненням їх в розчинах ціанідів лужних металів. Вибірковість розчинення досягається слабкою концентрацією розчину (0,03...0,3 % ціаніду), завдяки чому він мало взаємодіє з іншими компонентами руди. Розчинення золота і срібла в ціаністому розчині відбувається у присутності розчиненого у воді кисню; підвищення його концентрації інтенсифікує процес. Вперше розчинення золота і срібла в ціаністих розчинах вивчив в 1843 р. П.Р. Багратіон. Його дослідження доповнили Ф. Ельснер (Германія, 1846 р.) і М. Фарадей (1856 р.). У виробничу практику ціанування увійшло на початку 90-х рр. 19 ст. (патенти Дж. Мак-Артур і братів Р. і У. Форрест, Великобританія, 1887 р. і 1888 р.).

Ціаніди, солі синильної кислоти (HCN). Ціаніди лужних металів MeCN і лужноземельних металів Me(CN)₂ (де Me – метал) термічно стійкі, у водних розчинах гідролізуються. Ціаніди важких металів термічно нестійкі, у воді, окрім Hg(CN)₂, нерозчинні. При окисленні ціаніди утворюють ціанати (наприклад, 2KCN+O₂→2KOCN). Багато металів при дії надлишку ціаніду калію або ціаніду натрію дають комплексні з'єднання, що використовується, наприклад, для витягання золота і срібла з руд



Золото і срібло з розчину виділяють електролітичним осадженням або при дії металевого цинку. Розчини ціанідних комплексів золота, срібла, цин-

ку і інших металів використовують в гальванотехніці для отримання покриттів. Ціанування застосовують в органічному синтезі, наприклад для отримання нітрилів, як каталізатор. Ціаніди дуже токсичні.

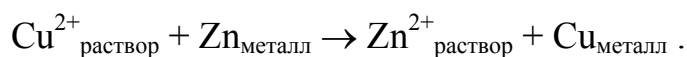
Ціанати, солі і ефіри ціаністої кислоти (HOCN). Солі, на відміну від самої кислоти, з'єднання вельми стійкі; наприклад, для NaOCN $t_{пл}$ 550 °С; KOCN розкладається, не плавлячись, лише при температурі 700 °С. Ціанати лужних металів розчинні у воді, не розчинні в спирті і ефірі; їх отримують окисленням відповідних ціанідів (киснем повітря, оксидами свинцю PbO, PbO₂ і ін.) і застосовують в різних синтезах, наприклад для отримання семікарбазида. Амонієва сіль NH₄OCN, на прикладі якої Ф. Велер (1828 р.) вперше здійснив синтез органічної речовини (сечовини) з неорганічного, може бути отримана обмінною реакцією з ціанату срібла і хлориду амонію. Ефіри ціаністої кислоти існують в двох ізомерних формах: ROCN і RNCО. Ціанати ROCN практичного значення не мають. Для запобігання розкладанню ціанідів в розчини вводять в кількості 0,005...0,02 % захисний луг у вигляді вапна або їдкого натру.

У основі теорії процесів ціанування лежать закономірності кінетики розчинення на неоднорідній поверхні (при катодній деполяризації киснем) і дифузійного розчинення металів (при одночасній дифузії ціаніду і кисню). Велике значення мають закономірності взаємодії реагентів з мінералами, що враховують їх склад і структуру. У промисловості застосовують 2 методи ціанування: просочування (перколяція) розчинів через шар мілко роздрібної руди або пісків і перемішування пульпи при її інтенсивній аерації. З розчину золото і срібло часто осідають цинковим пилом.

В даний час розвивається сорбційне ціанування, що суміщає процеси вилуговування і витягання розчиненого золота і срібла з пульпи сорбцією аніонітами або активованим вугіллям. Цей вид ціанування ефективний при переробці труднофільтруючих шламістих руд. Витягання золота при ціануванні пульп складає 90...96 %, при витраті ціаніду натрію 0,25...3 кг/т і захисному луку 0,5...5 кг/т.

Осадження металів або їх з'єднань з розчинів здійснюється електролізом (мідь, цинк і ін.), відновленням більш електронегативним металом – цементацією (мідь, срібло, золото і ін.), сорбцією іонообмінними смолами або вугіллям, рідинною екстракцією з'єднань металу органічними розчинниками з подальшою реекстракцією у водний розчин і осадженням з нього чистого металу або хімічної сполуки.

Цементация в кольоровій металургії – гідрометалургійний процес, заснований на витісненні більш електропозитивних металів з розчинів їх з'єднань менш електропозитивними металами, що знаходяться в твердому стані. Наприклад, нормальний електрохімічний потенціал міді +0,344 В, цинку –0,762 В; ця різниця потенціалів дозволяє здійснювати реакцію



Чим більше різниця потенціалів, тим менше залишковий вміст в розчині металу, що облягає. Цементацию широко застосовують для очищення розчинів від домішок і для витягання металів з розчинів. Процес може бути застосований також для осадження металів з розплавлених шлаків.

Сорбція (від латів. *sorbeo* – поглинаю) – поглинання твердим тілом або рідиною речовини з навколишнього середовища. Поглинаюче тіло називається сорбентом, речовина, що поглинається ним – сорбітом (або сорбтивом). Розрізняють поглинання речовини всією масою рідкого сорбенту (абсорбція); поверхневим шаром твердого або рідкого сорбенту (адсорбція). Поглинання речовини з газового середовища всією масою твердого тіла або розплав називається також оклюзією. Сорбція, що супроводжується хімічною взаємодією сорбенту з речовиною, що поглинається, називається хемосорбцією. При сорбції пари високо пористими тілами часто має місце капілярна конденсація. У сорбційних процесах різні види сорбції зазвичай протікають одночасно. У біологічних системах велику роль грає адсорбція певних речовин на поверхні кліток і мембранах внутріклітинних структур, а також абсорбція ор-

ганоїдами клітки і молекулами біополімерів. Для біологічних систем характерна висока специфічність (вибірковість) сорбції, що визначається особливостями просторової конфігурації молекул сорбенту. Ці макромолекули грають роль рецепторів для відповідного сорбіту. Прикладами сорбції може служити скріплення молекул CO_2 хлоропластами при фотосинтезі у рослин, амінокислот – еритроцитами, що переносять їх до тканинних кліток, прикріплення фагу до поверхні чутливих до нього бактерійних кліток і ін.

Переробка осаду з метою подальшого очищення виділеного з'єднання або чорного металу або безпосереднє отримання готового товарного металу може здійснюватися: перекристалізацією, сублімацією, прожаренням, переплавленням, електролізом з водних або розплавлених середовищ. При хімічних взаємодії металу з розчинником нейтральний атом металу переходить в іонний стан, утворюючи розчинне з'єднання. Розчинення відбувається легко у разі вилуговування рудий або концентратів, в яких метал присутній в окисленій (іонною) формі. Прикладом можуть служити окислені мідні і уранові руди, обпалені цинкові концентрати, продукти хлоруючого випалення. В деяких випадках для витягання металу розчинником необхідне попереднє окислення киснем або іншим окислювачем (наприклад, при содовому вилуговуванні рудий, що містять 4-валентний уран, для перекладу останнього в 6-валентний). При розчиненні металів (самородних або відновлених) неминуче окислення їх для переходу в іонний стан. Окислення металу з одночасною іонізацією окислювача (наприклад, розчиненого у воді молекулярного кисню) у разі благородніших металів термодинамічно можливо лише при витраті енергії, яка, наприклад, може бути отримана при утворенні комплексного іона (ціанування золота і срібла, аміачне вилуговування металеві міді, нікелю).

Розчинення мінералів з різними видами хімічного зв'язку в кристалічній решітці (ковалентна, металева, іонна) характерний для вилуговування сульфідів, арсенідів, селенідів, телуридів. Розчинення цих мінералів, якщо заздалегідь не проведено окислювальне випалення, в більшості випадків також

вимагає окислення в пульпі, наприклад при аміачному вилуговуванні мідно-нікелевих сульфідних руд в автоклаві під тиском кисню або повітря.

Пульпа – суміш тонкоподрібненого (дрібніше 1,0...0,5 мм) корисної копалини з водою. Пульпа утворюється при подрібненні рудий перед збагаченням, при гідроздобичі, гідротранспорті і тому подібне

Від щільності (відношення маси твердої і рідкої фаз) і дисперсності (кількість класів різної великої) залежать в'язкість пульпи, що зростає із збільшенням щільності і кількості тонких класів (мікронних розмірів), а також швидкість осідання твердих частинок, що зменшується з підвищенням щільності пульпи і вмісту в ній дрібних частинок.

Перенесення розчинника і видалення продуктів реакції відбувається в об'ємі розчину конвекцією (турбулентною дифузією), а в шарі на межі з мінералом – молекулярною (тепловою) дифузією. Зазвичай реакція, що відбувається при гідрометалургійному витяганні, знаходиться в дифузійній області; визначальним чинником є швидкість дифузії речовини, лімітуючи перебіг реакції. Зростання швидкості розчинення мінералу відбувається при збільшенні його відносної поверхні (тобто ступені подрібнення), при прискоренні перемішування і при підвищенні температури.

Форма поверхні і розмір частинок мінералу, що розчиняється, визначають функціональну залежність кількості металу, що розчинився, від часу контакту з розчином; тому вони впливають на ступінь витягання і на об'єм апаратів для вилуговування.

Розчинниками для вилуговування з'єднань є переважно сірчана кислота (ванадій, мідь, цинк), сода (ванадій в карбонатних рудах, молібден, вольфрам), їдкий натр (глинозем, вольфрам), аміак (мідь, нікель), ціаністі солі (золото, срібло), сірчистий натрій (сурма, ртуть), розчини хлору і хлоридів (благородні метали, свинець, рідкісні метали), тіосульфати (золото, срібло).

Для рідинної екстракції застосовують різні з'єднання (наприклад, розчин трибутилфосфату і ди-2-етилгексилфосфату в гасі і ін.). Після екстракції очищене з'єднання металу витягується з органічного розчинника водним розчином, часто з добавкою кислоти або ін. реагенту. З розчину метали осі-

дають методом цементації або вугіллям, або воднем під тиском. Застосовуються також аніоніти або катіоніти. Після сорбції з'єднання металу знімається розчинником з іоніту і останній піддається регенерації.

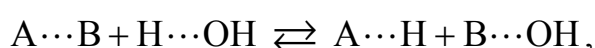
При великих масштабах гідрометалургійного виробництва (наприклад, при вилугованні міді з окислених крупно кускових руд) обробка іноді здійснюється зрошуванням штабелів руді слабкими розчинами сірчаної кислоти. Мідьвмісні розчини дренуються в збірні резервуари, а потім в цементатори. Для роздроблених і розсортованих піскових фракцій руд (наприклад, золотих) застосовується просочування розчину в чанах через шар добре фільтруючого завантаження. Для інтенсифікації цього процесу розчин іноді заздалегідь насичають повітрям, створюють вакуум під фільтруючим днищем. Для вилуговання тонкомолотого матеріалу застосовують чани для перемішування (механічною, пневматичною і пневмомеханічною) пульпи. Для безперервного вилуговання зазвичай їх сполучають послідовно. Іноді можливі комбіновані схеми вилуговання: зернистого класифікованого матеріалу – просочуванням, відокремленого дрібного матеріалу (шламу) – перемішуванням.

***Шлам** (німецький Schlamm, буквально – грязь) – порошкоподібний продукт, що містить зазвичай благородні метали, випадні в осад при електролізі міді, цинку і інші метали; нерозчинні відкладення (з води) в парових казанах у вигляді мула і твердих шматків. Для видалення шламу проводять періодичне продування казана; застосовують також термосифонне видалення шламу; мулистий осад кам'яного вугілля або руди при мокрому збагаченні; осад у вигляді дрібних частинок, що виділяються при відстоюванні або фільтрації рідини.*

В окремих випадках можливо і інше апаратне оформлення вилуговання, наприклад в автоклавах безперервної і періодичної дії. Вилуговання кислими розчинами проводиться в сталевій гумованій, керамічній або іншій кислототривкій апаратурі; для лужних розчинів придатна сталева, іноді дерев'яна апаратура. Методи рідинної екстракції або доповнюють вилуговання, або застосовуються для прямого витягання з'єднань металів з руд. Екстракція проводиться за принципом протитечії в колонках екстракцій (екстракт і розчин, що відходить, безперервно видаляють у різних напрямках). Обезводнення і промивка проводяться в згущувачах (гребкові з центральним

і периферичним приводом, багатоярусні) і фільтрах (вакуум-фільтри і фільтр-преси безперервної і періодичної дії). Осадження з розчинів проводиться в апаратах, конструкція яких залежить від осаджуваного матеріалу. Для хімічних (розчинних) осаджувачів застосовують реактори і фільтри. Порошкоподібні осаджувачи (цинковий, алюмінієвий пил) вводяться в змішувачі з розчином, осадження потім може продовжуватися усередині перекачуючого насоса, в трубопроводі і через шар осаджувача на фільтрі. Можна облягати метал або його з'єднання в самій пульпі (наприклад, зануренням в пульпу сітчастих корзин з іонітом). Порошкові осаджувачи після контакту з розчином можна виділяти флотацією. Осадження кусковими осаджувачами (залізо для міді, цинкова стружка або вугілля для золота) проводять в жолобах або ящиках з перегородками для зигзагоподібного руху розчину вгору і вниз через шар осаджувача. Можливе виділення домішок (наприклад, залоза) гідролізом з очищеного розчину з подальшим отриманням основного металу (наприклад, цинку) осадженням на катоді електролізом з нерозчинними анодами.

Гідроліз (від *гідро.* і греч. *lysis* – розкладання, розпад), реакція іонного обміну між різними речовинами і водою. У загальному вигляді гідроліз можна представити рівнянням:

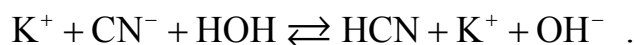


де $A \cdots B$ – речовина яка гідролізується, $A \cdots H$ і $B \cdots OH$ – продукти гідролізу.

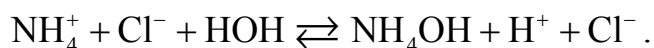
Рівновага в процесі гідролізу солей підкоряється закону діючих мас. Якщо в результаті гідролізу утворюється нерозчинне або легко летуче речовина, гідроліз йде практично до повного розкладання початкової солі. У решті випадків гідроліз солей проходить тим повніше, чим слабкіше відповідна солі кислота або підстава.

Якщо гідролізу піддається сіль, утворена слабкою кислотою і сильним лугом, наприклад KCN, розчин має лужну реакцію; це пояснюється тим, що

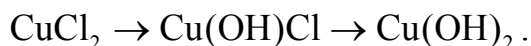
аніон слабкої кислоти частково зв'язує іони H^+ , що утворилися при дисоціації води, і в розчині залишається надлишок іонів OH^- :



Розчин солі сильної кислоти і слабкої луги, наприклад NH_4Cl – кислий:



Якщо заряд катіона (або аніона) соли більше одиниці, то гідроліз часто приводить до утворення кислих (або основних) солей як продукти першого ступеня процесу, наприклад:



Кількісною характеристикою гідролізу солей може служити ступінь гідролізу (**a**), визначуваний відношенням концентрації гідролізованої частини молекул до загальної концентрації даної солі в розчині; в більшості випадків вона невелика. Так, в 0,1 молярних розчинах ацетату натрію CH_3COONa або хлориду амонію NH_4Cl при 25 °C: **a**=0,01 %, а для ацетату амонію CH_3COONH_4 : **a**=0,5 %. З підвищенням температури і розбавленням розчину ступінь гідролізу збільшується.

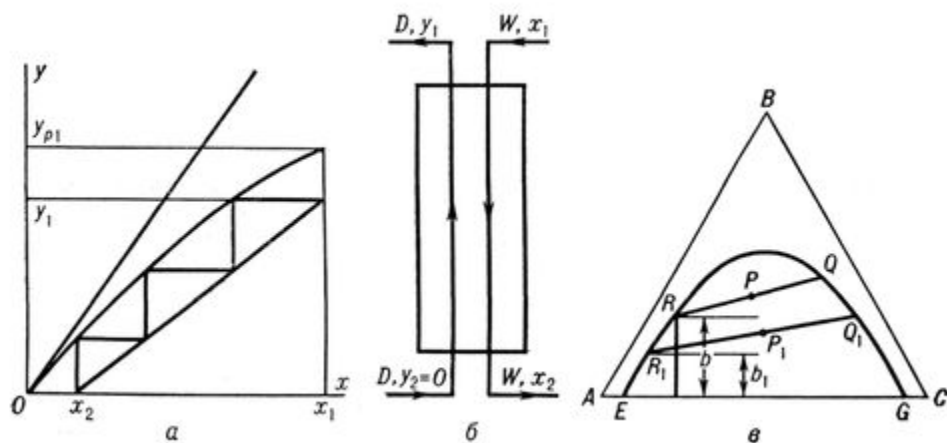
Екстракція (від лат. *extractio* – витягання), екстрагування – процес розділення суміші рідких або твердих речовин за допомогою виборчих (селективних) розчинників (екстрагентів).

Процес екстракції включає 3 послідовних стадії: змішання початкової суміші речовин з екстрагентом; механічне розділення (розшарування) двох фаз, що утворюються; видалення екстрагента з обох фаз і його регенерацію з метою повторного використання. Після механічного розділення отримують розчин витягнутої речовини в екстрагенті (екстракт) і залишку початкового

розчину (рафінат) або твердої речовини. Виділення екстрагованої речовини з екстракту і одночасно регенерація екстрагента проводиться дистиляцією, випаровуванням, кристалізацією, висолуванням і тому подібне.

Достоїнствами екстракції є низькі робочі температури, рентабельність витягання речовин з розбавлених розчинів, можливість розділення сумішей, що складаються з близько киплячих компонентів, і азеотропних сумішей, можливість поєднання з іншими технологічними процесами (ректифікацією, кристалізацією), простота апаратури і доступність її автоматизації. Недоліком екстракції у ряді випадків є трудність повного видалення екстрагента з речовин, що екстрагуються.

Екстракція підкоряється законам дифузії і рівноважного розподілу. При екстракції з рідин після змішання початкового розчину з екстрагентом і розшаруваннями суміші, що утворилася, концентрація у речовини (В), що екстрагується, у фазі екстракту більше його концентрації x у фазі рафінату. При взаємній нерозчинності екстрагента (С) і розчинника (Л) початкового розчину залежність y від x для рівноважної системи (для якої y позначається як y_p) зображається в діаграмі $y-x$ (рис.5.1, а).



а – діаграма рівноваги для систем, в яких екстрагент і розчиннику початкового розчину взаємно нерозчинні; б – схема одноразової екстракції при зустрічному русі початкового розчину і екстрагента; в – діаграма рівноваги для систем, в яких екстрагент і розчинник початкового розчину частково розчинні

Рисунок 5.1 – Графічне визначення числа ступенів рівноваги

Якщо розчин розбавлений, а речовина В у екстракті знаходиться в неасоційованому і недісоційованому станах, відношення

$$\frac{y_p}{x} = K_p$$

зветься коефіцієнт розподілу.

Коефіцієнт розподілу величина постійна, не залежна від концентрації, і лінія рівноваги в діаграмі $y-x$ є прямою; інакше K_p – функція концентрації, і лінія рівноваги криволінійна. K_p завжди залежить від температури, практично не залежить від тиску; визначається він експериментальним шляхом.

Унаслідок короткочасності і недосконалості акту змішання екстрагента і початкового розчину дійсна (робоча) концентрація y завжди менше рівноважною y_p . Ступінь наближення y до y_p характеризує ефективність екстракції, а різниця $y_p - y$ є його рушійною силою.

В результаті одноразової екстракції можливий порівняно невеликий ступінь витягання речовини В з початкового розчину, тому удаються до багатократного повторення актів змішання і подальшого розшарування взаємодіючих фаз при їх зустрічному русі (рис.1, б). Якщо в початковому розчині концентрація речовини В зменшується від x_1 до x_2 , то його концентрація y фази екстракту зростає від 0 до y_1 . З рівняння матеріального балансу екстракції:

$$D y_1 = W(x_1 - x_2) = M,$$

де D і W – відповідно, витрати чистого екстрагента і чистого розчинника.

Можна визначити витрату екстрагента:

$$D = \frac{W(x_1 - x_2)}{y_1}.$$

Перше з приведених рівнянь описує пряму (рис.1, а), що проходить через точки з координатами $(x_1, 0)$ і (x_1, y_1) . У приведених виразах x_1 і y_1 – концентрації щодо чистого розчинника А і чистого екстрагента С. Очевидно, що за інших рівних умов витрата екстрагента росте у міру зменшення концентрації (x_2) речовини В у рафінаті і зменшення його концентрації y_1 в екстракті.

Кінетика екстракції описується загальним рівнянням масообміну.

$$M = K \cdot \Delta c \cdot F \cdot t,$$

де M – кількість екстрагованої речовини, K – коефіцієнт масопередачі, Δc – середня різниця концентрацій речовини, що екстрагується, в обох фазах, F – величина між фазної поверхні, t – час.

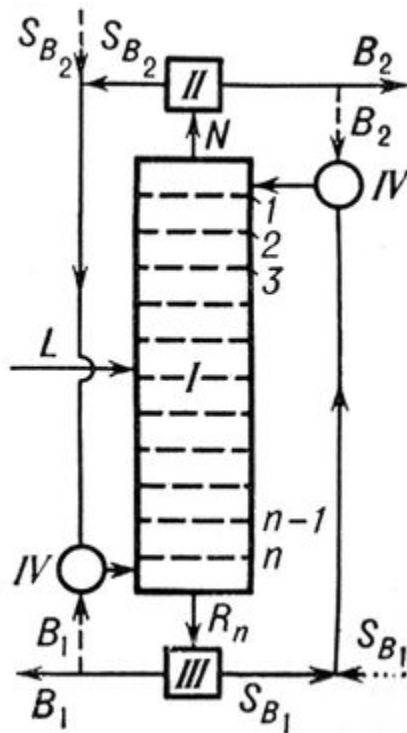
Величина Δc однозначно визначається заданими концентраціями x , y і y_p , тому для досягнення великих значень M прагнуть збільшити K шляхом турбулізації потоків взаємодіючих фаз і F – шляхом диспергування однієї з фаз (екстрагента або початкового розчину) на дрібні крапельки. Точне значення K поки не може бути розраховано теоретичним шляхом, тому ефективність процесу екстракції виражають, як і при ректифікації або абсорбції, числом ступенів рівноваги (ідеальних тарілок). Графічне визначення числа ступенів рівноваги показано на рис.5.1,а.

У разі часткової розчинності розчинника А і екстрагента С рівновага системи зображається в площині рівностороннього трикутника (рис.5.1,в). Кожній крапці усередині трикутника відповідає потрійна суміш, в якій концентрації компонентів А, В, С вимірюються довжинами перпендикулярів, опущених на сторони, що проти лежать. Під кривою EG (бімодальної кривої) розташована область гетерогенних сумішей, а над кривої – гомогенних розчинів. Процеси екстракції, оскільки в них чергуються акти змішання і розширення фаз, протікають тільки в гетерогенній області. Змішавши початковий розчин з деякою кількістю екстрагента, отримаємо потрібну гетерогенну су-

міш P , яка розшаровується на екстракт Q і рафінат R з концентрацією речовини V . Якщо змішати рафінат зі свіжою порцією екстрагента, отримаємо нову гетерогенну суміш P_1 , яка розшарується на екстракт Q_1 і рафінат R_1 з нижчою концентрацією Q_1 . Положення прямих QR і Q_1R_1 , називається конодами, визначається для кожної системи експериментальним шляхом. Продовжуючи акти змішання і розшарування, можна добиватися подальшого пониження концентрації компоненту в рафінаті, тобто підвищення ступеня екстракції. Абсолютно очевидно, що число побудованих конод (їх може бути скільки завгодно) рівне числу ступенів рівноваги. У приведеному прикладі періодичної екстракції після кожного акту змішання і розшарування падає концентрація V як у рафінаті, так і в екстракті. Для підвищення концентрації речовини V у екстракті і більшого його вичерпання з рафінату у багатьох випадках удаються до екстракції з так званою зворотною флегмою. Суть цього процесу зводиться до часткового відділення екстрагента від екстракту і початкового розчинника від рафінату і зворотного повернення доль цих фракцій в апарат назустріч потокам, що йдуть.

Для розділення екстракції двох компонентів (V_1 і V_2), особливо з близькою розчинністю в початковому розчиннику, часто використовують два екстрагента з різною селективністю. Початковий розчин поступає в середню частину екстрактора, один з екстрагентів – у верхню частину, інший – в нижню. В результаті компонент V_1 переходить у фазу одного екстрагента, компонент V_2 – у фазу іншого (рис.5.2).

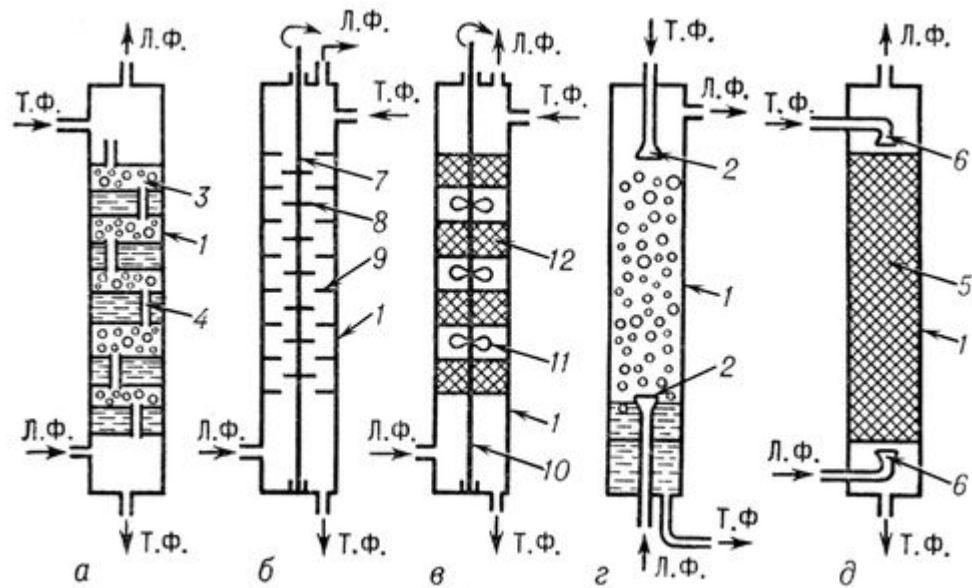
Найбільш ефективна безперервна екстракція, здійснювана в багатоступінчастих апаратах (екстракторах) при протитечії початкового розчину і екстрагента. В цьому випадку заданий ступінь екстракції досягається при найменшій витраті екстрагента. Багатоступінчасті екстрактори (рис.5.3,а,б,в) зазвичай є вертикальними колонами, розділеними поперечними перфорованими тарілками, дисками, що обертаються, мішалками і тому подібне на ступені (секції).



I – колона; II – установка для регенерації екстрагента S_{B2} ; III – установка для регенерації екстрагента S_{B1} , IV – додаткові змішувачі (у разі роботи з флегмою); 1,2,3 ..., n-1, n-номера ступенів; L – початковий розчин; N – сирий екстракт; R_n – сирий рафінат; B_1, B_2 – компоненти, що екстрагуються.

Рисунок 5.2 – Схема установки безперервної дії для екстракції двома розчинниками

У кожному ступені відбувається перемішування взаємодіючих фаз і їх розшарування. Таким чином, початковий розчин і екстрагент багато разів перемішуються і розшаровуються. Ефективність цих апаратів оцінюється к.к.д. окремих ступенів або висотою апарату, еквівалентною одному ступеню рівноваги – теоретичній тарілці (аналогічно ректифікації). Поширення набули екстрактори сітчасті і з механічним перемішуванням. У сітчастих (рис.5.3,а) ступені розмежовані перфорованими горизонтальними тарілками і повідомляються між собою переливними трубками. Одна з контактуючих рідин, проходячи через отвори тарілок, диспергується, чим створюється велика поверхня контакту із зустрічною рідиною, що протікає по переливних трубках у вигляді суцільної фази.

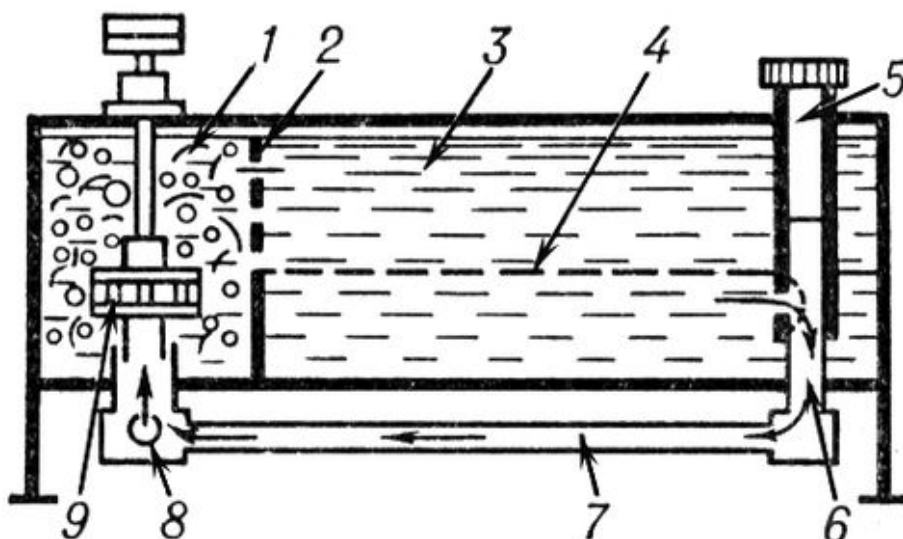


а – колона з сітчастими тарілками; б – роторно-дисковий екстрактор; в – колона з секціями насадок змішувачів і відстійних, що чергуються; г – розпилювальна колона; д – колона насадки; 1 – колона; 2, 6 – розпилювачі; 3 – сітчаста тарілка; 4 – переливні трубки; 5, 12 – насадки; 7, 10 – вали; 8 – плоский ротор; 9 – кільцеві перегородки; 11 – мішалки

Рисунок 5.3 – Схеми колон екстракцій

Екстрактори з механічним перемішуванням діляться на роторно-дискових (рис.5.3,б) і з секціями насадок змішувачів і відстійних, що чергуються (рис.5.3,в). У роторно-дискових екстракторах диски, що обертаються, перемішують і диспергують рідини, після чого вони розшаровуються. У екстракторах з секціями змішувачів і насадок лопатеві або турбінні мішалки розміщені на загальному вертикальному валу поперемінно з шарами нерухокої насадки (кільця Рашигу, спіралі, пакети сіток і ін.). Перемішані рідини, пройшовши через шари насадки, розшаровуються. Застосовуються також екстрактори з безперервним контактом взаємодіючих фаз (розпилювальні, насадочні), не розділені на окремі ступені, їх ефективність при достатній висоті вимірюється декількома ступенями. Розпилювальні екстрактори (рис.5.3,г) забезпечені соплами, інжекторами і тому подібне для диспергування взаємодіючих рідин. Такі апарати відрізняються простотою і високою продуктивністю, але порівняно невисокою ефективністю. Декілька ефективніші, але менш продуктивні екстрактори (рис.5.3,д) насадок, наповнені кільцями Ра-

шигу, кільцями Палю і ін. Часто використовуються екстрактори ящичні, які розділені вертикальними перегородками на ступені, кожна з яких складається з камер змішувача і відстійної (рис.5.4). Розташовані в камері змішувача турбінні мішалки перемішують рідини і одночасно транспортують їх із ступеня в ступінь.



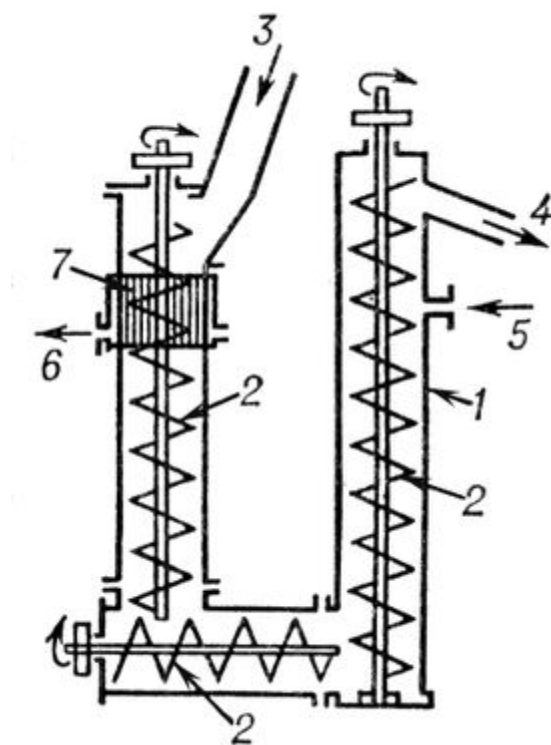
1 – камера змішання; 2 – жалюзійна перегородка; 3 – відстійна камера; 4 – межа розділу фаз; 5, 6 – регулюючі трубки; 7 – рециркуляційна трубка; 8 – всмоктуючий колектор; 9 – турбінна мішалка.

Рисунок 5.4 – екстрактор Ящика

Такі екстрактори можуть працювати при будь-якому співвідношенні початкового розчину і екстрагента, зберігаючи при цьому робочі концентрації рідин при припиненні процесу.

Для екстракції нестійких з'єднань (наприклад, антибіотиків) використовуються відцентрові екстрактори, ротор яких складається з набору циліндрів, перфорованих з обох кінців, або спіральних стрічок. Початковий розчин і екстрагент рухаються назустріч один одному, причому важча рідина – від центру до периферії, а легша – у зворотному напрямі. Контакт рідин відбувається на шляху їх руху, а диспергування – при проходженні через перфоровані частини циліндрів.

Екстракція з твердих речовин зображається діаграмою фазової рівноваги, показаною на рис.5.1,а. В цьому випадку залежно від конструкції використовуваного апарату екстрагент проходить або через шар нерухокої твердої фази, або переміщується з нею, або рухається в протитечії до твердої фази, переміщуваної різними транспортними пристроями. Застосовується, наприклад, безперервний протитечійний екстрактор (рис.5.5), де тверда фаза переміщується перфорованими шнеками уздовж U-образного циліндрового корпусу назустріч екстрагенту. Екстракт відводиться через проціджувач – циліндровий лист з вертикальними прорізами.



1 – корпус; 2 – перфоровані шнеки; 3 – введення твердої фази; 4 – відведення твердої фази; 5 – введення екстрагента; 6 – відведення екстрагента; 7 – проціджувач.

Рисунок 5.5 – Безперервний протитечійний екстрактор

Гідністю екстракції при роботі з короткоживучими радіоактивними ізотопами є також експресність. У таких процесах екстрагенти повинні володіти радіаційною стійкістю. Для забезпечення безпеки людини при екстракції радіоактивних речовин застосовують дистанційне керування.

6 ЕЛЕКТРОЛІЗ

Електроліз – фізико-хімічне явище, що полягає у виділенні на електродах складових частин розчинених речовин або інших речовин, вторинних реакцій, що є результатом, на електродах, яке виникає при проходженні електричного струму через розчин або розплав електроліту.

У здійсненні технологічних процесів виробництва кольорових металів і сплавів значна роль відводиться електрометалургійним процесам. До електрометалургійних відносяться ті процеси, в яких електрична енергія вводиться в металургійний агрегат для перетворення на теплову енергію, здійснення хімічних реакцій, а також для створення електромагнітного поля з метою обробки матеріалів (електромагнітна сепарація, електроімпульсна обробка і ін.). Таким чином електроліз – це сукупність окислювально-відновлювальних реакцій, які протікають на електродах в розчинах або розплавах електролітів при пропусканні через них електричного струму.

Якщо на електродах, що знаходяться в електроліті (наприклад, в розчині солі або кислоти) виникає деяка різниця потенціалів, то незалежно від того, виникла вона в результаті перетворення енергії хімічних реакцій на електричну, або унаслідок приєднання до електродів полюсів якого-небудь стороннього джерела струму - в розчині почнеться направлений рух іонів. Позитивно заряджені іони (катіони) рухатимуться до катода; а негативно заряджені іони (аніони) - до анода.

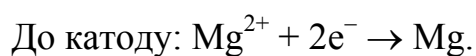
На катоді джерела струму відбувається процес передачі електронів катіонам з розчину або розплав, тому катод є «відновником». На аноді відбувається віддача електронів аніонами, тому анод є «окислювачем». При електролізі як на аноді так і на катоді можуть відбуватися конкуруючі процеси. При проведенні електролізу з використанням інертного (що не витрачається) анода, наприклад, графіту або платини, як правило, конкурують є два окислювальних і відновних процесу: на аноді – окислення аніонів і гідроксид-іонів, на катоді – відновлення катіонів і іонів водню.

При проведенні електролізу з використанням активного (що витрачається) анода процес ускладнюється і конкуруючими реакціями на електродах є наступні:

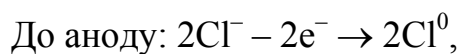
– на аноді – окислення аніонів і гідроксид-іонів, анодне розчинення металу – матеріалу анода;

– на катоді – відновлення катіона солі і іонів водню, відновлення катіонів металу, отриманих при розчиненні анода.

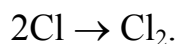
Для здійснення електролізу до негативного полюса зовнішнього джерела струму приєднують катод, а до позитивного – анод і занурюють їх в електроліт. При проходженні струму через електроліт катіони під дією електричного поля рухаються до катода, а аніони – до позитивного електроду – анода. Наприклад, при електролізі розплаву $MgCl_2$ катіони магнію, підійшовши до катода, взаємодіють з електронами, що приходять по зовнішньому ланцюгу, відновлюються:



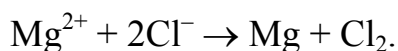
Аніони хлору переміщуються до позитивного електроду і, віддаючи надмірні електрони, окислюються. При цьому первинним процесом є окислення іонів хлору:



а вторинним – скріплення атомів хлору, що утворюються, в молекули:



Складаючи рівняння електродних процесів, отримаємо сумарне рівняння окислювально-відновлювальних реакції, що протікає при електролізі розплаву $MgCl_2$:



Ця реакція не може протікати мимоволі, енергія, необхідна для її здійснення, поступає від зовнішнього джерела струму. В ході цієї реакції електрична енергія перетворюється на хімічну. При виборі найбільш вірогідного процесу на аноді і катоді виходять з положення, що протікає та реакція, яка вимагає найменшої витрати енергії.

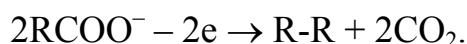
При електролізі розчинів солей з інертним електродом використовують наступні правила.

1. На аноді можуть утворюватися наступні продукти:

а) при електролізі розчинів, що містять аніони F^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , OH^- виділяється кисень;

б) при окисленні галогенід-іонів виділяються вільні галогени ;

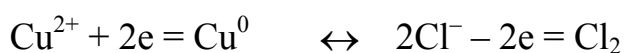
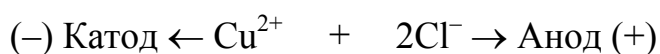
в) при окисленні аніонів органічних кислот відбувається процес:



2. При електролізі розчинів солей, що містять іони, розташовані у ряді напруги лівіше Al^{3+} , на катоді виділяється водень; якщо іон розташований правіше за водень, то виділяється метал.

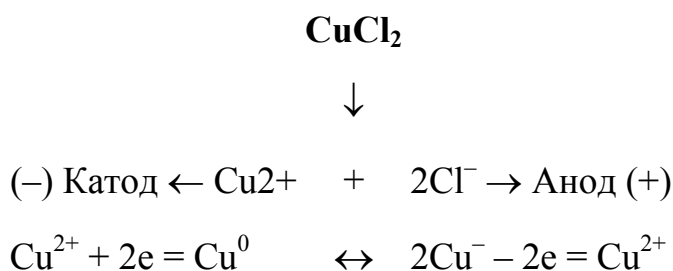
3. При електролізі розчинів солей, що містять іони, розташовані між Al^{3+} і H^+ , на катоді можуть протікати конкуруючі процеси як відновлення катіонів, так і виділення водню.

Розглянемо як приклад електроліз водного розчину хлориду міді на інертних електродах. У розчині знаходяться іони Cu^{2+} і Cl^- , які під дією електричного струму прямують до відповідних електродів:



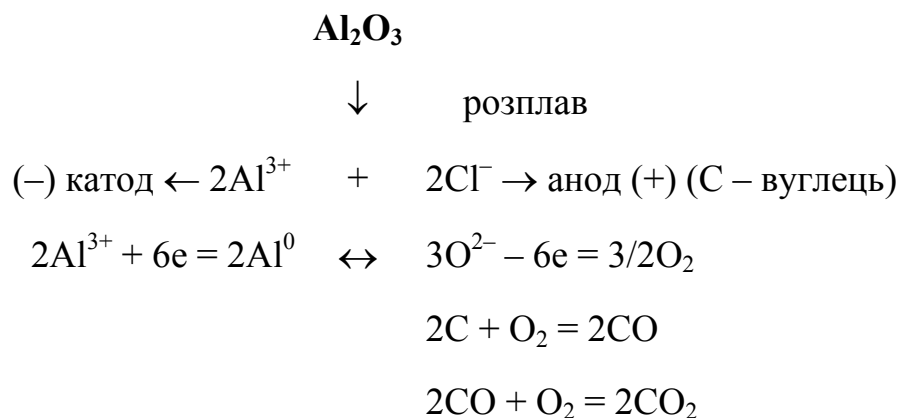
На катоді виділяється металева мідь, на аноді – газоподібний хлор.

Якщо в розглянутому прикладі електролізу розчину CuCl_2 як анод узяти мідну пластинку, то на катоді виділяється мідь, а на аноді, де відбуваються процеси окислення, замість розрядки іонів Cl^- і виділення хлору протікає окислення анода (мідь). У цьому випадку відбувається розчинення самого анода, і у вигляді іонів Cu^{2+} він переходить в розчин. Електроліз CuCl_2 з розчинним анодом можна записати так:



Таким чином, електроліз розчинів солей з розчинним анодом зводиться до окислення матеріалу анода (його розчиненню) і супроводжується перенесенням металу з анода на катод. Ця властивість широко використовується при рафінуванні (очищенню) металів від забруднень.

Для отримання високоактивних металів (калію, алюмінію і ін.), легко вступаючих в взаємодію з водою, застосовують електроліз розплаву солей або оксидів, наприклад



При електролізі водного розчину солі активного металу кисневмісної кислоти (наприклад, KNO_3) ні катіони металу, ні іони кислотного залишку не розряджаються

На катоді виділяється водень, а на аноді кисень, і електроліз розчину нітрату калію зводиться до електролітичного розкладання води.

Відзначимо, що електроліз розчинів електролітів проводити енергетично вигідно, ніж розплавів, оскільки електроліти плавляться при дуже високих температурах

Залежність кількості речовини, що утворилася при електролізі, від часу і сили струму описується узагальненим законом Фарадея:

$$m = \frac{E}{F} \cdot I \cdot t = \frac{M}{n \cdot F} \cdot I \cdot t,$$

де m – маса речовини, що утворилася при електролізі, г;

E – еквівалентна маса речовини, г/міль;

M – молярна маса речовини, г/міль;

n – кількість що віддаються або приймаємо електронів;

I – сила струму, А;

t – тривалість процесу, с;

F – константа Фарадея, що характеризує кількість електрики, необхідну для виділення 1 еквівалентної маси речовини ($F = 96500$ Кл/міль = 26,8 А·год/міль).

7 ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ

7.1 Технологічна схема виробництва титану

Промислові способи отримання титана і його основних з'єднань базуються на використанні як початкова сировина титанових концентратів, що містять не менше 92...94 % TiO_2 в концентратах рутилу, 52...65 % TiO_2 в концентратах ільменіту з розсипів і 42...47 % TiO_2 в концентратах ільменіту з корінних родовищ. Близько 50 % світового виробництва титанових концентратів базується на переробці руд розсипних родовищ і 50 % – на переробці руд корінних родовищ.

Збагачення рудий всіх розсипних і більшій частині руд корінних родовищ здійснюються з використанням на початку процесу найбільш простого і дешевого гравітаційного способу. При збагаченні складних корінних руд іноді використовують флотацію.

Процес не флотаційного збагачення, як правило, здійснюється в дві стадії. Перша стадія полягає в первинному гравітаційному збагаченні, при якому виходить чорновий колективний концентрат. Друга стадія полягає в селекції (доведенню) вказаного колективного концентрату методами магнітної і електричної сепарації з отриманням індивідуальних рутилу, ільменіту, цирконієвого, монацитового, дистенсиліманітового, ставролітового і інших концентратів.

У процесах первинного збагачення широке застосування отримали вдосконалені гідроциклони, багатоярусні конічні і багатосекційні гвинтові сепаратори і у меншій мірі концентраційні столи і інше устаткування сепарації.

Доведення чорнових колективних концентратів засноване на використанні в різному поєднанні електромагнітної і електростатичної сепарації. Найбільшою магнітною сприйнятливістю серед вхідних до складу колективних концентратів мінералів володіє ільменіт і наступний за ним монацит, тоді як рутил і циркон немагнітні.

Селекція вхідних до складу колективних концентратів немагнітних мінералів заснована на використанні різної їх електричної провідності, у міру убування якої вказані мінерали розташовуються в наступний ряд: магнетит–ільменит–рутил–хромит–лейкосен–гранат–монацит–турмалин–циркон–кварц.

Таким чином, якщо в колективному концентраті переважають рутил, циркон і алюмосилікати, то процес доведення починається зазвичай з переділу електростатичної сепарації. Якщо ж в колективному концентраті переважає ільменит, то технологічний процес доведення починається з переділу магнітної сепарації.

При доведенні чорнових колективних концентратів широко застосовується гвинтові сепаратори, пластинчасті і роликові магнітні сепаратори мокрої і сухої дії з високою напруженістю магнітного поля, магнітні сепаратори із стрічками, що перехрещуються, а також пневматичні і мокрі концентраційні столи і інше устаткування.

Останнім часом для підвищення витягання мінералів з початкової сировини все частіше використовується так званий процес оттирки, що полягає в обробці колективного концентрату розчинами лугу або слабкої плавикової кислоти при інтенсивному перемішуванні. При цьому з поверхні мінералів, зокрема рутилу і циркону, віддаляються залізисті і глинисті плівки, що утрудняють селекцію матеріалів.

Принципова схема виробництва. Процес виробництва чотирихлористого титану складається з п'яти основних переділів: підготовки сировини, хлорування, конденсації продуктів хлорування, очищення чотирихлористого титану і переробки відходів.

Підготовка сировини полягає в приготуванні брикетів з титанвмісного матеріалу і коксу, придатних для хлорування. Цей переділ включає операції дроблення, помелу, змішання, брикетування і прожарення брикетів.

Хлорування здійснюється в різних апаратах: а) із статичним або нерухомим шаром шихти (шахтні електропечі, шахтні хлоратори); б) з рідкою

ванною з розплавлених хлоридів лужних або лужноземельних металів (сольовий хлоратор); у) з псевдо киплячим шаром шихти.

Для хлорування титанвмісних матеріалів (титанвмісні шлаки, штучний і природний рутил, некондиційні відходи титанових сплавів) застосовують як 100 % компресований хлор, так і розбавлений повітрям анодний хлоргаз, що отримується в процесі електролізу магнію і натрію. В процесі хлорування оксиди титанвмісних мінералів взаємодіють з хлором і вуглецем і переводяться в хлориди. Процес хлорування проводять при 900...1500 К. Призначення конденсації – відокремити чотирехлористий титан від хлоридів, домішкових елементів і отримати технічний чотирехлористий титан.

При очищенні технічного чотирехлористого титану відбувається вже остаточне очищення чотирехлористого титану від розчинених в нім домішок.

Переробка відходів. Чим багатше матеріал за змістом в ньому титану, тим простіше за нього переробляти шляхом хлорування. Проте з підвищенням чистоти початкової сировини вартість його зростає. Тому для промислового виробництва чотирехлористого титану застосування титанвмісних матеріалів високої чистоти (наприклад титану) економічно не завжди вигідно.

Підготовка сировини. Титанові шлаки, що виходять в результаті руднотермічної відновної плавки залізо-титанових концентратів, дроблять в щічній і конусній дробарках. Після подрібнення шлаки розмелюють в кульових млинах. Розмолотий шлак повинен містити фракцій +0,1 мм не більше 10 % (по масі) і металевого заліза менше 4 %. Після видалення за допомогою магнітної сепарації металевого заліза розмолотий шлак поступає на хлорування (при використанні сольових хлораторів або апаратів киплячого шару) або у відділення підготовки шихти (брикетування, агломерація, окомкування) при використанні шахтних хлораторів з рухомим шаром.

Виплавка титанових шлаків. Цю відновну плавку проводять в трьохелектродних круглих електропечах потужністю 3,5...20 МВА, по пристрою схожих з вживаним для плавки нікелю, електротермії цинку або сталеплавильними. Температура переділу 1650...1750 °С. Середовище повинне бути по-

мірно-відновним, вугільна футерівка непридатна. Подіну викладають притертим магnezитовою цеглиною, стіни захищають гарниссажем з тугоплавкого шлаку, накопиченим по особливому режиму. Чавун випускають через лютку, підняту над черенем на 400 мм, а шлак – через шлакову лютку, іноді – разом з чавуном.

Шихту готують з концентрату (–3 мм) і антрациту або газового вугілля (–0,5 мм), в яких золи не повинно бути більше відповідно 10 і 4 %. Після перемішування з тим, що пов'язує – сульфит-целюлозним щелоком в змішувачі, що обігривається, шихту брикетують на валкових пресах. Брикети більш теплопровідні, ніж порошок і знижують винесення пилу, але виготовлення їх обходиться дорого, тому іноді вони складають тільки частину завантаження, що доповнюється порошком або окатишами.

Завдання плавки – отримати багатий титановий шлак і чавун, перехід заліза в який обмежують: FeO – єдина речовина, що дозволяє отримати помірно в'язкий шлак, при недоліку його було б потрібно зайвий перегрів. Щоб уникнути розбавлення шлаку і зайвих витрат, флюси застосовують рідко. На відміну від кольорової і чорної металургії тут над чавуном виходить сплав титанатів, а не силікатів. Титанати заліза більш легкоплавкі, ніж оксиди титану, особливо ільменіт (1400 °C) і Fe₂TiO₄ (1395 °C), вони в основному і знижують в'язкість шлаку.

Відновлення FeO і TiO до металу можна записати в загальному вигляді рівнянням (228), з якого легко отримати:

$$\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} = \frac{a[\text{Fe}]}{a[\text{Ti}]} \cdot \frac{a(\text{TiO})}{a(\text{FeO})} = \frac{\exp(dZ_{\text{FeO}} - dZ_{\text{TiO}})}{RT}$$

Розподіл заліза і титану між чавуном і шлаком – функція різниці спорідненості цих металів до кисню і залежить від парціального тиску окислу вуглецю в порах шихти, визначуваного витратою відновника і температурою. Насправді рівновага не досягається із-за швидкого відновлення заліза, нако-

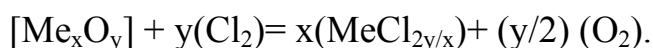
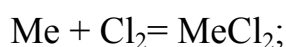
пичення чавуну на початку переділу і недоліку часу для подальшого вирівнювання складу фаз.

Плавку ведуть періодично або безперервно, в першому випадку в шлаках вдається залишити всього 5 % окислів заліза, а в другому 8...15 %; безперервний переділ продуктивніше і повніше автоматизований.

Для збільшення проплаву і зниження витрати енергії шихту заздалегідь підігривають в трубчастих печах, спалюючи мазут або газ. При цьому на 1т шлаку сумарно витрачають 1750 кВт·год.

Виробництво чотирхлористого титану. Під терміном «хлорування» мають на увазі зазвичай процес, в якому хлор в тому або іншому вигляді взаємодіє з оксидами елементів або іншими їх з'єднаннями, утворюючи хлориди або оксіхлориди, що виділяються у формі індивідуальних хімічних речовин або їх сумішей. Перевага процесу хлорування перед іншими металургійними процесами полягає в тому, що отримувані при цьому хлориди елементів мають температуру плавлення і кипіння значно нижче температур плавлення і кипіння оксидів або інших з'єднань відповідних елементів. Це важлива властивість хлоридів дозволяє виділити ті або інші корисні компоненти сировини при нижчих температурах і з використанням простіших технологічних прийомів. Різка відмінність фізичних властивостей хлоридів – температури плавлення, кипіння, сублимації – дозволяє розділити окремі елементи або групи елементів звичайним термічним розгоном з подальшою фракційною конденсацією. У виробництві титану, цирконію, ніобію застосування хлорування окисних з'єднань цих елементів є основним способом отримання цих елементів.

В результаті хлорування відбувається або окислення металу хлором, або заміщення кисню оксидів хлором. У загальному вигляді схема цього процесу може бути виражена такими рівняннями:



Слід підкреслити одну істотну особливість процесу хлорування – величезну швидкість хімічних реакцій і високий ступінь хлорування всіх компонентів. Це значному ступеню полегшує завдання управління процесом і зводить його фактично до регулювання фізичних параметрів: газодинаміки процесу, розмірів поверхонь контактуємих фаз, кількості тепла, що підводиться і відводиться. При цьому на практиці стараються хімічні чинники стабілізувати за рахунок постійності температурного режиму і хімічного складу початкової сировини.

У багаторічній вітчизняній і зарубіжній промисловій практиці, що склалася, температурний режим процесу хлорування підтримують в інтервалі температур 973...1100 К для хлораторів з сольовою ванною і 1100...1500 К для шахтних хлораторів. Ці інтервали вважаються загальноприйнятими, і для їх підтримки в конструкцію хлораторів вводяться додаткові елементи – енергопідводні або енерговідвідні, або ж вони коректуються відповідними технологічними прийомами. Питання про оптимальну температуру так само як і питання про максимальну (адіабатною) температуру процесів хлорування, має важливе теоретичне і практичне значення.

Апарати для хлорування. *Шахтна електроніч.* На першому етапі розвитку титанової промисловості як основний промисловий апарат використовувалися шахтні електропечі (ШЕП) для виробництва магнію. У титановому виробництві їх конструкція піддавалася значним змінам. Шахтна електропіч складається з двох зон – верхньою і нижньою. У верхню зону через зведення печі завантажують шихту; у нижню зону, обладнану електродами, завантажують вугільну насадку і подають хлор. Шахтні електропечі незамінні при використанні титанвмісної сировини з компонентами, хлориди яких низьколетучі (наприклад, перовскіти, титаномангнетити і ін.). Шахтна електропіч зіграла важливу роль створенні і розвитку вітчизняної титанової промисловості.

Хлоратор з рухомим шаром. У зв'язку з появою титанвмісних шлаків з низьким вмістом в них СаО і MgO шахтні електропечі витиснені досконалі-

шим апаратом – хлоратором з рухомим шаром. Основна відмінність його від ШЕП – відсутність електрообігріву, складної зони насадки і наявність в нижній його частині герметичного розвантажувального пристрою для безперервного видалення непрохлорованого залишку.

Остання обставина дозволяє корінним чином поліпшити газодинамічні параметри і різко інтенсифікувати процес, оскільки температурний режим в хлораторі і апаратах конденсаційної системи легко регулюється кількістю хлору, що подається, завантаженням брикетів і вивантаженням непрохлорованого залишку. Це в значній мірі спрощує процес і полегшує його автоматизацію.

Рівень шихти в хлораторі підтримують в інтервалі 1,2...3,5 м. Для хлорування застосовують брикети або гранули. Численні способи приготування гранульованої шихти можна розділити на два що принципово відрізняються методи: 1) вуглецевий відновник і що пов'язує дозуються з двох-трикратним надлишком, унаслідок чого після прожарення утворюються брикети або гранули з вуглецевим каркасом; 2) компоненти шихти дозуються в строго стехіометричному співвідношенні і готуються таким чином, що в процесі хлорування вони повністю згорали.

Хлорування гранул з формою вуглецевого брикету, що зберігається, в тому, що фільтрує (рухомому шарі). Найповніше цей процес описаний Макферландом і Феттерролом і запатентований поряд авторів. Суть його полягає в тому, що в шихту для хлорування вводять двох-трикратну кількість вуглецевого відновника і вуглецьвмісного, що пов'язує по відношенню до стехіометрично необхідному для скріплення кисню оксидів титанвмісної сировини і хлорвоздушної суміші з розрахунку на утворення оксиду вуглецю CO.

Хлорування в хлораторах з розплавом і апаратах з киплячим шаром. З переходом на сировину, що містить значну кількість домішок, створюючих низколетучі хлориди (лопаріти, перовскіти, шлаки з високим вмістом кальцію), продуктивність вказаних апаратів різко падає. Тому і шахтні хлоратори найефективніше можна використовувати для хлорування так зва-

них сухих титанвмісних матеріалів. Для хлорування висококальцієвої сировини, а так само інших матеріалів, що містять підвищені кількості лужноземельних елементів, вигідно використовувати хлоратор, в якому хлорування здійснюється в рідкій ванні з розплавлених хлоридів лужних і лужноземельних металів. Основні переваги хлоратора з рідкою ванною перед іншими апаратами полягає в тому, що конструкція його дозволяє безперервно виводити разом з частиною розплаву непрохлорований залишок і таким чином здійснювати практично безперервний процес. Крім того, спрощується підготовка шихти: відпадає потреба в попередньому брикетуванні матеріалів, оскільки в хлоратор можна завантажувати порошкоподібну шихту.

Технологія і апаратура хлорування титанвмісних матеріалів в розплаві лужних і лужноземельних хлоридів розроблена М.К. Байбековим, Е.П. Медведчиковим і іншими під керівництвом С.П. Солякова.

У нижній частині хлоратора є фурми і газорозподільний пристрій для подачі хлору; у бічні стінки вмонтовані вугільні або графітові електроди, усередині яких проходять сталеві водоохолоджувані штанги.

У верхній кришці хлоратора є отвори для розливання розплаву, завантаження шихти і патрубки для відведення парогазової суміші. Розплав зливають через льотки. Хлоратори можуть бути одно- і багатокамерними.

Як рідка ванна використовують хлориди лужноземельних і лужних металів. Процес хлорування ведуть в інтервалі 1000..1173 К. Температура процесу визначається фізико-хімічними властивостями розплаву – летючістю хлоридів, в'язкістю, плавкістю. Шихту, що складається з розмолотого титанвмісного матеріалу і коксу, завантажують в розплав. У деяких конструкціях компоненти шихти завантажують шнековим живильником роздільно. Перед надходженням в хлоратор шихту сушать в сушарках до повного видалення вологи і летючих.

Теплоотвідні елементи, розташовані усередині хлоратора, дозволяють відвести значну частку тепла, що утворюється при хлоруванні, і тим самим, інтенсифікувати процес хлорування. Можливість безперервного оновлення

складу розплаву і виводу з процесу непрохлорованого залишку забезпечує постійність його газодинамічних характеристик і рівномірну роботу протягом всієї кампанії. Оскільки при хлоруванні в розплаві кисень оксидів титановмісного матеріалу і анодного хлоргазу з вуглецем утворює в основному CO_2 , кількість газів, що відходять, після хлоратора в розплаві значно менше, ніж при хлоруванні в псевдозрідженому або рухомому шарі, що сприятливо впливає на роботу конденсаційної системи, оскільки за інших рівних умов кількість тепла, що поступило з хлоратора в апарати конденсаційної системи, зменшується.

Конденсація і розділення продуктів хлорування. Під загальноприйнятими і такими, що широко увійшли до промислової практики виробництва титану термінами «конденсаційна система», «конденсація» мається на увазі цілий комплекс апаратів, технологічних операцій і процесів, пов'язаних з отриманням з складної по складу і фізико-хімічним властивостям парогазової суміші (ПГС) рідкого і чотирехлористого титану.

Теоретично технологія відведення тепла, переклад компонентів з пароподібного стану в те, що конденсує, розділення газоподібних, рідких, і твердих продуктів, виділення і очищення чотирехлористого титану принципово не відрізняються від відомих процесів і апаратів, використовуваних в хімічній, нафтохімічній і металургійній промисловості і описаних в спеціальних курсах і монографіях. Проте специфічні властивості чотирехлористого титану і супутніх йому хлоридів, а саме: висока хімічна активність, токсичність, велика відмінність в хімічних властивостях, схильність до комплексоутворення, диспропорціонування, дисоціації в пароподібному і конденсуючому стані – створюють серйозні труднощі апаратурного і технологічного характеру при розробці і практичній реалізації теплообмінних і масообмінних процесів і апаратів. І хоча створення і розвиток хлорної металургії титана і рідкісних металів з'явилося причиною появи великого числа робіт по хімії пароподібного стану – абсолютно нового напрямку в хімії – проблема як в науковому, так і практичному плані далека ще від свого повного рішення. Техно-

логічні межі конденсації і розділення продуктів хлорування залишаються як і раніше найбільш вузьким місцем в технологічному циклі виробництва чотирихлористого титану.

До фізико-хімічних і термодинамічних відносинах парогазова суміш, що виходить з хлораторів з температурою 900...1700 К, представляє складну багатокомпонентну систему, що складається з газоподібних TiCl_4 , VOCl_3 , VCl_4 , SiCl_4 , CCl_4 , S_2Cl_2 , C_6Cl_6 , SiOCl_6 , $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$, $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$, SnCl_4 , MoCl_5 , MoO_2Cl_2 , CrO_2Cl_2 , AlCl_3 , FeCl_3 , CrCl_4 , FeCl_2 , ZrCl_4 , рідких NaCl , KCl , MnCl_2 , MgCl_2 , CaCl_2 хлоридів, твердих продуктів C , TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , частинок шлаку і коксу, а також газів CO , CO_2 , HCl , H_2 , Cl_2 .

У робочому інтервалі температур (900...1800 К) компоненти парогазової суміші можуть вступати між собою в складні взаємодії хімічного характеру. З достатнім для практичних цілей ступенем наближення можна розглядати парогазову суміш в стані складної термодинамічної рівноваги. Найбільш простим прикладом гетерогенної рівноваги є рівновага чистої речовини, що конденсує, зі своєю насиченою парою. Відповідно до правила фаз в однокомпонентній системі із зміною температури в умовах моноваріантної рівноваги можуть існувати тільки дві фази (рівновага трьох фаз в однокомпонентній системі можливо тільки в нонваріантній крапці). Умови рівноваги між фазами визначається рівнянням Клаузіуса-Клапейрона

$$\frac{dp}{dt} = \frac{dH_{1,2}}{T(V_2 - V_1)}.$$

Відомі різні варіанти апаратурного оформлення процесу конденсації: роздільна конденсація твердих і рідких хлоридів, сумісна конденсація, комбінована конденсація.

Роздільна конденсація. При роздільному способі конденсації парогазову суміш охолоджують по-перше по ходу апаратів спочатку до точки роси найбільш висококиплячого рідкого хлориду, при цьому все більш висококиплячі хлориди конденсуються. Після цього парогазова суміш із зваженими в

ній твердими хлоридами поступає в апарати для розділення твердих і пароподібних хлоридів. Після відділення твердих хлоридів парогазова суміш поступає в конденсатори нижчих хлоридів.

Сумісна конденсація. При сумісній конденсації твердих і рідких хлоридів парогазова суміш з хлоратора поступає безпосередньо в конденсатори змішання – «оросительні конденсатори», де зрошується охолодженим рідким чотирехлористим титаном.

Як конденсатори змішання можна застосовувати також барометричні конденсатори, порожнисті і насадки скрубери, у вірніше за частину яких вмонтований розбризкуючий пристрій (форсунки, тарілки, турбіни і ін.). Із зрошувальних конденсаторів парогазова суміш поступає в хвостові конденсатори для остаточного доуловлювання чотирехлористого титану, а утворена твердими хлоридами пульпа, прямує в хлоратор або сухі конденсатори. При такому способі конденсації все тепло, виділене парогазової сумішшю при її охолодженні і конденсації, відводиться тільки чотирехлористим титаном.

Очищення технічного чотирехлористого титану. Чотирехлористий титан, що отримується в промисловості хлоруванням титанвмісних матеріалів у присутності вуглецьвмісного відновника, містить значну кількість розчинених і зважених домішок, які можна умовно розділити на три основні групи: гази: HCl , CO_2 , COCl_2 , NOCl , N_2 , O_2 , Cl_2 , COS і ін., сконденсовані хлориди CCl_4 , CHCl_3 , $\text{Cr}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$, CCl_3COCl , VOCl_3 , SiCl_4 , SiOCl_6 , SOCl_2 , SO_2Cl_2 , тверді хлориди і оксіхлориди FeCl_3 , FeCl_2 , TiOCl_2 , MgCl_2 , C_6H_6 , POCl_3 , AlCl_3 .

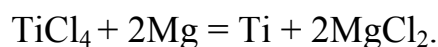
Відділення твердих суспензій. Чотирехлористий титан від твердих суспензій очищають відстоюванням і фільтрацією, здійснюваними в герметичних відстійниках або у фільтрах різної конструкції. Як фільтруюча основа використовують керамічні, металокерамічні пористі патрони і пластини, склотканини, азбестове набивання, кислотостійкі тканини з штучного волокна і ін. Хімічне очищення TiCl_4 від оксітрихлорида ванадію. Найбільшого поширення набули способи із застосуванням як реагенти мідного порошку, сірководня, нижчих хлоридів титану.

Очищення мідним порошком – найбільш ефективний і універсальний метод оскільки, окрім ванадію, мідний порошок видаляє сірку і частково органічні сполуки. Він порівняно простий в апаратурному оформленні, при цьому мідний порошок не утворює з'єднань, забруднюючих $TiCl_4$.

У зарубіжній промисловій практиці відомий також сірководневий метод очищення. Суть цього методу полягає в тому, що розчинні в $TiCl_4$ з'єднання ванадію і алюмінію енергійно взаємодіють з H_2S , утворюючи нерозчинні осідання. Цей метод відносно дешевий по витратах виробництва, але складний в апаратурному оформленні.

Ректифікація є найбільш ефективним методом з найбільш поширених методів розділення і очищення речовин з тиском пари, що помітно розрізняється, при температурі процесу.

Магнійтермічне виробництво титану. Магнійтермічне виробництво титану засноване на реакції



Перші уявлення про механізм відновного процесу склалися під впливом результатів лабораторних досліджень Уотмана і ін. Було встановлено, що первинне утворення губки починається на стінці реактора на рівні дзеркала розплавленого магнію. З часом відбувається зростання губки вгору і до центру реактора. Було висловлено думку, що основна взаємодія відбувається на поверхні губки між $TiCl_4$ і рідким магнієм, який за рахунок капілярних сил дифундує в губчастій масі, виходячи на її поверхню. $MgCl_2$, що утворюється, стікає по поверхні вниз на дно апарату. У роботі визначальна роль поверхневих явищ була обґрунтована дослідями, в яких в реакційний простір апарату у вертикальному положенні поміщали сталеві стрижні: частина з них була приварена до дна реактора і виступала над рівнем рідкого магнію. Інша частина була приварена до кришки реактора так, щоб їх торці не стосувалися рі-

вня магнію. Губка титану утворилася тільки в тих стрижнях, які виступали з магнію над розплавом.

Технологія і апаратура магнійтермічного процесу відновлення. Апаратне оформлення і технологія процесу відновлення обумовлена специфічними властивостями титану і магнію, а саме:

– титан в нагрітому стані активно взаємодіє з киснем, азотом, вуглецем, парами води. Крім того, при нагріві вище 1353 К титан із залізом утворює легкоплавку евтектику;

– відновлення чотирихлористого титану магнієм супроводжується виділенням великої кількості тепла, яке потрібно відводити від апарату;

– оскільки в процесі відновлення кількість хлориду магнію, що утворюється, за об'ємом в 10,4 разів перевищує кількість титану, що утворюється, то для забезпечення максимального використання ємності апарату хлористий магній необхідно видаляти;

– контакт чотирихлористого титану і розплавленого магнію з повітрям при їх введенні в апарат недопустимий як з погляду їх забруднення, так і за умовами техніки безпеки. Тому необхідно забезпечити умови герметичного їх завантаження в апарат.

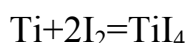
В даний час для виробництва титану використовуються герметичні апарати, виготовлені з неіржавіючої сталі, обладнані пристроями для завантаження магнію і чотирихлористого титану, а також зливу хлористого магнію. Апарат поміщають в пекти, оснащену повітряним колектором для охолодження реакційної зони апарату. Процес відновлення ведуть в захисній атмосфері інертного газу – гелію або аргону.

Склалася наступна практика і послідовність виконання основних технологічних операцій. Відновник одноразово завантажують в заповнений інертним газом реактор з таким розрахунком, щоб забезпечити потребу всього циклу відновлення. Потім на поверхню магнію здійснюється безперервна регламентована подача чотирихлористого титану. Хлористий магній, що утворюється, має в порівнянні з магнієм більшу питому вагу, опускається на дно

реактора, піднімаючи тим самим рівень металевого магнію. Для видалення хлористого магнію необхідно підтримувати температуру продуктів відновлення, що утворюються, декілька вище за точку плавлення хлориду. Але для забезпечення можливості здійснення інтенсифікації високоекзотермічного магнійтермічного процесу необхідно використовувати інтенсивне охолодження реактора. Таким чином, виникає завдання створення такої конструкції печі і системи охолодження реактора, які можуть задовольнити суперечливим вимогам технології: інтенсифікації тепловідводу від апарату при підтримці на його поверхні достатньо високої температури. Труднощі виникають також через те, що основне вогнище тепловиділення, що знаходиться поблизу межі розділу фаз, що конденсують і парогазової, у зв'язку з накопиченням в реакторі продуктів відновлення і періодичними сливами хлористого магнію міняє своє розташування.

Титанову губку витягують з реторт пневматичними зубилами. Іноді в нижній частині перед відновленням кладуть товсте помилкове дно, яким видавлюють вміст переверненої реторти за допомогою штока гідравлічного преса. Відокремивши частину забруднену оксидами, губку дроблять на особливих зубчатих і дискових машинах і розділяють на фракції по великій.

Йодідне рафінування титанової губки з отриманням щільного металу по реакції:



дозволяє частково видалити домішки кисню, азоту, заліза, магнію і ін., підвищивши чистоту металу більш ніж до 99,9 %.

7.2 Технологічна схема виробництва міді

Для отримання міді застосовують мідні руди, а також відходи міді і її сплавів. У рудах міститься 1...6 % міді. У рудах мідь зазвичай знаходиться у вигляді сірчистих з'єднань (мідний колчедан або халькопірит CuFeS_2 , халько-

зин Cu_2S , ковелін CuS), оксидів (куприт Cu_2O , тенорит CuO) або гідрокарбонатів [малахіт $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, азурит $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$]. Порожня порода складається з піриту FeS , кварцу SiO_2 , карбонатів магнію і кальцію (MgCO_3 і CaCO_3), а також з різних силікатів, Al_2O_3 , що містять, CaO , MgO і оксиди заліза. У рудах іноді міститься значна кількість інших металів: цинк, олово, нікель, золото, срібло, кремній та інші. Руда ділиться на сульфідних, окислених і змішаних. Сульфідні руди бувають зазвичай первинного походження, а окислені руди утворилися в результаті окислення металів сульфідних руд. У невеликих кількостях зустрічаються так звані самородні руди, в яких мідь знаходиться у вільному вигляді.

Пірометалургійний спосіб виробництва міді. Відомо два способи витягання міді з руд і концентратів: гідрометалургійний і пірометалургійний.

Перший з них не знайшов широкого застосування. Його використовують при переробці бідних окислених і самородних руд. Цей спосіб у відмінності від пірометалургійного не дозволяє витягувати попутно з міддю дорожчі метали.

Другий спосіб придатний для переробки всіх руд і особливо ефективний у тому випадку, коли руди піддаються збагаченню.

Основу цього процесу складає плавка, при якій розплавлена маса розділяється на два рідких шаруючи: штейн-сплав сульфідів і шлак-сплав оксидів. У плавку поступають або мідна руда, або обпалені концентрати мідних руд. Випалення концентратів здійснюється з метою зниження змісту сірки до оптимальних значень. Рідкий штейн продувають в конвертерах повітрям для окислення сірчистого заліза, перекладу заліза в шлак і виділення чорновій міді. Чорнову мідь далі піддають рафінуванню – очищенню від домішок.

Узагальнена схема виробництва міді наведена на рис. 7.1

Підготовка рудий до плавки. Більшість мідних руд збагачують способом флотації. В результаті отримують мідний концентрат, що містить 8...35 % Cu , 40...50 % S , 30...35 % Fe і порожню породу, головним чином складовими якої є SiO_2 , Al_2O_3 і CaO .

ПОДГОТОВКА РУД К ПЛАВКЕ:

(ОБОГАЩЕНИЕ, ОБЖИГ)

ПЛАВКА НА ШТЕЙН

ШЛАК

ШТЕЙН

В ОТВАЛ

КОНВЕРТИРОВАНИЕ ШТЕЙНА

(ПРОДУВКА ВОЗДУХОМ)

ЧЕРНОВАЯ МЕДЬ

КОНВЕРТЕРНЫЙ

ШЛАК

РАФИНИРОВАНИЕ

ОТХОДЫ

МЕДЬ

ПЕРЕРАБОТКА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ

Ag, Au, Te и др.

Рисунок 7.1 – Узагальнена схема виробництва міді

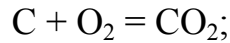
Концентрати зазвичай обпалюють в окислювальному середовищі з тим, щоб видалити близько 50 % сіри і отримати обпалений концентрат із змістом сіри, необхідним для отримання при плавці достатньо багатого штейну.

Випалення забезпечує хороше змішання всіх компонентів шихти і нагриваючи її до 550...600 °С і, зрештою, зниження витрати палива у відбивній печі в два рази. Проте при переплавленні обпаленої шихти декілька зростають втрати міді в шлаку і віднесення пилу. Тому зазвичай багаті мідні концентрати (25...35 % Cu) плавлять без випалення, а бідні (8...25% Cu) піддають випаленню. Температура випалення концентратів застосовують багаточереві печі з механічним перегрівом. Такі печі працюють безперервно.

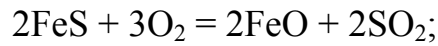
Виплавка мідного штейну. Мідні штейн, що складається в основному з сульфідів міді і заліза ($\text{Cu}_2\text{S}+\text{FeS}=80\text{...}90\%$) і інших сульфідів, а також оксидів заліза, кремнію, алюмінію і кальцію, виплавляють в печах різного типу. Комплексні руди, що містять золото, срібло, селен і телур, доцільно збагачувати так, щоб в концентрат була переведена не тільки мідь, але і ці метали. Концентрат переплавляють в штейн у відбивних або електричних печах. Сірчисті, чисто мідні руди доцільно переробляти в шахтних печах. При високому вмісті сіри в рудах доцільно застосовувати так званий процес мідно-сірчаної плавки в шахтній печі з уловлюванням газів і витяганням з них елементарної сірки. У печі завантажують мідну руду, вапняк, кокс і оборотні продукти. Завантаження ведуть окремими порціями сирих матеріалів і коксу.

У верхніх горизонтах шахти створюється відновне середовище, а в нижній частині печі – окислювальна. Нижні шари шихти плавляться, і вона поступово опускається вниз назустріч потоку гарячих газів. Температура у фурм досягається 1500 °С на верху печі вона рівна приблизно 450 °С. Така висока температура газів, що відходять, необхідна для того, щоб забезпечити можливість з очищення від пилу до початку конденсації пари сіри. У нижній частині печі, головним чином у фурм, протікають наступні основні процеси:

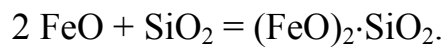
а) Спалювання вуглецю коксу



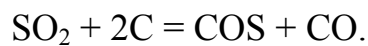
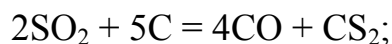
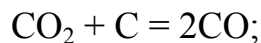
б) Спалювання сірки сірчистого заліза



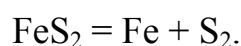
в) Утворення силікату заліза



Гази, що містять CO_2 , SO_2 , надлишок кисню і азот проходять вгору через стовп шихти. На цьому шляху газів відбувається теплообмін між шихтою і ними, а також взаємодія CO_2 з вуглецем шихти. При високих температурах CO_2 і SO_2 відновлюються вуглецем коксу і при цьому утворюється окисел вуглецю, сірковуглець і сіркоокис вуглецю:



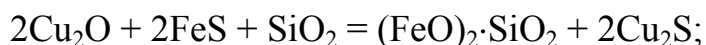
У верхніх горизонтах печі пірит розкладається по реакції:



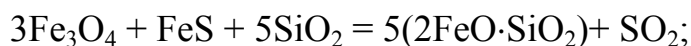
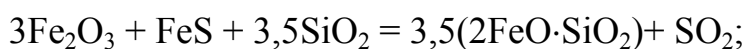
При температурі близько $1000\text{ }^\circ\text{C}$ плавляться найбільш легкоплавкі евтектики з FeS і Cu_2S , внаслідок чого утворюється пориста маса. У порах цієї

маси розплавлений потік сульфідів зустрічається з висхідним потоком гарячих газів і при цьому протікають хімічні реакції, найважливіші з яких вказані нижче:

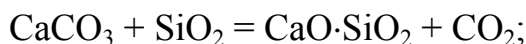
а) утворення сульфїду міді із закису міді



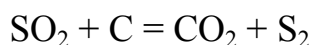
б) утворення силікатів з оксидів заліза



в) розкладання CaCO_3 і утворення силікату винищити



г) відновлення сірчистого газу до елементарної сірки

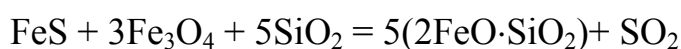


В результаті плавки виходять штейн, що містить 8...15 % Cu, шлак складається в основному з силікатів заліза і винищити, колошниковий газ, S_2 , що містить, COS, H_2S і CO_2 . З газу спочатку осаджають пил, потім з нього витягують сірку (до 80 % S)

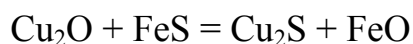
Щоб підвищити зміст міді в штейні, його піддають скоротливій плавці. Плавку здійснюють в таких же шахтних печах. Штейн завантажують шматками розміром 30...100 мм разом з кварцовим флюсом, вапняком і коксом. Витрата коксу складає 7...8 % від маси шихти. В результаті отримують збагачений міддю штейн (25...40 % Cu) і шлак (0,4...0,8 % Cu).

Температура плавлення переплавлення концентратів, як уже згадувалося, застосовують відбивні і електричні печі. Іноді обпалювальні печі розташовують безпосередньо над майданчиком відбивних печей з тим, щоб не охолоджувати обпалені концентрати і використовувати їх тепло.

У міру нагрівання шихти в печі протікають наступні реакції відновлення окислу міді і вищих оксидів заліза:



В результаті реакції закису міді Cu_2O , що утворюється, з FeS виходить Cu_2S :



Сульфіди міді і заліза, сплавляючись між собою, утворюють первинний штейн, а розплавлені силікати заліза, стікаючи по поверхні укосів, розчиняють інші оксиди і утворюють шлак.

Благородні метали (золото і срібло) погано розчиняються в шлаку і практично майже повністю переходять в штейн.

Штейн відбивної плавки на 80...90 % (по масі) складається з сульфідів міді і заліза. Штейн містить %: 15...55 міді; 15...50 залоза; 20...30 сірки; 0,5...1,5 SiO_2 ; 0,5...3,0 Al_2O_3 ; 0,5...2,0 ($\text{CaO}+\text{MgO}$); близько 2 % Zn і невелика кількість золота і срібла. Шлак складається в основному з SiO_2 , FeO , CaO , Al_2O_3 і містить 0,1...0,5 % міді. Витягання міді і благородних металів в штейн досягає 96...99 %.

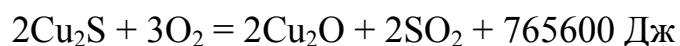
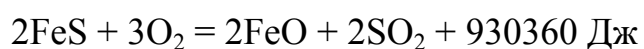
Конвертація мідного штейну. У 1866 р. російський інженер Г.С. Семенников запропонував застосувати конвертер типу бесемерівського для продування штейну. Продування штейну знизу повітрям забезпечила отримання лише напівсірчистої міді (близько 79 % міді) – так званого білого штейну. Подальше продування приводило до твердіння міді. У 1880 р. росій-

ський інженер запропонував конвертер для продування штейну з бічним дуттям, що і дозволило отримати чорнову мідь в конвертерах.

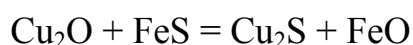
Конвертер роблять завдовжки 6...10 м, із зовнішнім діаметром 3...4 м. Продуктивність за одну операцію складає 80...100 т. Футерують конвертер магнезитовою цеглиною. Заливку розплавленого штейну і злив продуктів здійснюють через горловину конвертера, розташовану в середній частині його корпусу. Через ту ж горловину видаляють гази. Фурми для вдування повітря розташовані по утворюючій поверхні конвертера. Число фурм зазвичай складає 46...52, а діаметр фурми – 50 мм. Витрата повітря досягає 800 м³/мин. У конвертер заливають штейн і подають кварцовий флюс, що містить 70...80 % SiO₂, і звичайна деяка кількість золота. Його подають під час плавки, користуючись пневматичним завантаженням через круглий отвір в торцевій стінці конвертерів, або ж завантажують через горловину конвертера.

Процес можна розділити на два періоди. Перший період (окислення сульфїду заліза з отриманням білого штейну) триває близько 6...24 годин залежно від змісту міді в штейні. Завантаження кварцового флюсу починають з початку продування. У міру накопичення шлаку його частково видаляють і заливають в конвертер нову порцію початкового штейну, підтримуючи певний рівень штейну в конвертері.

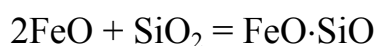
У першому періоді протікають наступні реакції окислення сульфїдів:



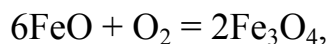
Поки існує FeS, закис міді не стійкий і перетворюється на сульфїд:



Закис заліза шлакується кварцовим флюсом, що додається в конвертер:



При недоліку SiO_2 закис заліза окислюється до магнетиту:

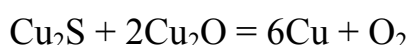
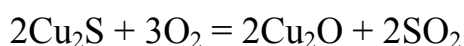


який переходить в шлак.

Температура штейну, що заливається, в результаті протікання цих екзотермічних реакцій підвищується з 1100...1200 до 1250...1350 °С . Вища температура небажана, і тому при продуванні бідних штейнів, що містять багато FeS , додають охолоджувачі – твердий штейн, сплески міді.

З попереднього виходить, що в конвертері залишається головним чином так званий білий штейн, що складається з сульфідів міді, а шлак зливається в процесі плавки. Він складається в основному з різних оксидів заліза (магнетиту, закису заліза) і кремнезему, а також невеликих кількостей глинозему, окислу кальцію і окислу магнезю. При цьому, як впливає з вищесказаного, вміст магнетиту в шлаку визначається вмістом магнетиту в шлаку визначається змістом кремнезему. У шлаку залишається 1,8...3,0 % міді. Для її витягання шлак в рідкому вигляді направляють у відбивну пекти або в сурму шахтної печі.

У другому періоді, званому реакційним, тривалість якого складає 2...3 години, з білого штейну утворюється чорнова мідь. У цей період окислюється сульфід міді і по обмінній реакції виділяється мідь:



Таким чином, в результаті продування отримують чорнову мідь, що містить 98,4...99,4 % - міді, 0,01...0,04 % заліза, 0,02...0,1 % сірки, і невелика

кількість нікелю, олова, миш'яку, срібла, золото і конвертерний шлак, що містить 22...30 % SiO_2 , 47...70 % FeO , близько 3% Al_2O_3 і 1,5...2,5 % міді.

Рафінування міді. Для отримання міді необхідної чистоти чорнову мідь піддають вогняному і електролітичному рафінуванню, і при цьому, крім видалення шкідливих домішок, можна витягувати також благородні метали. Вогняне рафінування чорнової міді проводять в печах, що нагадують відбивні печі, використовувані для виплавки штейну з мідних концентратів. Електроліз ведуть у ваннах, футерованих усередині свинцем або вініпластом.

7.3 Технологи схема виробництва алюмінію

По поширеності в природі алюміній займає перше місце серед металів; його вміст в земній корі складає 7,45 %. Проте, не дивлячись на широку поширеність в природі, алюміній до кінця XIX століття належав до рідкісних металів. У чистому вигляді алюміній не зустрічається унаслідок своєї високої хімічної активності. Він переважно зустрічається у вигляді з'єднань з киснем і кремнієм – алюмосилікатів. Рудами алюмінію можуть служити лише породи, багаті глиноземом (Al_2O_3) і що залягають крупними масами на поверхні землі. До таких порід відносяться боксити, нефеліни – $(\text{Na},\text{K})_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, алуніти – $(\text{Na},\text{K})_2\cdot\text{SO}_4\cdot\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$ і каоліни (глини), польовий шпат (ортоклаз) – $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$.

Основною рудою для отримання алюмінію є боксити. Алюміній в них міститься у вигляді гідроокисів $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{AlO}(\text{OH})$, корунду Al_2O_3 і каолініту $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Хімічний склад бокситів складний: 28...70 % глинозему; 0,5...20 % кремнезему; 2...50 % окисли заліза; 0,1...10 % окисли титану. Останнім часом як руда почали застосовувати нефеліни і алуніти. Крупні родовища бокситів знаходяться на Уралі, в Тіхвінському районі Ленінградської області, в Алтайському і Красноярському краях. Нефелін

($\text{KNa}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) входить до складу апатитонефелінових порід (на Кольському півострові).

Вперше у вільному вигляді алюміній був виділений в 1825 р. датським фізиком Ерстедом шляхом дії амальгами калію на хлорид алюмінію. У 1827 р. німецький хімік Велер удосконалив спосіб Ерстеда, замінивши амальгаму калія металевим калієм: $\text{AlCl}_3 + 3\text{K} \rightarrow 3\text{KCl} + \text{Al}$ (реакція протікає з виділенням тепла).

У 1854 р. Сент-клер Девіль у Франції вперше застосував спосіб Велера для промислового виробництва алюмінію, використавши замість калію дешевший натрій, а замість гігроскопічного хлориду алюмінію – стійкіший подвійний хлорид алюмінію і натрію. У 1865 р. російський фізико-хімік Н.Н. Бекетов показав можливість витіснення алюмінію магнієм з розплавленого кріоліту. Ця реакція в 1888 р. була використана для виробництва алюмінію на першому німецькому заводі в Гмелінгене. Виробництво алюмінію цими так званими «хімічними» способами здійснювалося з 1854 р. по 1890 р. Протягом 35 років за допомогою цих способів, було отримано в цілому близько 20 т алюмінію.

В кінці 80-х років позаминулого сторіччя хімічні способи витіснив електролітичний спосіб, який дозволив різко понизити вартість алюмінію і створив передумови до швидкого розвитку алюмінієвої промисловості. Основоположники сучасного електролітичного способу виробництва алюмінію Еру у Франції і Хол в США незалежно один від одного подали в 1886 р. майже аналогічні заявки на патентування способу отримання алюмінію електролізом глинозему, розчиненого в розплавленому кріоліті. З моменту появи патентів Еру і Холу і починається сучасна алюмінієва промисловість, яка більш ніж за 115 років свого існування виросла в одну з найбільших галузей металургії. Технологічний процес отримання алюмінію складається з трьох основних стадій:

1. Отримання глинозему (Al_2O_3) з алюмінієвих руд;
2. Отримання алюмінію з глинозему;

3. Рафінування алюмінію.

Отримання глинозему з руд. Глинозем отримують трьома способами: лужним, кислотним і електролітичним. Найбільше розповсюдження має лужний спосіб (метод К.І. Байера, розроблений в Росії в кінці позаминулого сторіччя і вживаний для переробки високосортних бокситів з невеликою кількістю, до 5...6 %, кремнезему). З тих пір технічне виконання його було істотно покращене. Схема виробництва глинозему за способом Байера представлена на рис.7.2.

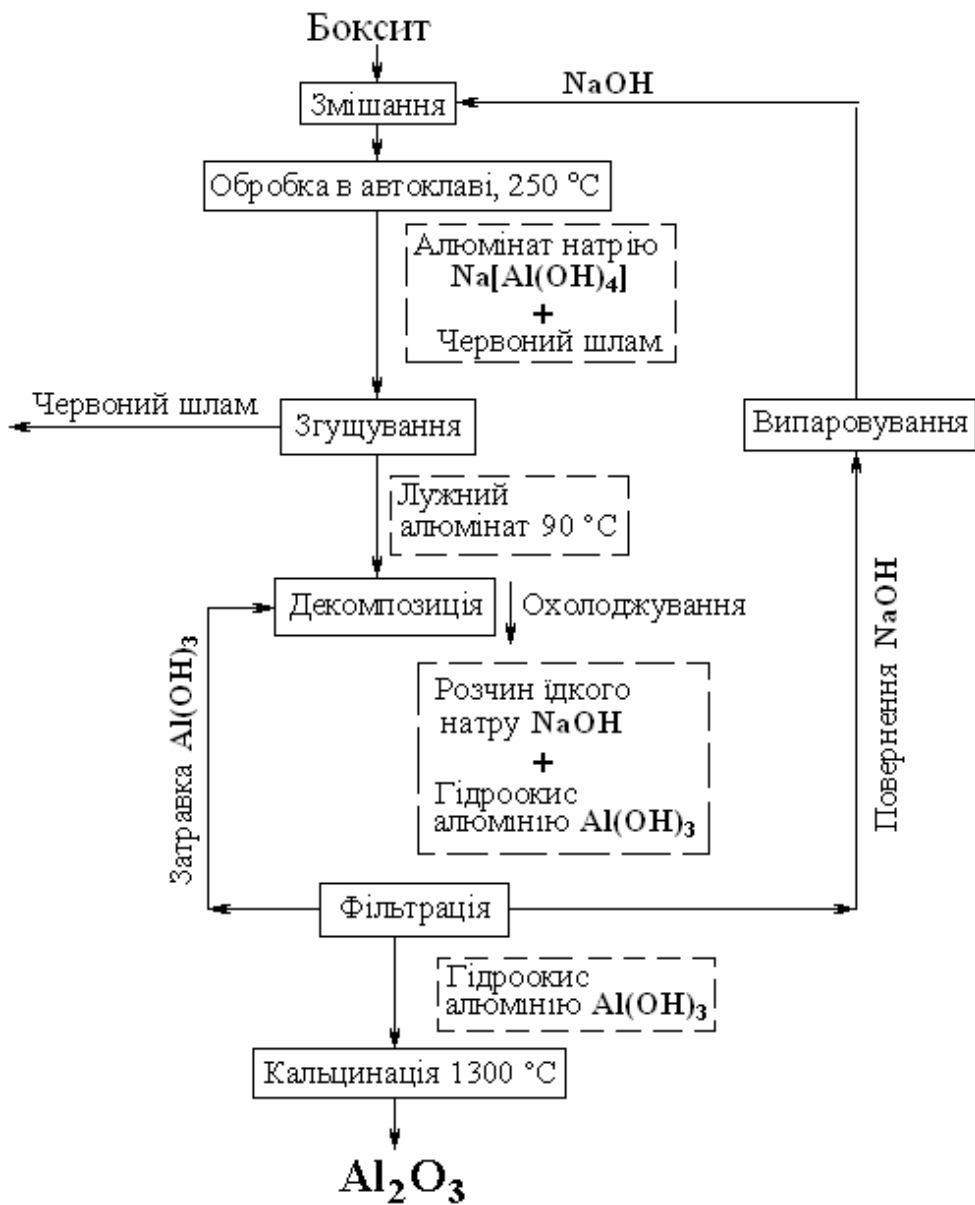
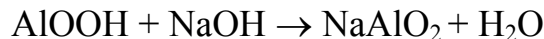


Рисунок 7.2 – Схема отримання окислу алюмінію за способом Байера.

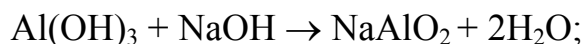
Суть способу полягає в тому, що алюмінієві розчини швидко розкладаються при введенні в них гідроокису алюмінію, а розчин, що залишився від розкладання, після його випаровування в умовах інтенсивного перемішування при 169...170 °С може знов розчиняти глинозем, що міститься в бокситах. Цей спосіб складається з наступних основних операцій:

1. Підготовки бокситу, що полягає в його дробленні і подрібненні в млинах; у млини подають боксит, їдкий луг і невелику кількість винищити, яке покращує виділення Al_2O_3 ; отриману пульпу подають на вилуговування;

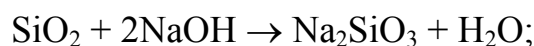
2. Вилуговування бокситу (останнім часом вживані до цих пір блоки автоклав круглої форми частково замінені трубчастими автоклавами, в яких при температурах 230...250 °С (500...520 К) відбувається вилуговування), що полягає в хімічному його розкладанні від взаємодії з водним розчином лугу; гідрати окислу алюмінію при взаємодії з лугом переходять в розчин у вигляді алюмінату натрію:



або



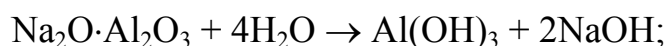
кремнезем, що міститься в бокситі, взаємодіє з лугом і переходить в розчин у вигляді силікату натрію:



у розчині алюмінат натрію і силікат натрію утворюють нерозчинний натрієвий алюмосилікат; у нерозчинний залишок переходять оксиди титану і заліза, що зраджують залишку червоний колір; цей залишок називають червоним шламом. Після закінчення розчинення отриманий алюмінат натрію розбавляють водним розчином лугу при одночасному пониженні температури на 100 °С;

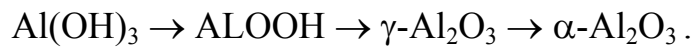
3. Відділення розчину алюмінату від червоного шламу зазвичай здійснюваного шляхом промивки в спеціальних згущувачах; в результаті цього червоний шлам осідає, а розчин алюмінату зливають і потім фільтрують (освітлюють). У обмежених кількостях шлам знаходить застосування, наприклад, як добавка до цементу. Залежно від сорту бокситів на 1 т отриманого окислу алюмінію доводиться 0,6...1,0 т червоного шламу (сухого залишку);

4. Розкладання розчину алюмінату. Його фільтрують і перекачують у великі ємності з мішалками (декомпозиери). З пересиченого розчину при охолодженні на 60 °С (330 К) і постійному перемішуванні витягується гідроксид алюмінію $\text{Al}(\text{OH})_3$. Оскільки цей процес протікає поволі і нерівномірно, а формування і зростання кристалів гідроксиду алюмінію мають велике значення при її подальшій обробці, в декомпозиери додають велику кількість твердого гідроксиду – затравки:



5. Виділення гідроксиду алюмінію і її класифікації; це відбувається в гідроциклонах і вакуум-фільтрах, де від розчину алюмінату виділяють осад, що містить 50...60 % частинок $\text{Al}(\text{OH})_3$. Значну частину гідроксиду повертають в процес декомпозиції як матеріал приманки, яка і залишається в обороті в незмінних кількостях. Залишок після промивки водою йде на кальцинацію; фільтрат також повертається в оборот (після концентрації у випарних апаратах – для вилуговування нових бокситів);

6. Обезводнення гідроксиду алюмінію (кальцинації); це завершуюча операція виробництва глинозему; її здійснюють в трубчастих печах, що обертаються, а останнім часом також в печах з турбулентним рухом матеріалу при температурі 1150..1300 °С; сирий гідроксид алюмінію, проходячи через ту, що обертається пекти, висушується і зневоднюється; при нагріві відбуваються послідовно наступні структурні перетворення:



У остаточно прожареному глиноземі міститься 30...50 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд), останнє $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Цим способом витягується 85...87 % від всього отриманого глинозему. Отриманий окисел алюмінію є міцною хімічною сполукою з температурою плавлення 2050 °С.

Отримання алюмінію з його окислу. Електролітичне відновлення окислу алюмінію, розчиненого в розплаві на основі кріоліту, здійснюється при 950...970 °С у електролізері. Електролізер складається з футерованої вуглецевими блоками ванни, до подіну якої підводиться електричний струм. Що виділився на подіне, службовці катодом, рідкий алюміній важчий за розплав солі електроліту, тому збирається на вугільній підставі, звідки його періодично відкачують. Зверху в електроліт занурені вугільні аноди, які згорають в атмосфері кисню, що виділяється з окислу алюмінію, виділяючи окисел вуглецю (СО) або двоокис вуглецю (СО₂). На практиці знаходять застосування два типи анодів:

а) аноди Зедерберга, що самі обпалюються, складаються з брикетів, так званих «хлібів» маси Зедерберга (малозольні вугілля з 25...35% кам'яновугільного пеку), набитих в алюмінієву оболонку; під дією високої температури анодна маса обпалюється (спекаються);

б) обпалені, або «безперервні», аноди з великих вугільних блоків (наприклад, 1900×600×500 мм масою близько 1,1 т).

Сила струму на електролізерах складає 150000 А. Вони включаються в мережу послідовно, тобто виходить система (серія) – довгий ряд електролізерів.

Робоча напруга на ванні, що становить 4,5 В, значно вище за напругу, при якій відбувається розкладання окислу алюмінію, оскільки в процесі роботи неминучі втрати напруги в різних частинах системи. Схема розподілу сировини і енергії при отриманні 1 т алюмінію представлений на рис.7.3.

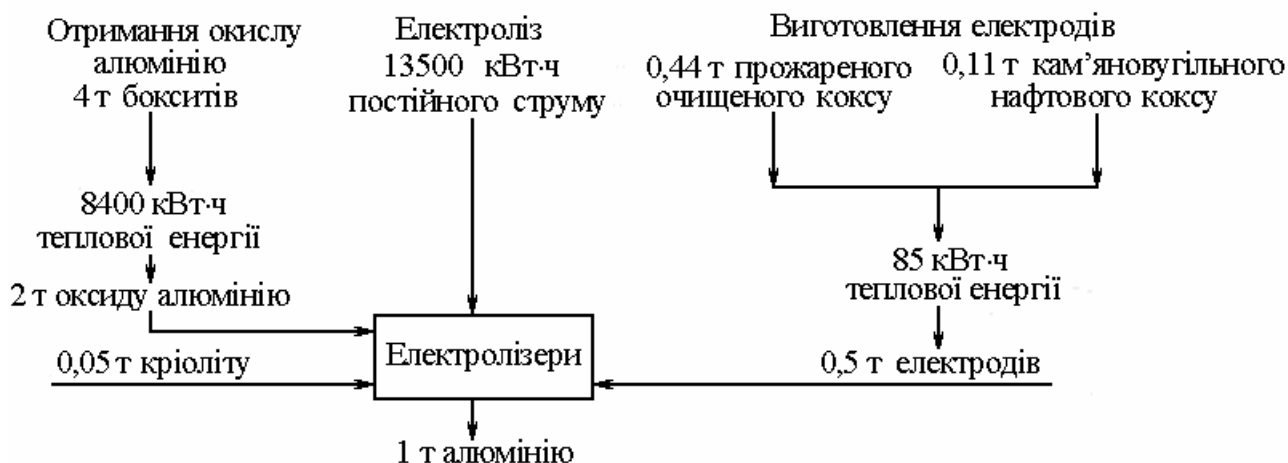


Рисунок 7.3 – Схема витрати матеріалу і енергії на виробництво 1 т алюмінію

Електроліз хлориду алюмінію (метод фірми Алкоа). У реакційній судині окисел алюмінію перетворюється спочатку на хлорид алюмінію. Потім в щільно ізольованій ванні відбувається електроліз $AlCl_3$, розчиненого в розплаві солей KCl , $NaCl$. Хлор, що виділяється при цьому, відсисається і подається для вторинного використання; алюміній осідає на катоді.

Перевагами даного методу перед існуючим електролізом рідкого криолитоглиноземного розплаву (Al_2O_3 , розчинена в криоліті Na_3AlF_6) вважають: економію до 30 % енергії; можливість застосування окислу алюмінію, який не годиться для традиційного електролізу (наприклад, Al_2O_3 з високим вмістом кремнію); заміну дорогого криоліту дешевшими солями; зникнення небезпеки виділення фтору.

Відновлення хлориду алюмінію марганцем (Toth-метод). При відновленні марганцем з хлориду алюмінію звільняється алюміній. За допомогою керованої конденсації з потоку хлориду марганцю виділяються пов'язані з хлором забруднення. При звільненні хлору хлорид марганцю окислюється в окисел марганцю, який потім відновлюється до марганцю, придатного до вторинного застосування. Відомості в наявних публікаціях вельми неточні, так що в даному випадку доведеться відмовитися від оцінки методу.

Отримання рафінованого алюмінію. Для алюмінію рафінуючий електроліз з розкладанням водних сольових розчинів неможливий. Оскільки для деяких цілей ступінь очищення промислового алюмінію, отриманого електролізом криолітоглиноземного розплаву, недостатній, то з промислового алюмінію або відходів металу шляхом рафінування отримують ще чистіший алюміній. Найбільш відомий метод рафінування – тришаровий електроліз.

Рафінування методом тришарового електролізу. Одягнена сталевим листом, ванна, що працює на постійному струмі, для рафінування складається з вугільної подіни з токопідводами і теплоізолюючій магнезитової футерівки. В протилежність електролізу криолітоглиноземного розплаву анодом тут служить, як правило, розплавлений метал, що рафінується (нижній анодний шар). Електроліт складається з чистих фторидів або суміші хлориду барію і фторидів алюмінію і натрію (середній шар). Алюміній, що розчиняється з анодного шару в електроліті, виділяється над електролітом (верхній катодний шар). Чистий метал служить катодом. Підведення струму до катодного шару здійснюється графітовим електродом.

Ванна працює при 750...800 °С, витрата електроенергії складає 20 кВт·ч на 1 кг чистого алюмінію, тобто декілька вище, ніж при звичайному електролізі алюмінію.

Метал анода містить 25...35 % Cu; 7...12 % Zn; 6-9% Si; до 5% Fe і незначна кількість марганцю, нікелю, свинцю і олова, останнє (40...55%) – алюміній. Всі важкі метали і кремній при рафінуванні залишаються в анодному шарі. Наявність магнію в електроліті приводить до небажаних змін складу електроліту або до того, що сильному його ошлакувало. Для очищення від магнію шлаки, що містять магній, обробляють флюсами або газоподібним хлором.

В результаті рафінування отримують чистий алюміній (99,99 %) і продукти сегрегації (зайгер-продукт), які містять важкі метали і кремній і виділяються у вигляді лужного розчину і кристалічного залишку. Лужний розчин є відходом, а твердий залишок застосовується для розкислювання.

Рафінований алюміній має зазвичай наступний склад %: Fe 0,0005...0,002; Si 0,002...0,005; Cu 0,0005...0,002; Zn 0,0005...0,002; Mg сліди; Al останнє.

Рафінування шляхом алюмоорганічних комплексних з'єднань і зонною плавкою

Алюміній ступеня чистоти вище 99,99 % може бути отриманий рафінуючим електролізом чистого або технічно чистого алюмінію із застосуванням як електроліт комплексних алюмоорганічних з'єднань алюмінію. Електроліз проходить при температурі близько 1000 °C між твердими алюмінієвими електродами і в принципі схожий з рафінуючим електролізом міді. Природа електроліту диктує необхідність працювати без доступу повітря і при низькій щільності струму.

Цей вид рафінуючого електролізу, вживаним спочатку лише в лабораторному масштабі, вже здійснюється в невеликому виробничому масштабі – виготовляється декілька тонн металу в рік. Номінальний ступінь очищення отриманого металу 99,999...99,9999 %. Потенційними областями застосування металу такої чистоти є криогенна електротехніка і електроніка.

Отримання вторинного алюмінію. Переробка вторинної сировини і відходів виробництва є економічно вигідною. Отримуваними при цьому вторинними сплавами задовольняється близько 25 % загальній потребі в алюмінії.

Найважливішою областю застосування вторинних сплавів є виробництво алюмінієвого фасонного литва.

Бездоганне приготування алюмінієвого скрапу в найрізноманітніших пропорціях можна здійснювати тільки на спеціально обладнаних плавильних заводах. Уявлення про складний робочий процес на такому заводі дає рис.7.4.

Відходи переплавляють після грубого попереднього сортування. Що містяться в цих відходах залізо, нікель або мідь, точка плавлення яких вища за точку плавлення алюмінію, при плавці в плавильній подовій печі залишаються в ній, а алюміній виплавляється.

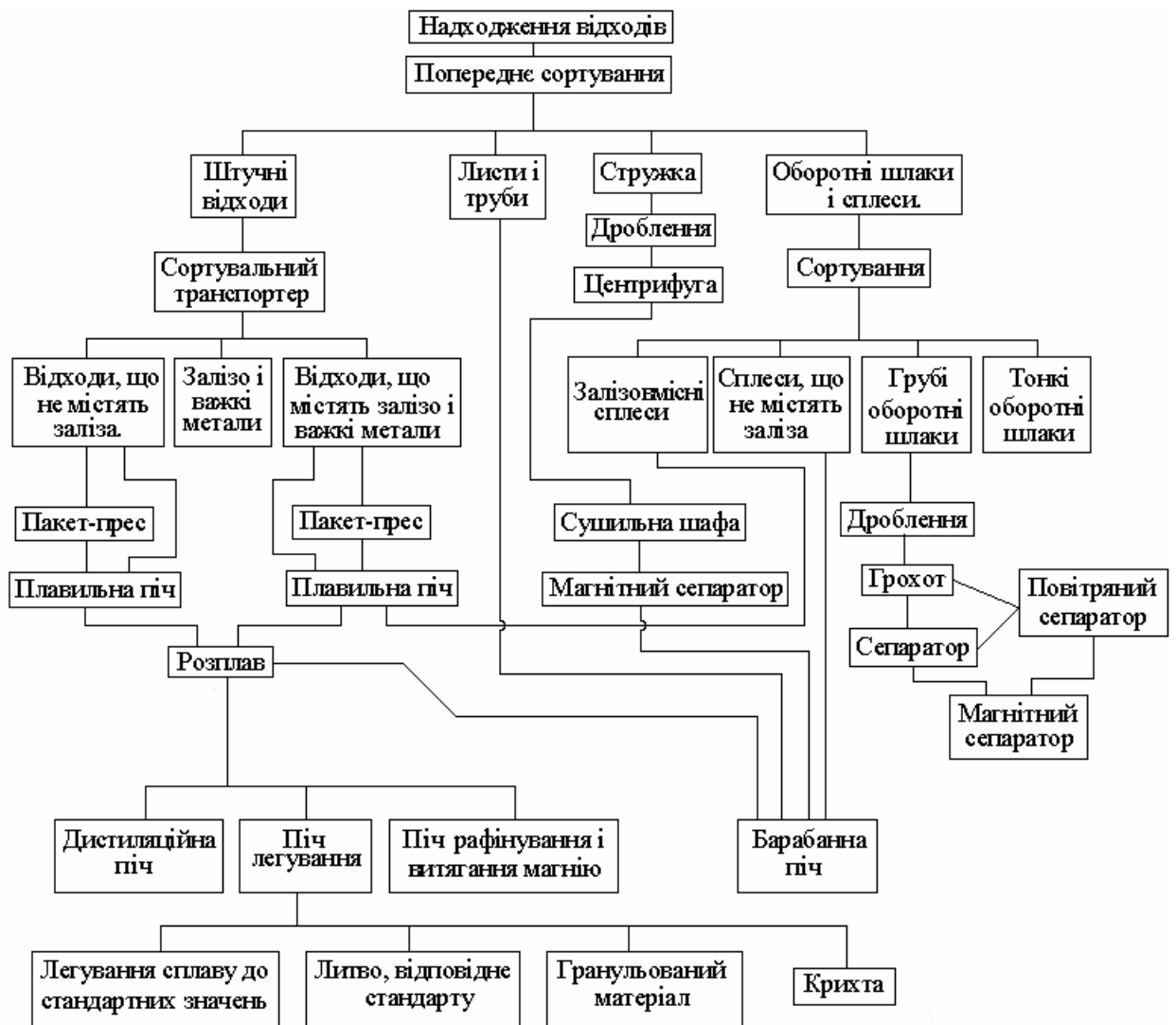


Рисунок 7.4 – Схема переробки відходів

Для видалення з відходів неметалічних включень типу оксидів, нітридів, карбідів або газів застосовують обробку розплавленого металу солями або (що раціональніше) продування газом – хлором або азотом.

Для видалення металевих домішок з розплаву відомі різні методи, наприклад присадка магнію і вакуумування – метод Бекша (Becksche); присадка цинку або ртуті з подальшим вакуумуванням – субгалогеновий метод. Видалення магнію обмежується введенням в розплавлений метал хлору. Шляхом введення добавок, точно визначуваних складом розплаву, отримують заданий ливарний сплав.

Виробництво алюмінію технічної чистоти. Електролітичний спосіб – що єдиний застосовується у всьому світі для виробництва металевого алюмінію технічної чистоти. Всі інші способи (цінкотермічний, карбидотермічний, субхлоридний, нітридний і ін.), за допомогою яких алюміній може витягувати з алюмінієвих руд, розроблялися в лабораторному і дослідно-промислових масштабах, проте поки не знайшли практичного застосування.

Для отримання алюмінієво-кремнієвих сплавів успішно застосовується електротермічний спосіб, вперше розроблений і здійснений в промисловому масштабі в СРСР. Він складається з двох стадій: на першій стадії отримують первинний алюмінієво-кремнієвий сплав із змістом 60...63 % Al шляхом прямого відновлення алюмо-кремнієвих руд в руднотермічних електричних печах; на другій стадії первинний сплав розбавляють технічним алюмінієм, отримуючи силумін і інші ливарні алюмінієво-кремнієві сплави, що деформуються. Ведуться дослідження по витяганню з первинного сплаву алюмінію технічної чистоти.

В цілому отримання алюмінію електролітичним способом включає виробництво глинозему (окисли алюмінію) з алюмінієвих руд, виробництво фтористих солей (кріоліту, фтористого алюмінію і фтористого натрію), виробництво вуглецевої анодної маси, обпалених вугільних анодних і катодних блоків і інших футеровочних матеріалів, а також власне електролітичне виробництво алюмінію, яке є завершуючим етапом сучасної металургії алюмінію.

Характерним для виробництва глинозему, фтористих солей і вуглецевих виробів є вимога максимального ступеня чистоти цих матеріалів, оскільки в кріолітуглиноземних розплавах, що піддаються електролізу, не повинні міститися домішки елементів, більш електропозитивних, ніж алюміній, які, виділяючись на катоді в першу чергу, забруднювали б метал.

У глиноземі, який переважно використовується при електролізі, зміст SiO_2 складає 0,02...0,05 %, а Fe_2O_3 – 0,03...0,05 %. У кріоліті в середньому міститься 0,36...0,38 % SiO_2 і 0,05...0,06 % Fe_2O_3 , у фтористому алюмінії

0,30...0,35 % ($\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$). У анодній масі міститься не більше 0,25 % SiO_2 і 0,20 % Fe_2O_3 .

Найважливіша алюмінієва руда, з якої витягують глинозем, боксит. У бокситі алюміній присутній у формі гідроксиду алюмінію. Окрім бокситу, для отримання глинозему застосовують нефелінову породу – алюмосилікат натрію і калію, а також алунітову породу, в якій алюміній знаходиться у вигляді його сульфату. Сировиною для виготовлення анодної маси і обпалених анодних блоків служать вуглецеві чисті матеріали – нафтовий або пеків кокс і кам'яновугільний пек як пов'язує, а для виробництва кріоліту і інших фтористих солей – фтористий кальцій (плавиковий шпат).

При електролітичному отриманні алюмінію глинозему Al_2O_3 , розчинений в розплавленому кріоліті Na_3AlF_6 , електрохімічний розкладається з розрядом катіонів алюмінію на катоді (рідкому алюмінії), а кисневмісних іонів (іонів кисню) – на вуглецевому аноді.

По сучасних уявленнях, кріоліт в розплавленому стані дисоціює на іони, а глинозем – на комплексні іони, які знаходяться в рівновазі з простими іонами.

У виробництві алюмінію застосовують електролізери з вугільними анодами, що самообпалюються, і бічним або верхнім підведенням струму, а також електролізери із заздалегідь обпаленими вугільними анодами. Найбільш перспективна конструкція електролізерів з обпаленими анодами, що дозволяє збільшити одиничну потужність агрегату, понизити питому витрату електроенергії постійного струму на електроліз, отримати чистіший метал, поліпшити санітарно-гігієнічні умови праці і зменшити викиди шкідливих речовин в атмосферу.

Отримання алюмінію особливої чистоти. Алюміній особливої чистоти (марки А999) може бути отриманий трьома способами: зонною плавкою, дистиляцією через субгалогениди і електроліз алюмінійорганічних з'єднань. З перерахованих способів отримання алюмінію особливої чистоти практичне застосування отримав спосіб зонної плавки.

Принцип зонної плавки полягає в багатократному проходженні розплавленої зони уздовж злитка алюмінію. По величині коефіцієнтів розподілу $K=C_{\text{ТВ}}/C_{\text{Ж}}$ (де $C_{\text{ТВ}}$ – концентрація домішки в твердій і $C_{\text{Ж}}$ – в рідкій фазі), які значною мірою визначають ефективність очищення від домішок, ці домішки можуть бути розбиті на три групи. До першої групи відносяться домішки, що знижують температуру плавлення алюмінію; вони мають $K<1$, при зонній плавці концентруються в розплавленій зоні і переносяться нею до кінцевої частини злитка. До цих домішок належать Ga, Sn, Be, Sb, Ca, Th, Fe, Co, Ni, Se, Te, Ba, Pt, Au, Bi, Pb, Cd, In, Na, Mg, Cu, Si, Ge, Zn. До другої групи належать домішки, що підвищують температуру плавлення алюмінію; вони характеризуються $K>1$ і при зонній плавці концентруються в твердій (початковою) частині злитка. До цих домішок відносяться Nb, Ta, Cr, Ti, Mo, V. До третьої групи відносяться домішки з коефіцієнтом розподілу, дуже близьким до одиниці (Mn, Sc). Ці домішки практично не віддаляються при зонній плавці алюмінію.

Алюміній, призначений для зонної плавки, піддають деякій підготовці, яка полягає у фільтрації, дегазації і травленню. Фільтрація необхідна для видалення з алюмінію тугоплавкої і міцної окисної плівки, диспергованої в металі. Окисел алюмінію, присутній в розплавленому алюмінії, може при його твердінні створювати центри кристалізації, що веде до отримання полікристалічного злитка і порушення ефекту перерозподілу домішок між твердим металом і розплавленою зоною. Фільтрацію алюмінію ведуть у вакуумі (залишковий тиск 0,1...0,4 Па) через отвір в дні графітового тигля діаметром 1,5...2 мм. Попередню дегазацію алюмінію перед зонною плавкою (також нагріванням у вакуумі) проводять для попередження розбризування металу при розплавленні зони у разі проведення процесу в глибокому вакуумі. Остання стадія підготовки алюмінію до зонної плавки – травлення його поверхні сумішшю концентрованих соляної і азотної кислот.

Оскільки алюміній володіє значною хімічною активністю і як основний матеріал для контейнерів застосовують особливо чистий графіт, то зонну

плавку алюмінію проводять у вакуумі або в атмосфері інертного газу (аргон, гелій).

Зонною плавкою у вакуумі забезпечується велика чистота алюмінію унаслідок випаровування частини домішок при вакуумуванні (магнію, цинку, кадмію, лужних і лужноземельних металів), а також виключається забруднення очищеного металу домішками в результаті застосування захисних інертних газів. Зонну плавку алюмінію у вакуумі можна проводити при безперервному відкачуванні кварцової труби, куди поміщають графітовий човник із злитком алюмінію, а також в запаяних кварцових ампулах, з яких заздалегідь відкачують повітря до залишкового тиску приблизно $1 \cdot 10^{-3}$ Па.

Для створення розплавленої зони на злитку алюмінію при його зонній плавці може бути застосований нагрів за допомогою невеликих печей опору або ж струмів високої частоти. Для електроживлення печей електроопору не вимагається складної апаратури, печі прості в експлуатації. Єдиний недолік цього методу нагріву – невеликий перетин злитка алюмінію, що очищається.

Індукційний нагрів струмами високої частоти – ідеальний спосіб створення розплавленої зони на злитку при зонній плавці. Метод високочастотного нагріву (крім того, що він дозволяє здійснити зонну плавку злитків великих перетинів) має важливу перевагу, що полягає в тому, що розплавлений метал безперервно переміщується в зоні; це полегшує дифузю атомів домішки від фронту кристалізації в глиб розплаву.

Вперше промислове виробництво алюмінію високої чистоти зонною плавкою було освоєно на алюмінієвому заводі Волховському в 1965 р. на установці УЗП-3, розробленій ВАМИ. Ця установка була оснащена чотирма кварцовими ретортами з індукційним нагрівом, при цьому індуктори були рухомими, а контейнери з металом нерухомими. Продуктивність її складала 20 кг металу за цикл очищення. Згодом була створена і введена в промислову експлуатацію в 1972 р. на Волховському алюмінієвому заводі більш високопродуктивна суцільнометалева установка УЗП-4.

Ефективність очищення алюмінію при зонній плавці може бути охарактеризована наступними даними. Якщо сумарний вміст домішок в електролітичне рафінованому алюмінії складає $(30...60) \cdot 10^{-4} \%$, то після зонної плавки воно знижується до $(2,8...3,2) \cdot 10^{-4} \%$, тобто в 15-20 разів. Це відповідає залишковому електроопору алюмінію ρ_0 (при температурі рідкого гелію 4,2 К) відповідно $(20...40) \cdot 10^{-10}$ і $(1,8...2,1) \cdot 10^{-10}$ або чистоті 99,997...99,994 і 99,9997%. Ці дані свідчать про сильне зниження змісту більшості домішок, хоча такі домішки, як марганець і скандій, при зонній плавці практично не віддаляються.

Останніми роками розроблена і випробувана в промислових умовах технологія отримання алюмінію чистотою 99,9999% методом каскадної зонної плавки. Суть способу каскадної зонної плавки полягає в тому, що очищення початкового алюмінію чистотою А999 ведуть, послідовно повторюючи цикли (каскади) зонної плавки. При цьому початковим матеріалом кожного подальшого каскаду служить середня, найбільш чиста частина злитка, що отримується в результаті попереднього циклу очищення.

Для отримання металу чистотою 99,9999% досить провести два каскади зонної плавки. Подальше збільшення числа каскадів не підвищує чистоту алюмінію, хоча і збільшує загальний вихід металу чистотою 99,9999%.

Іншим можливим процесом для отримання алюмінію особливої чистоти є його дистиляція через субгалогеніди, зокрема через субфторид алюмінію.

Тиск насиченої пари металевого алюмінію недостатньо високий, щоб здійснити його безпосередню дистиляцію з практично прийнятними швидкостями. Проте при нагріванні у вакуумі (при 1000...1050 °С) з AlF_3 алюміній утворює легколетучий субфторид AlF , який перегониться в холодну зону (800 °С), де знов розпадається (диспропорціонує) з виділенням чистого алюмінію.

Можливість глибокого очищення алюмінію від домішки в основному обумовлена тим, що вірогідність утворення субз'єднань алюмінію значно більше вірогідності утворення субз'єднань домішки.

Зміст домішок, в алюмінії, що дистилує через субфторид, знаходиться в зворотній залежності від маси отримуваних злитків. У злитках масою 1,5...1,7 кг сумарний зміст домішок (Si, Fe, Cu, Mg) складає $11 \cdot 10^{-4}$ %, а зміст газів – $0,007 \text{ см}^3/100 \text{ г}$. Питомий залишковий опір (ρ_0) при температурі рідкого гелію для такого металу складає $(1,7...2,0) \cdot 10^{-10}$ Ом·см. Дистиляція алюмінію через субфторид має ряд недоліків (порівняно невелика продуктивність, недостатньо глибоке очищення від магнію і ін.), тому спосіб не отримав промислового розвитку.

Розроблені також способи отримання алюмінію особливої чистоти електролізом комплексних алюмінійорганічних з'єднань, що відрізняються складом електроліту. Наприклад, у Німеччині застосовують спосіб електролізу 50 %-ного розчину $\text{NAF-2Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в толуолі. Рафінування проводять при $100 \text{ }^\circ\text{C}$, напрузі на електролізері $1,0...1,5 \text{ В}$ і щільність струму $0,3...0,5 \text{ А/дм}^2$ з використанням алюмінієвих електродів. Катодний вихід по струму 99 %. Електрохімічним рафінуванням в алюмінійорганічних електролітах істотно знижується зміст марганцю і скандію, які практично не віддаляються при зонному очищенні. Недоліками вказаного способу є його низька продуктивність і висока вогнебезпечність.

Для глибокого очищення алюмінію і отримання металу чистотою 99,99999 % і більш можна використовувати комбінування вказаних вище способів: електроліз алюмінійорганічних з'єднань або сублимацію через субфторид з подальшою зонною плавкою отриманого алюмінію. Наприклад, багатократним зонним очищенням алюмінію, отриманого електролізом алюмінійорганічних з'єднань, вдається отримати метал особливої чистоти із змістом домішок, $\times 10^{-9}$ %: Fe – 50; Si < 500; Cu – 10; Mg – 30; Mn – 5; Ti < 500; Cr – 20; Zn < 50; Co < 1; Ag < 5; Sb < 1 і Se – 3.

ПИТАННЯ ДО ТЕСТОВОГО КОНТРОЛЮ

1. Який метал з перерахованих не є кольоровим?

- а) Мо;
- б) Mn;
- в) Be;
- г) Ni;
- д) Со;
- е) Ti;
- ж) Cr.

2. Який метал не використовується в бронзі?

- а) Be;
- б) Pb;
- в) Zn;
- г) Sn;
- д) Al;
- е) Cu

3. Яка валентність у заліза в мінералі "магнетит"?

- а) $2\frac{2}{3}$;
- б) 3;
- в) 2;
- г) 2,5;
- д) 2 и 3;
- е) $2\frac{1}{3}$

4. Кріолітове відношення це:

- | | |
|--------------------------------|----------------------------|
| а) $\frac{NaF}{AlF_3}$; | б) $\frac{mAlF_3}{nNaF}$; |
| в) $\frac{Na_3AlF_6}{AlF_6}$; | г) $\frac{nNaF}{mAlF_3}$; |
| д) $\frac{nAl_2O_3}{mSiO_2}$ | е) $\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$ |

Тут n и m – кількість молекул речовини.

5. Який з перерахованих металів виробляється в даний час в найбільших кількостях?

- | | |
|--------|--------|
| а) Cu; | б) Pb; |
| в) Ti; | г) Mg; |
| д) Sn; | е) Al |

6. "Дразнення" міді є:

- а) процес відновлення міді;
- б) процес окислення міді;
- в) процес осадження міді;
- г) процес ліквідації;
- д) процес продування рідкої міді хлором;
- е) процес продування рідкої міді азотом

7. Яка з приведених реакцій є кальцинуючим випаленням:

- а) $2\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$;
- б) $\text{Ca} + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2$;
- в) $\text{TiCl}_4 + 2\text{Ca} = 2\text{CaCl}_2 + \text{Ti}$;
- г) $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$;
- д) $2\text{Ca} + \text{O}_2 = 2\text{CaO}$
- е) $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$
- ж) $\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2$

8. З 100 кг руди (маса металу в руді складає 2 кг) отримано 8 кг концентрату (маса металу в концентраті складає 1,6 кг). Ступінь збагачення при цьому складає:

- | | |
|----------|----------|
| а) 1,25; | б) 12,5; |
| в) 10; | г) 8; |
| д) 80; | е) 92. |

9. Цементация в кольоровій металургії це:

- а) тільки відновний процес;
- б) тільки окислювальний процес;
- в) окислювально-відновлювальний процес;
- г) тільки дисоціація;
- д) електрохімічний процес;
- е) процес науглецювання металу;
- ж) відновлення менш активного металу більш активним у розчинах.

10. Штейн це:

- а) плав нижчих оксидів важких кольорових металів;
- б) плав сульфідів важких кольорових металів і сульфідів заліза;
- в) плав карбідів кольорових металів;
- г) плав вищих сульфатів важких кольорових металів;
- д) плав вищих оксидів важких кольорових металів;
- е) плав сульфідів важких кольорових металів

11. Мета процесу конвертації мідних штейнів полягає в:

- а) перетворенні сульфїду міді на чорновий метал;
- б) перекладі сульфїду міді в шлакову фазу;
- в) перекладі сульфїду міді в газову фазу;
- г) перекладі сульфату міді в шлакову фазу;
- д) перетворенні сульфату міді на чорнову мідь;
- е) отриманні металу з високо розвинутою активною поверхнею

12. У основі вогняного рафїнування міді лежить:

- а) метод окислювального рафїнування;
- б) метод сульфїдуючого рафїнування;
- в) метод металотермічного рафїнування;
- г) метод ліквацийного рафїнування;
- д) метод екстракції;
- е) метод хлорного рафїнування

13. Вкажіть, який з цих металів зустрічається в природі в самородному стані?

- а) Ti;
- б) Ni;
- в) Cd;
- г) Ga;
- д) Cu;
- е) Zn;
- ж) Ag.

14. Вкажіть метал, який не можна виділити на катоді електролізом з водних розчинів:

- а) Ti;
- б) Ni;
- в) Cd;
- г) Ga;
- д) Cu;
- е) Zn;
- ж) Al.

15. Вкажіть, яка з хімічних сполук не входить до складу штейнів?

- а) FeS;
- б) NiS;
- в) Cu₂S;
- г) SiO₂;
- д) ZnS;
- е) FeO
- ж) MgO

16. Який метал не переходить в шлам при електролізі чорнової міді?

- а) Rh;
- б) Os;
- в) Pd;
- г) Ir;
- д) Ru;
- е) Cr;
- ж) Ni.

17. Хімічна формула глинозему це:

- а) CaO·Al₂O₃;
- б) Al(OH)₃;
- в) NaAl(OH)₄;
- г) Al₂O₃;
- д) Al₂O₃·H₂O;
- е) AlF₃

18. Хімічна формула карналіту це:

- а) CaCO₃·MgCO₃;
- б) Al(OH)₃;
- в) MgCl₂·KCl;
- г) MgCO₃·KCl;
- д) MgCl₂·KCl·6H₂O;
- е) MgCl₂·6H₂O

19. Хімічна формула борніту це:

- а) Cu₂FeS₃;
- б) Cu₅FeS₄;
- в) Cu₂S;
- г) CuS;
- д) Fe₇S₈;
- е) (Ni,Fe)S

20. Хімічна формула кубаніту це:

- а) Cu_2FeS_3 ;
- б) Cu_5FeS_4 ;
- в) Cu_2S ;
- г) CuS ;
- д) Fe_7S_8 ;
- е) $(\text{Ni},\text{Fe})\text{S}$

21. Хімічна формула халькозину це:

- а) Cu_2FeS_3 ;
- б) Cu_5FeS_4 ;
- в) Cu_2S ;
- г) CuS ;
- д) Fe_7S_8 ;
- е) $(\text{Ni},\text{Fe})\text{S}$

22. Хімічна формула ковеліну це:

- а) Cu_2FeS_3 ;
- б) Cu_5FeS_4 ;
- в) Cu_2S ;
- г) CuS ;
- д) Fe_7S_8 ;
- е) $(\text{Ni},\text{Fe})\text{S}$

23. Хімічна формула пентландіту це:

- а) Cu_2FeS_3 ;
- б) Cu_5FeS_4 ;
- в) Cu_2S ;
- г) CuS ;
- д) Fe_7S_8 ;
- е) $(\text{Ni},\text{Fe})\text{S}$
- ж) $\text{NiS}\cdot\text{FeS}$

24. Хімічна формула піротину це:

- а) Cu_2FeS_3 ;
- б) Cu_5FeS_4 ;
- в) Cu_2S ;
- г) CuS ;
- д) Fe_7S_8 ;
- е) $(\text{Ni},\text{Fe})\text{S}$

25. Хімічна формула ільменіту це:

- а) CaTiO_3 ;
- б) FeTiO_3 ;
- в) $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$;
- г) TiCl_4 ;
- д) TiO_2 ;
- е) TiCl_2

26. Процес конвертації штейнів відноситься до:

- а) відновному випаленню;
- б) відновній плавці;
- в) окислювальному випаленню;
- г) рафінувальній плавці;
- д) ліквацийному рафінуванню;
- е) окислювальній плавці

27. Реакція $\text{ZnO} + \text{CO} \xrightarrow{>907^\circ\text{C}} \text{Zn} \uparrow + \text{CO}_2$ відноситься до:

- а) реакційній плавці;
- б) металотермічного способу отримання металу;
- в) дистиляції;
- г) відновній плавці;
- д) відновному випаленню;
- е) кальцинуючому випаленню

28. Хімічна формула термічно стійкого сульфїду, це:

- а) Cu_2FeS_3 ;
- б) Cu_5FeS_4 ;
- в) PbS ;
- г) CuS ;
- д) Fe_7S_8 ;
- е) FeS_2 ;
- ж) ZnS .

ТЕМАТИКА ІНДИВІДУАЛЬНИХ ЗАВДАНЬ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. Методи кольорової металургії.
2. Метали та їх класифікація.
3. Фізико-хімічні властивості алюмінію та області його використання.
4. Фізико-хімічні властивості магнію та області його використання.
5. Фізико-хімічні властивості міді та області його використання.
6. Фізико-хімічні властивості титану та області його використання.
7. Збагачення руд кольорових металів.
8. Продукти й показники збагачення.
9. Сортування матеріалу за крупністю.
10. Зневоднення продуктів збагачення.
11. Принципи та методи кольорової металургії.
12. Продукти й напівпродукти металургійного виробництва.
13. Основні теоретичні відомості що до штейнів, шлаків, газів та пилу.
14. Технологічна схема виробництва міді.
15. Плавка на штейн, конвертування мідних штейнів.
16. Рафінування чергової міді.
17. Виробництво губчастого та електролітичного титану (загальні відомості).
18. Натрійтермічне відновлення $TiCl_4$.
19. Рафінування титану.
20. Виробництво електролітичного алюмінію (загальні відомості).
21. Рафінування алюмінію.
22. Термічні способи виробництва алюмінієвих сплавів.
23. Виробництво електролітичного магнію (загальні відомості).
24. Рафінування магнію.
25. Термічні способи виробництва магнію.

ТЕМИ ДОМАШНІХ КОНТРОЛЬНИХ РОБІТ

1. Метали та їх класифікація.
2. Руди кольорових металів.
Вторинна сировина кольорової металургії.
3. Металургійне паливо.
4. Вогнетривкі матеріали.
5. Збагачення руд кольорових металів. Загальні відомості. Продукти та показники збагачення.
6. Дроблення рудної сировини. Сортування матеріалу за розміром. Методи збагачення руд. Обезводнення продуктів збагачення.
7. Принципи та методи металургії. Задачі металургійного виробництва.
8. Класифікація металургійних процесів. Вимоги до сучасного металургійного процесу.
9. Продукти й напівпродукти металургійного виробництва. Загальні відомості. Метали. Штейни. Металургійні шлаки. Гази і пил.
10. Алюміній та його використання. Сировина для виробництва алюмінію.
11. Електролітичне виробництво алюмінію.
12. Рафінування алюмінію.
13. Магній та його використання. Сировина для виробництва магнію.
14. Загальні принципи виробництва магнію. Одержання безводного хлориду магнію.
15. Електроліз карналітових розплавів.
16. Титан та його використання. Сировина для виробництва титану і загальні принципи його переробки.
17. Виробництво тетрахлориду титану.
18. Магнійтермічне відновлення тетрахлориду титану.
19. Електролітичне рафінування титану.
20. Мідь та її використання. Технологічна схема виробництва міді.
21. Кріолітове відношення.

22. Причини виникнення анодного ефекту.
23. Класифікація металургійних процесів.
24. Пірометалургійні процеси.
25. Гідрометалургійні процеси.
26. Кальцинуюче опалення.
27. Окислювальне опалення.
28. Відновлююче опалення.
29. Відновлююча плавка.
30. Електролітична плавка.
31. Металотермічна плавка.
32. Реакційна плавка.
32. Окислювальне рафінування металів.
33. Ліквацийне рафінування металів.
34. Сульфідуюче рафінування металів.
35. Хлорне рафінування металів.
36. Процес дистиляції.
37. Вилуговування, вимоги до розчинника.
38. Очистка розчинів від домішок.
39. Електроліз водних розчинів.
40. Очищення розчинів від домішок цементациєю.
41. Основні вимоги до цементатору.

ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Обогащение полезных ископаемых. <http://www.highlandgold.ru>
2. РУДЫ ОБОГАЩЕНИЕ. <http://www.krugosvet.ru/articles/15/1001570/1001570a1.htm>
3. Граменицкий Е.Н., Котельников А.Р., Батанова А.М., Щекина Т.И., Плечов П.Ю. Экспериментальная и техническая петрология. - М.: Научный Мир, 2000. - 416 с. <http://geo.web.ru/db/msg.html?mid=1164637&uri=index.html>
4. Есин О. А., Гельд П. В., Физическая химия пирометаллургических процессов, 2 изд., ч. 1-2, Свердловск, 1962-1966;
5. Вольский А. Н., Сергиевская Е. М., Теория металлургических процессов, М., 1968;
6. Зеликман А. Н., Меерсон Г. А., Металлургия редких металлов, М., 1973;
7. Ванюков А.В., Зайцев В.Я.. Теория пирометаллургических процессов. - Изд. "Металлургия", М., 1993, 384 с.
8. Общая химическая технология, т. 1, М. - Л., 1952;
9. Касаткин А. Г., Основные процессы и аппараты химической технологии, 7 изд., М., 1960; Основы металлургии, т. 1, М., 1961.
10. Бобков С. С., Смирнов С. К., Синильная кислота, М., 1970;
11. Зильберман Е. Н., Реакции нитрилов, М., 1972;
12. Томилов А. П., Смирнов С. К., Адиподинитрил и гексаметилендиамин, М., 1974;
13. Williams H. E., Cyanogen compounds, 2 ed., L., 1948;
14. Migrdichian V., The chemistry of organic cyanogen compounds, N. Y., 1947: Methoden der organischen Chemie. (Houben — Weyl), 4 Aufl., Bd 8, Stuttg., 1952.
15. Масленицкий И. Н., Чугаев Л. В., Металлургия благородных металлов, М., 1972; Основы металлургии, т. 5, М., 1968.
16. Плаксин И. Н., Юхтанов Д. М., Гидрометаллургия, М., 1949;
17. Масленицкий И. Н., Чугаев Л. В., Металлургия благородных металлов, М., 1972;
18. Набойченко С. С., Смирнов В. И., Гидрометаллургия меди, М., 1974.
19. Основы металлургии, т. 1-5, М., 1961-68;
20. Автоклавные процессы в цветной металлургии, М., 1969;
21. Burkin A. R., The chemistry of hydrometallurgical processes, L., 1966; Habashi F., Principles of extractive metallurgy, v. 1-2, N. Y. - L. - P., 1969-70.
22. Прагт Г. Р. К., Экстракция жидкость-жидкость в теории и практике, в сборнике: Жидкостная экстракция, М., 1958;
23. Фомин В. В., Химия экстракционных процессов, М., 1960;
24. Моррисон Дж., Фрейзер Г., Экстракция в аналитической химии, пер. с англ., Л., 1960;
25. Экстракция в аналитической химии и радиохимии. [Сб. ст.]. под ред. Ю. А. Золотова, М., 1961; Шкоропад Д. Е., Лысковцов И. В., Центробежные жидкостные экстракторы, М., 1962;
26. Зюлковский З., Жидкостная экстракция в химической промышленности, пер. с польск., Л., 1963;
27. Трейбал Р., Жидкостная экстракция, пер. с англ., М., 1966;
28. Броунштейн Б. И., Железняк А. С., Физико-химические основы жидкостной экстракции, М.- Л., 1966;
29. Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М., Экстракционное концентрирование, М., 1971;
30. Химия процессов экстракции, М., 1972;
31. Аксельруд Г. А., Лысянский В. М., Экстрагирование, Л., 1974.
32. Технология производства алюминия. <http://www.alfametal.ru/?id=hommadeall>.