

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ЮРГИНСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

В. П. МОЖАРИН

ПРОИЗВОДСТВО ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Конспект лекций

Издательство
Томского политехнического университета
Томск 2007

УДК 621.746
ББК 304.327
М 74

Можарин В.

М 74 Производство цветных металлов: Конспект лекций. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2007 – 410с.

Изложены основные сведения о цветных металлах, их свойствах и областях применения; используемом в металлургии сырье и топливе; принципах извлечения металлов из руд методами пирометаллургии и гидрометаллургии, а также электролизом из водных растворов и расплавленных солей. Дано описание металлургических печей, устройств, аппаратов, применяющихся в металлургии, и принципов их работы.

Конспект лекций (соответствует требованиям стандарта ТПУ Томск 2000) и предназначен для студентов специальности 150101 «Металлургия черных металлов»

ISBN 5-98298-01307

УДК 621.746
ББК 304.327
М 74

Рецензенты

Доктор химических наук, профессор кафедры
«Металлургия цветных металлов и химической технологии»
Сибирского государственного индустриального университета
В.А. Дектярь

Главный металлург ООО «Юргинский машиностроительный завод»
Н.Ф. Седлецкий

ISBN 5-98298-01307

© Юргинский технологический институт (филиал)
Томского политехнического университета, 2007
© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2007

РАЗДЕЛ 1

ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИИ

ВВЕДЕНИЕ

1. МЕТАЛЛЫ ИХ СВОЙСТВА И КЛАССИФИКАЦИЯ

2. ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

**3. ПРОДУКТЫ И ПОЛУПРОДУКТЫ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА**

ВВЕДЕНИЕ

Металлы являются наиболее распространенным видом материалов, которыми человек удовлетворяет свои жизненные потребности. Сейчас человечество живет в век металлов и развитие всех отраслей промышленности, наука, культура и быт человека немислимы без машин, механизмов, приборов и других изделий из металла.

Переход человека от использования камня (каменный век) к металлу был длительным и сложным. Он произошел не в результате революционного скачка в развитии общества, а металлы постепенно входили в обиход человека в течение длительного периода. Первым металлом, вошедшим в повседневный обиход человека, была медь, которая открыла эру металлургии и дала миру первый сплав – бронзу. По археологическим данным первые сведения о плавках меди относятся к 6500–5700 гг. до н.э. Она была основой материальной культуры в течение тысячелетий, и медный век постепенно перешел к бронзовому веку.

Следующим этапом в металлургии стало применение железа (железный век) и его начало относят ко второму тысячелетию до н.э. Получение чистого железа и его сплавов стало возможным благодаря накопленному опыту по выплавке меди, бронзы, золота и других легкоплавких металлов и сплавов. Освоение производства железа послужила мощным толчком к развитию производительных сил и технического прогресса. В древности человеку были известны восемь металлов – медь, золото, серебро, олово, свинец, железо, ртуть и сурьма. К концу XVIII в. их число увеличилось до 20, а в настоящее время производится и используется около 80 металлов.

Распространенность элементов в земной коре различна – от нескольких процентов до миллионных долей. Суммарное содержание десяти наиболее распространенных элементов (кислород – 47,00; кремний – 29,50; алюминий – 8,05; железо – 4,65, кальций – 2,96; натрий – 2,50; калий – 2,50; магний – 1,87; титан – 0,45; водород – 0,15) составляет 99,63 % массы земной коры, а на все остальные элементы приходится только 0,37 % общей массы земли. Представление о распространенности в земной коре некоторых хорошо известных металлов дают значения их кларков, т.е. среднеарифметическое содержание в земной коре, которые приведены ниже (%):

Медь (Cu).....0,010.....	Олово (Sn)..... $6 \cdot 10^{-4}$
Цинк (Zn).....0,020.....	Уран (U)..... $5 \cdot 10^{-4}$
Никель (Ni).....0,018.....	Платина(Pt)..... $2 \cdot 10^{-5}$
Вольфрам (W)..... $7 \cdot 10^{-3}$	Серебро (Ag)..... $4 \cdot 10^{-6}$
Молибден (Mo)..... $1 \cdot 10^{-3}$	Золото (Au)..... $5 \cdot 10^{-6}$
Свинец (Pb)..... $8 \cdot 10^{-4}$	Рений (Re)..... $1 \cdot 10^{-7}$

Наиболее редко в природе встречаются полоний и актиний, кларк которых близок к 10^{-15} %.

Техническое значение металла определяется его распространенностью в природе, потребностями в народном хозяйстве и производственными возможностями получения. Два последних фактора определяют масштабы производства отдельных видов металла. В производстве металлов около 95 % выпускаемой продукции (около 800 млн. т.) составляют чугун и сталь, которые представляют собой сплавы железа с углеродом и другими легирующими компонентами. Ежегодный выпуск основных цветных металлов находится на уровне (млн. т.): алюминий 23–24; медь 10–11; никель 0,5–0,7; свинец 4–5; цинк 5–6; магний 0,2–0,3; олово 0,20–0,25; молибден 0,14–0,15; титана около 0,1.

Производством металлов из руд и других видов металлосодержащего сырья занимается металлургия – крупнейшая отрасль тяжелой индустрии. Металлургия является центральным звеном горнометаллургического производства, включающего геологию, горное дело, обогащение, собственно металлургию, литейное производство и обработку металлов различными приемами (давлением, температурой, механическими методами и т.д.). В основе металлургии лежат принципы химических технологий, так как при осуществлении металлургических процессов перерабатываемые материалы претерпевают различные физико-химические превращения. Поэтому металлургия тесно связана с физикой, химией и особенно с физической химией, которая является научной основой теоретической и практической металлургии. В последние годы возрастает связь металлургии с математикой и компьютерной техникой.

Металлургическая промышленность России в настоящее время производит 78 элементов Периодической системы Д.И. Менделеева, а также различные виды удобрений, строительных материалов, серной кислоты и серы, цемента и многих других видов продукции. Металлургия России является высокоразвитой отраслью материального производства. Особое значение для развития горнозаводского дела в России имели труды М.В. Ломоносова, Д.И. Менделеева, а также крупных специалистов по производству черных металлов П.П. Аносова, Д.К. Чернова, Н.Н. Бекетова, И.П. Бардина и многих других. Неоценимый вклад в развитие отечественной цветной металлургии внесли А.А. Байков, НС. Курнаков, П.П. Федотьев, В.А. Ванюков, АИ. Беляев, И Ф. Худяков, АН Вольский и другие.

1. МЕТАЛЛЫ ИХ СВОЙСТВА И КЛАССИФИКАЦИЯ

Большинство металлов обладает рядом свойств, имеющих общий характер и отличающихся от свойств других простых или сложных соединений. Такими свойствами являются сравнительно высокие температуры плавления большинства металлов, способность к отражению света, высокая теплопроводность и электропроводность, способностью к прокатыванию. Эти особенности объясняются существованием в металлах особого вида связи – металлической.

В соответствии с положением в периодической системе атомы металлов имеют небольшое число валентных электронов и много незаполненных орбит. Кроме того, валентные электроны достаточно слабо связаны со своими ядрами и поэтому обладают большой свободой перемещения в кристаллической решетке металла. Общая картина металлического состояния может быть представлена в следующем виде. Узлы кристаллической решетки металла заняты как отдельными атомами, так и ионами, между которыми сравнительно свободно перемещаются электроны, называемые иногда электронным газом (рис.1).

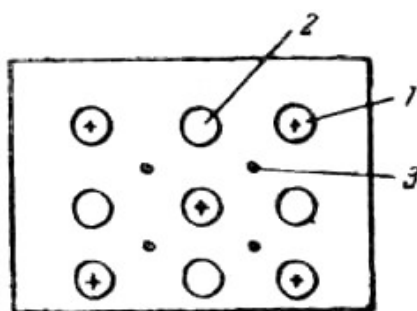


Рис. 1. Схема размещения атомов, ионов и электронов в кристаллических решетках металлов: 1 – атомы; 2 – ионы; 3 – электроны

Поскольку валентные электроны распределены в кристалле металла почти равномерно, невозможно говорить о какой-либо направленности металлических связей. В этом состоит их важное отличие от ковалентных связей, которые имеют строгую направленность в пространстве. Металлическая связь отличается от ковалентной также и своей прочностью: ее энергия в 3–4 раза меньше энергии ковалентной связи. Существование подвижных электронов в кристалле металлов объясняет их характерные особенности (электропроводность, теплопроводность).

Металлическую связь можно определить как разновидность ненаправленной ковалентной химической связи, когда атомы имеют мало

валентных электронов, много свободных орбит, а валентные электроны слабо удерживаются ядром

Таким образом, металлы – химические элементы, кристаллические решетки которых состоят из атомов и ионов, а в пространстве между ядрами свободно перемещаются электроны. Связь между атомами ковалентная, между ионами и электронами – металлическая.

Атомы постоянно теряют электроны, превращаясь в ионы, а последние принимают их, становясь атомами. Количество электронов, беспорядочно блуждающих в кристаллической решетке, подобно молекулам газа, у разных металлов различно, оно определяет долю металлической связи и меру металличности элемента.

Представление о кристаллической решетке – «погруженной в облако свободно блуждающих электронов», – впервые высказанное в 1902 г., теперь дополнено и приобрело несколько измененную трактовку; однако оно и в первоначальном упрощенном виде хорошо объясняет высокую электропроводность, теплопроводность и термоэлектронную эмиссию металлов.

На атомы и ионы в узлах кристаллической решетки действуют силы взаимного притяжения и отталкивания. Амплитуды колебания ионов и атомов зависят от температуры и возрастают с ней. При температуре плавления амплитуды колебаний столь велики, что решетка разрушается: атомы и ионы теряют свои постоянные места и переходят в беспорядочное движение, свойственное жидкому состоянию. Связь между ионами и электронами называют металлической, а между атомами – ковалентной. От соотношения этих видов химической связи зависит количество блуждающих электронов. Чем больше это количество, тем ярче выражены металлические свойства элементов.

Прочностью металлической связи объясняются многие физические и механические свойства металлов.

Внешние механические воздействия на металл вызывают сдвиг слоев кристаллической решетки, однако связь между ионами и электронами при этом не нарушается из-за свободной подвижности электронов. По этой причине металлы прочны и пластичны, они изменяют форму, но не теряют прочности. В меди и золоте много свободных электронов, металлическая связь значительно преобладает над ковалентной – эти металлы пластичны, ковкие, вязкие. У сурьмы и висмута свободных электронов сравнительно мало, поэтому они хрупкие.

Некоторые физические и механические свойства наиболее распространенных цветных металлов приведены (таб.1).

Таблица 1

**Физические и механические свойства наиболее распространенных,
цветных металлов**

Металлы	Атомная масса	Плотность при 20 °С Т/М ³	Температура, °С		Коэффициент тепло- проводности при 20°С, Вт/(м·град)	Удельное электриче- ское сопротивление при 20 °С, (Ом · см)·10 ⁻⁶	Механические свойства	
			плавления	кипения			предел прочно- сти на растя- жение Па	твердость по Бринеллю Па
Тяжелые								
Медь	63,54	8,960	1083	2600	393,56	1,7	215,8	343,4
Никель	58,69	8,900	1455	2730	92,11	6,8	441,5	686,7
Свинец	207,21	11,340	327,4	1740	35,17	20,6	14,7	49,1
Цинк	65,38	7,140	419,5	907	112,23	5,9	127,5	372,8
Легкие								
Алюми- ний	26,98	2,670	660,2	2060	221,9	2,7	98,1	264,9
Магний	24,32	1,740	650	1107	159,1	4,4	176,6	245,3
Тугоплавкие								
Воль- фрам	183,92	19,350	3377	6000	5,5	5,03	343,4	2943,0
Молиб- ден	95,95	10,200	2625	4800	5,2	5,17	686,7	1226,3
Титан	47,90	4,540	1800	3400	4,35	0,47	313,9	833,9

Электропроводность, обусловленная перемещением в пространстве кристаллической решетки «обобществленных» электронов, очевидно, зависит от свободы их передвижения – правильности расположения атомов, амплитуды и частоты их теплового колебания. Действительно, с повышением температуры размах колебания узлов решетки увеличивается, рассеивание электронов усиливается, и электропроводность снижается; с охлаждением она снова возрастает. При температурах, близких к абсолютному нулю, электрическое сопротивление некоторых металлов и сплавов становится исчезающе малым. Необходимость очень низких температур пока затрудняет практическое использование этого ценного и интересного явления. Сверхпроводимость при минус 253 °С,

обнаруженная в середине XX века у сплава ниобия, алюминия и германия, – редкое явление. Другой такой «высокотемпературный» сверхпроводник представляет собой сплав из ниобия и галлия.

Присутствие даже малых примесей других элементов понижает электропроводность: нарушая порядок в решетке, они рассеивают электроны. Также рассеивают электроны атомы, перемещенные в результате внешнего механического воздействия, – деформации ковкой, прокаткой или иной подобной обработкой.

Теплопроводность почти всегда изменяется с температурой подобно электропроводности – наиболее электропроводные металлы хорошо проводят тепло, а имеющие сравнительно высокое электрическое сопротивление – хуже. Теплопроводность связана как с колебаниями атомов в решетке, так и с движением свободных электронов. Последнее, по-видимому, имеет преобладающее значение.

Механические свойства – прочность на разрыв, сжатие, изгиб, твердость и пластичность объясняются не только металлической связью, но и особенностями кристаллической структуры металлов, имеющей в большинстве плотноупакованные пространственные решетки с высоким координатным числом. Наиболее типичные из них показаны (рис. 2), который надо понимать только как схему расположения атомных центров. В действительности, атомы, условно представляемые в виде шаров, плотно упакованы и занимают только 70 % объема (см. рис.2 г, 1).

Многие металлы взаимно растворимы в жидком или твердом состояниях, либо образуют между собой химические – интерметаллические соединения, вследствие этого возникают иные кристаллические системы и широко изменяются свойства. Речь идет о сплавах, которые открывают простор получению новых ценных материалов с особыми свойствами. Уже применяют тысячи двойных, тройных и более сложных сплавов, которые получают не только смешиванием жидких металлов, но и спеканием порошков или растворением какого-либо элемента в поверхностном слое твердого металла (сплава).

Способность к упругим и пластическим деформациям, высокие электропроводность и теплопроводность, и некоторые другие особенности составляют комплекс свойств, не присущий иным твердым телам – дереву, камню, пластмассам. Этим и объясняется неоспоримое признание металлов и сплавов важнейшими материалами современной техники.

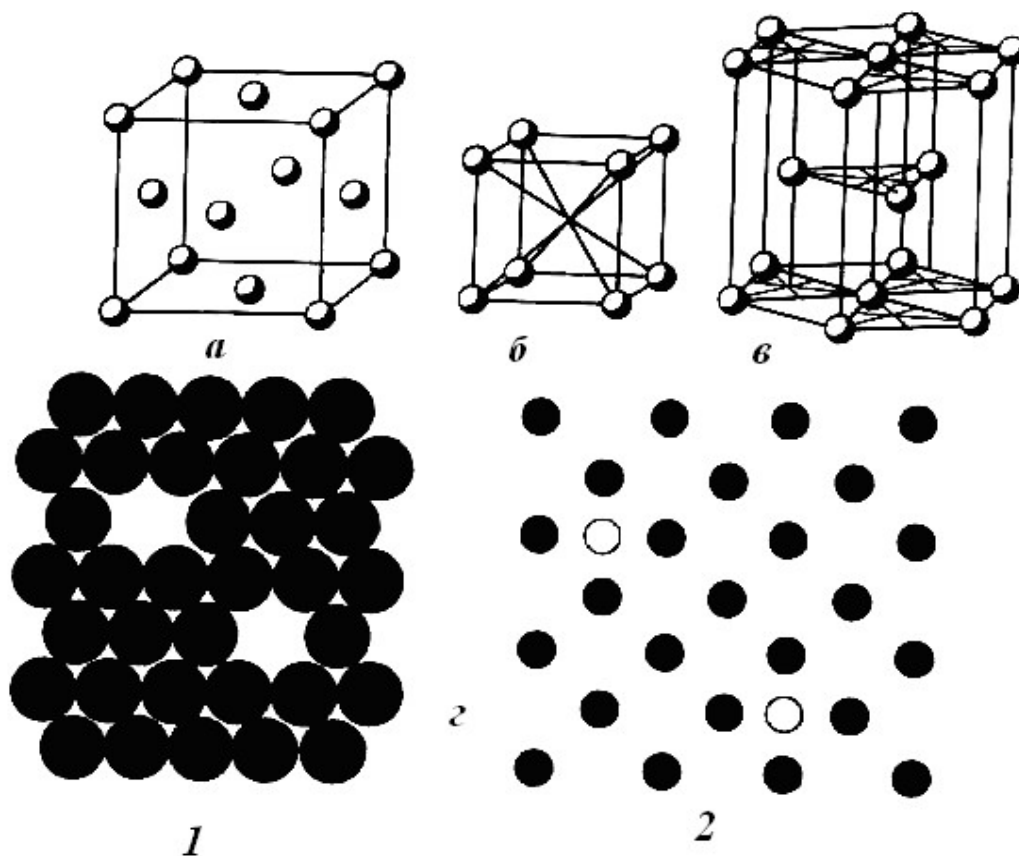


Рис. 2. Типичные кристаллические решетки металлов и дефекты структуры: а – кубическая гранецентрированная решетка меди (аналогичны *Au*, *Ag*, *Al*, *Pt* и др.); б – кубическая объемно-центрированная решетка вольфрама (аналогичны *Fe*, *K*, *Va* и др.); в – гексагональная плотная решетка магния (аналогичны *Zn*, *Be* и др.); з – дефекты структуры: 1 – вакансии; 2 – междоузлия, включающие примесь

М. В. Ломоносов определял металлы как «...светлые тела, которые ковать можно». В наши дни, помимо дополнения этого признаками высокой электропроводности и теплопроводности, надо отметить и зависимость многих свойств от чистоты и механической обработки. Один и тот же металл может быть и ковким и хрупким. В реальных кристаллах всегда есть различные дефекты, из-за которых механические и другие физические свойства нельзя отнести только к особенностям металлической связи и кристаллической решетки.

Точечные дефекты – незаполненные узлы решетки, вакансии (см. рис. 2), а также узлы, занятые атомами примесей, возникают при кристаллизации из расплава. Линейные и плоские дефекты – дислокации получают также при кристаллизации либо в результате механической об-

работки в виде неполных слоев атомов или их взаимного смещения, а иногда и переплетения.

Общее количество дефектов на 1 см^2 площади металла или сплава часто превышает 10^6 . Точечные дефекты снижают преимущественно электропроводность и теплопроводность, а другие – еще и механические свойства.

Обычные металлы и сплавы поликристаллически, они состоят из произвольно ориентированных совокупностей зерен. В каждом зерне элементарные кристаллы имеют одинаковую ориентацию, а в соседних – отличную, иногда расположенную под большими углами (рис. 3). На границах зерен скапливаются примеси и образуются газовые пустоты. Помимо понижения физических свойств, здесь наблюдается и меньшая коррозионная стойкость.

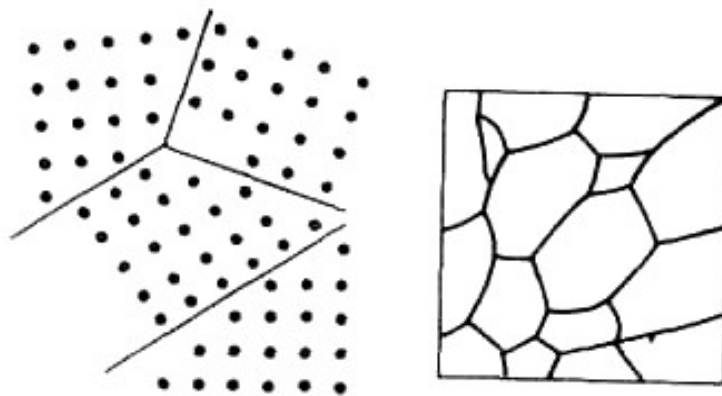


Рис. 3. Границы зерен металла, расположенные под большими углами

Возможность смещения слоев кристаллов по направлениям дислокаций или разрыв их на границах зерен понижают прочность. Прочность в известной мере возрастает после отжига – нагревания и медленного охлаждения, когда в результате диффузии дислокации частично устраняются, а зерна становятся мельче.

Механическая обработка иногда вызывает упрочнение, связанное с переплетением дислокаций. Другая причина существенного упрочнения, сопровождающегося понижением пластичности и появлением хрупкости, связана с возникновением или введением посторонних нерастворимых фаз, например, карбида железа Fe_3C в стали или окислов и нитридов в ти-

тане, вольфраме, молибдене. Зерна этих соединений препятствуют взаимному смещению слоев металла. Очистка металлов от примесей обычно значительно улучшает ковкость и облегчает обработку.

Жидкие металлы отличаются от твердых металлов сравнительно малой связью между атомами и ионами, но свобода движения электронов и здесь сохранена, поэтому они также электропроводны и теплопроводны.

Один и тот же металл при разных температурах может иметь разные кристаллические решетки. Переход из одной системы в другую изменяет расстояние между узлами и их расположение, этот переход существенно отражается на свойствах полиморфных модификаций. Например, олово, известное при обычных температурах как пластичный блестящий металл тетрагональной сингонии с плотностью $7,29 \text{ г/см}^3$ (β – модификация), при температурах ниже $13,2 \text{ }^\circ\text{C}$, а особенно при быстром переохлаждении превращается в серый порошок, кристаллизуясь в кубической системе с плотностью $5,85 \text{ г/см}^3$ (α – модификация). Подобные превращения свойственны многим другим элементам.

Химическую активность металлов можно характеризовать положением в электрохимическом ряду напряжений, где металлы размещены в порядке нарастания нормальных электрохимических или электродных потенциалов. Чем больше алгебраическая величина нормального электродного потенциала, тем меньше восстановительная способность и химическая активность металла. В ряду напряжений каждый металл способен вытеснять стоящие правее него металлы из водных растворов и солевых расплавов.

Металлы с отрицательными электрохимическими потенциалами легко подвержены окислению, поэтому они встречаются в природе только в виде химических соединений: оксидов, галогенидов, а также сульфидов, силикатов и других солей. По мере повышения потенциала, а значит и снижения химической активности, свободное состояние металлов становится все более устойчивым. Например, медь, серебро и ртуть находятся в природе не только в виде солей, но и в свободном состоянии, а золото и платина – преимущественно в свободном состоянии. Связь между электродными потенциалами и некоторыми свойствами металлов показана (табл. 2).

Таблица 2

Ряд напряжений и некоторые свойства металлов

Свойства металлов	Ca/Ca^{2+}	Na/Na^{+}	Mg/Mg^{2+}	Al/Al^{3+}	Tl/Tl^{+}	Zn/Zn^{2+}	Fe/Fe^{2+}	Ca/Ca^{2+}	Co/Co^{2+}	Ni/Ni^{2+}	Sn/Sn^{2+}	Pb/Pb^{2+}	H/H^{+}	Cu/Cu^{2+}	Ag/Ag^{+}	Pt/Pt^{+}	Au/Au^{+}	
	-2,87	-2,71	-2,37	-1,66	-1,63	-0,76	-0,44	-0,40	-0,28	-0,24	-0,14	-0,13	+0,0	+0,34	+0,88	+1,20	+1,50	
Окисляются кислородом воздуха при обычной температуре	← Быстро →	←	←	←	←	← Медленно, с различной скоростью →	←	←	←	←	←	←	←	← Не окисляются →	←	←	←	
Восстанавливаются из оксидов углеродом	← При температурах выше 1000°C →	←	←	←	←	← При температурах ниже 1000°C →	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	
Вытесняют водород из кислот (серной, соляной)	← Бурно →	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	← Не вытесняют →	←	←	←	
Находятся в природе в виде	← Галогенидов и соединений кислорода →	← Соединений кислорода →	←	←	←	← Сульфидов и соединений кислорода →	←	←	←	←	←	←	←	← Преимущественно в элементарном состоянии →	←	←	←	
Способы получения	← Электролиз расплавов металлотермия (сильнотермия и карботермия) →	←	←	←	←	← Восстановление углеродом →	← Электролиз водных растворов →	←	←	←	←	←	←	← * →	←	←	←	←
* Реакционные сплавы.																		

Характеризуя металлы как химические элементы надо заметить, что Периодическая система Д. И. Менделеева не позволяет четко различить их от металлоидов и неметаллов. Это и естественно: каждый элемент представляет собой диаэлектрическое единство металлических и металлоидных свойств, противоречивая природа которых не устраняется с ростом заряда ядра и количества электронных оболочек.

Явными неметаллами легко признать водород, благородные газы, галогены, элементы группы VI – кислород, серу, селен, теллур и полоний, а также бор, углерод, азот, кремний и фосфор. Все они не дают основных оксидов и гидроксидов, свойственных металлам. Вместе с тем из числа прочих элементов некоторые имеют амфотерные гидроксиды. В частности, у таких, казалось бы, явных металлов, как цинк и алюминий, оксиды проявляют и кислотные и основные свойства.

О кристаллических решетках металлов в общем случае говорилось выше, а для большинства химических элементов они условно показаны в табл. 4. Однако различие кристаллических структур также не дает оснований для интересующего нас подразделения элементов. Привычно считаемые металлами ртуть, и висмут кристаллизуются в несвойственной большинству других металлов ромбической системе, а индий и олово – в тетрагональной.

Наиболее четкую условную границу между металлами и металлоидами можно провести, сравнивая электропроводность или обратную ей величину – удельное электрическое сопротивление. Для явного металла – никеля удельное электрическое сопротивление равно $6,8 \cdot 10^{-6}$ (Ом·см), а для металлоида углерода только в модификации графита составляет $1375 \cdot 10^{-6}$ (Ом·см).

Ориентируясь по этому признаку, к металлам следует отнести 80 элементов, а к неметаллам и металлоидам 23.

Далее, ограничивая область металлургии элементами, входящими в состав земной коры, из восьмидесяти следует исключить франций, технеций, прометий, а также актиниды, начиная с америция, и определить окончательное число металлов, равным 68 (таб. 3).

Таблица 3

Промышленная классификация металлов

Группа	Подгруппа	Металлы				
Черные металлы		Fe Железо и его сплавы – чугуны и стали				
Цветные металлы	Тяжелые	Cu Медь	Ni никель	Pb свинец	Zn цинк	Sn олово
	Легкие	Al Алюминий	Mg магний	Li литий	Be бериллий	
		Ca кальций	Sr стронций	Ba барий	Li литий	
		Na натрий	K калий	Rb рубидий	Cs цезий	
	Малые (младшие)	Co Кобальт	Cd кадмий	Sb сурьма	Bi висмут	
			Hg ртуть	As мышьяк		
	Благородные	Au Золото	Ag серебро	Pt платина	Os осмий	
		Ir иридий	Ru рутений	Rh родий	Pd палладий	
	Тугоплавкие	W Вольфрам	Mo молибден,	V ванадий	Ta тантал	
		Nb ниобий	Cr хром	Ti титан	Zr цирконий	
	Редкоземельные	Sc Скандий	Y иттрий	La лантан	Ce церий	
		Pr празеодим	Nd неодим	Sm самарий	Eu европий	
		Gd гадолиний	Tb тербий	Yb иттербий	Dy диспрозий	
		Ho гольмий	Er эрбий	Tm тулий	Lu лютеций	
	Рассеянные	Ge Германий	Ga галлий	Tl таллий	Re рений	
		In индий	Se селен	Te теллур	Hf гафний	
	Радиоактивные	U Уран	Th торий	Pa протактиний	Ra радий	

В связи со стремлением к комплексности использования сырья, а также широким производством сплавов, часто включающих металлоиды, сложились традиции, по которым к металлам иногда неправильно относят кремний, германий, а иногда также селен и теллур, попутно извлекаемые из металлургического сырья. Наряду с этим типичный металл – натрий получает химическая промышленность; из этого видна тесная связь химии с металлургией. Раньше металлургию отличало от химической технологии преимущественное применение плавов при высоких температурах, теперь эта особенность все более утрачивается: наряду с огневой пирометаллургией возрастает значение гидрометаллургии, которая извлекает металлы из руд выщелачиванием водными растворами реагентов с последующим восстановлением электролизом либо цементацией.

В качестве промежуточных переделов для разделения и концентрирования растворенных веществ пользуются сорбцией, экстракцией, осаждением, соосаждением и другими способами химической переработки.

Промышленная классификация металлов, традиционно сложившаяся в нашей стране в период наиболее интенсивной индустриализации, не имеет четкой научной основы, но широко применяется в технической литературе и обиходе. Первое основание ее, принятое и в некоторых других странах, состоит в резком различии масштабов производства железа и прочих металлов. В общей массе металлургической продукции, сплавы железа занимают около 93%. Поэтому различают «железные металлы» (железо и его сплавы – чугуны и стали) и прочие «нежелезные».

У нас этому соответствуют условно принятые названия черные и цветные металлы. Цветные металлы в свою очередь подразделяются по некоторым общим признакам на ряд групп и подгрупп, отмеченных в табл.3 и 4.

В вышеприведенной классификации нет даже принципа названий групп. Так, в конце прошлого столетия алюминий считали редким металлом, а сейчас по производству и потреблению он занимает первое место среди цветных металлов. Не решен окончательно вопрос и с титаном, так как некоторые металлурги относят его к тугоплавким редким металлам, а другие к легким металлам. Поэтому различные металлурги, придерживаясь разных точек зрения, относят отдельные металлы к разным группам.

Таблица 4

Периодическая система химических элементов и металлургическая классификация металлов

период	группа	1	2	3	4	5	6	7	8	8A	8B	8C	1	2	III	IV	V	VI	VII	0				
ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТАЛЛОВ																								
I	H	1	2														3	4	5	6	7	8	9	10
II	Li Be	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22			
III	Na Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22			
IV	K Ca	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23			
V	Rb Sr	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24			
VI	Cs Ba	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25			
VII	Fg Ra	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26			
18	Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20			
19	Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20			
20	La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20			
21	Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20			

2. ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

2.1. ПРИНЦИПИАЛЬНЫЕ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА МЕТАЛЛОВ

Металлургическим процессом называется получение металлов, сплавов, химических соединений металлов, а также металлосодержащих промежуточных продуктов.

Исходным сырьем для производства большинства металлов являются руды, для переработки которых разрабатывают технологическую схему металлургического передела, т.е. последовательность и оптимальные условия процессов, при которых достигаются наиболее высокие технико-экономические показатели по себестоимости и качеству металла.

Существуют сотни разнообразных технологических схем получения металлов, но принципиальная сущность всех схем одна – отделение металла от пустой породы и сопутствующих элементов. Весь комплекс операций, входящих в технологические схемы, целесообразно разделить на четыре стадии, в каждой из которых решается определенная задача:

- первая стадия – получение рудного концентрата механическими способами (дробление, измельчение, обогащение);
- вторая стадия – получение "химического" концентрата (обжиг, спекание-разложение, растворение, осаждение, плавка и пр.);
- третья стадия – получение "чернового" металла или его химического соединения (хлорирование, ректификация, экстракция, возгонка);
- четвертая стадия – получение чистого металла (химические и физические методы очистки).

На первой стадии процесса происходит отделение рудного минерала от пустой породы методами обогащения, в результате которых руда разделяется на две части: концентрат, куда переходит основное количество рудного минерала, и хвосты, состоящие главным образом из пустой породы.

На второй стадии схемы производят удаление оставшегося количества пустой породы химико-металлургическими методами. Итогом этой стадии является получение либо химического соединения данного металла, либо металлического сплава.

На третьей стадии в одних схемах получают «черновой металл (загрязненный примесями), в других – чистое химическое соеди-

нение металла, которое является исходным материалом для получения чистого металла на последней стадии.

На четвертой стадии получают чистый металл восстановлением соответствующего химического соединения или путем очистки «чернового» металла.

Получение металлов – задача трудная, и она существенно усложняется при переработке бедного или полиметаллического сырья. Наиболее сложные технологические схемы характерны для получения цветных металлов.

2.2. МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

В основе любого металлургического процесса лежит перевод перерабатываемого сырья в гетерогенную систему, состоящую из двух, трех и более фаз, отличающихся между собой составом и физическими свойствами, и не растворяющихся друг в друге. При этом одна из фаз обогащается извлекаемым металлом и обедняется примесями, а другие фазы, наоборот, обедняются основным компонентом.

В практике металлургического производства наиболее часто встречаются следующие комбинации фаз: Г + Ж; Г + Т; Ж + Ж; Ж + Т; Г + Ж + Ж; Г + Ж + Т, где буквами Г, Ж, и Т соответственно обозначены газовая, жидкая и твердая фазы.

Разделение системы Г + Т и Г + Ж вследствие большого различия плотностей осуществляют отстаиванием. Фазы систем Ж + Ж не растворимые друг в друге также могут разделяться отстаиванием или центрифугированием. Для системы Ж + Т применимы отстаивание, центрифугирование или фильтрование при температурах до 400 °С. Двухфазные системы Г + Г используются в химических производствах, а системы Т + Т разделяют методами обогащения.

Все используемые в металлургии процессы подразделяются на **пиromеталлургические и гидрометаллургические.**

К пиromеталлургическим (от греческого руг – огонь) относятся процессы, проводимые при высоких температурах чаще всего с расплавлением перерабатываемого материала. Гидрометаллургические (от греческого hydro – вода) процессы проводятся в жидких средах при температурах не более 300 °С. Электрометаллургические процессы могут относиться как к пиromеталлургическим, так и к гидрометаллургическим, но их отличием является использование электричества в качестве энергетической основы для их протекания.

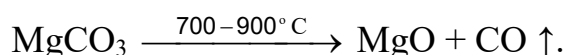
2.2.1. ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Эти процессы по назначению, характеру протекающих в них физико-химических изменений и конечным результатам можно разделить на три группы: обжиг, плавка и дистилляция.

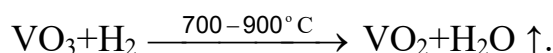
2.2.1.1. Обжиг

Это в основном твердофазные процессы, проводимые при температуре 500–1200 °С с целью изменения фазового состава перерабатываемого сырья. В металлургии применяются следующие виды обжига:

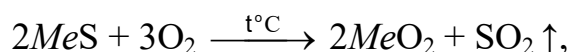
1. Кальцинирующий обжиг (прокалка) проводится с целью разложения неустойчивых соединений под воздействием температур. Примером этого процесса может служить кальцинация магнезита



2. Восстановительный обжиг проводят с целью частичного восстановления компонентов перерабатываемого сырья, например,



3. Окислительный обжиг применяют для полного или частичного перевода сульфидных руд и концентратов в оксиды. В общем виде окислительный обжиг описывается следующим уравнением:



где *Me* – Fe, Pb, Zn, Ni и др.

К окислительному обжигу относится и агломерирующий обжиг (обжиг со спеканием), при котором сульфидный материал одновременно окисляется и превращается в прочный кусковый продукт – агломерат. Применяются и некоторые другие виды обжига.

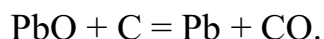
2.2.1.2. Плавка

Пирометаллургический процесс, проводимый в плавильных печах при температурах, обеспечивающих получение продуктов плавки в расплавленном состоянии. Различают две разновидности плавки, рудную и рафинировочную.

2.2.1.2.1. Рудная плавка

Рудная плавка подразделяется на следующие виды:

1. Восстановительная плавка – процесс получения металлов за счет восстановления его оксидов углеродистыми восстановителями или водородом и перевода пустой породы в шлак. Этим способом получают многие металлы – свинец, олово и т. д. Реакцию восстановления оксидов металла углеродом, например, оксида свинца, можно записать следующим уравнением:



Подобные реакции идут вправо – в сторону восстановления металла, если прочность химической связи кислорода с углеродом в оксиде углерода больше прочности связи кислорода с металлом. Прочность химических связей называют сродством и характеризуют в химической термодинамике величиной изобарно–изотермического потенциала, обозначаемого символом ΔZ . Изобарный потенциал измеряют в джоулях. Физический смысл его – максимальная работа, которую может совершить реакция. Эту работу условно считают отрицательной, поэтому отрицательная величина ΔZ указывает на работоспособность реакции – возможность самопроизвольного ее протекания.

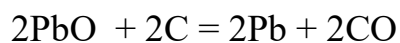
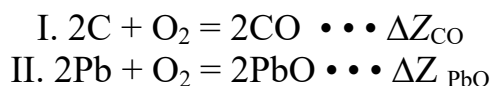
Сродство какого-либо элемента к кислороду или сере (изобарный потенциал образования оксида или сульфида) зависит от температуры. Эта зависимость выражается уравнением вида:

$$\Delta Z = A + BT \lg T + CT + \dots,$$

где A, B, C – коэффициенты, определяемые из опыта; T – абсолютная температура, °К.

Зависимость сродства от температуры по этим уравнениям можно представить графически, как это сделано на (рис. 4), где величина ΔZ дана на один *моль* кислорода, участвующего в реакции образования оксида. Воспользовавшись графиком, вычислим изобарный потенциал реакции восстановления оксида свинца углеродом при 800° С.

Восстановление PbO можно представить разностью двух реакций – II и I:



$$\Delta Z = \Delta Z_{\text{CO}} - \Delta Z_{\text{PbO}}.$$

По графику рис. 4 находим:

$$\Delta Z_{\text{PbO}} = -250 \text{ кДж}; \Delta Z_{\text{CO}} = -400 \text{ кДж}; \Delta Z = -400 + 250 = -150 \text{ кДж}.$$

Разность получилась отрицательной, следовательно, реакция пойдет вправо, свинец будет восстанавливаться. Линии PbO и CO на рис. 4 пересекаются при температуре около 320 °С. За точкой пересечения влево разность сродства окажется положительной, эта точка определяет температуру начала восстановления свинца углеродом.

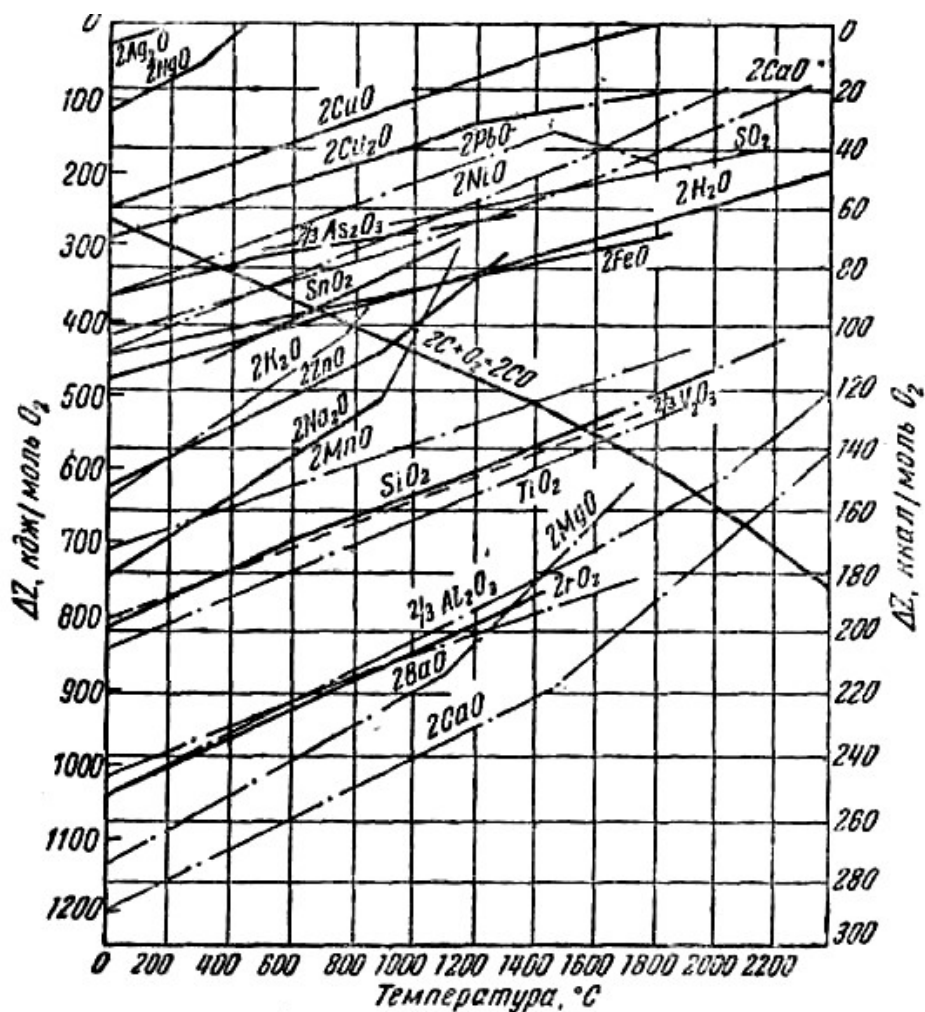


Рис. 4. Стандартные изобарные потенциалы образования окислов

Так же по точкам пересечения соответствующих линии можно определить температуры начала восстановления углеродом других оксидов. Для SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO они выше 1500 °С.

Следовательно, можно выбрать такие температуры, при которых одни оксиды восстанавливаются до металла, а другие остаются неизменными. На этом основана, например, выплавка свинца из руд, содержащих SiO_2 , FeO , CaO и Al_2O_3 . При плавке руды с коксом восстанавливается только свинец, имеющий сравнительно малое сродство к кис-

лороду. Другие оксиды сплавляются в жидкий шлак. Шлак с плотностью 3000–3500 кг/м³ всплывает над жидким свинцом (γ 10000 кг/м³) подобно тому, как слой масла всплывает над водой. Очень важна скорость восстановления: металлургические переделы должны быть производительными, а для этого надо, чтобы входящие в них реакции протекали быстро.

Восстановление твердых оксидов твердым углеродом происходит медленно из-за малой поверхности контакта реагирующих веществ. Даже при тонком измельчении частицы оксидов и углерода соприкасаются неплотно. К тому же продукт реакции – металл, получающийся в местах соприкосновения, прекращает реакцию в данной точке (рис. 5).

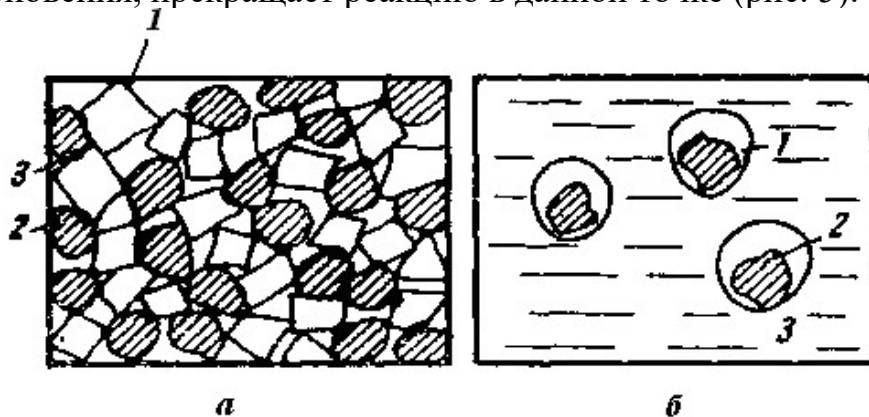
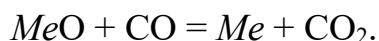
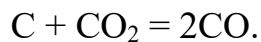


Рис. 5. Схема восстановления оксидов углеродом: а – восстановление твердого оксида: 1 – частицы оксида; 2 – частицы углерода; 3 – металл образовавшийся при восстановлении; б – восстановление оксида в расплаве: 1 – газовые пленки из CO и CO₂ вокруг углерода; 2 – частицы углерода; 3 – расплав оксидов

Твердый углерод может быть энергичным восстановителем только в том случае, если зерна его омываются жидким или парообразным оксидом. Если же оксиды находятся в твердом состоянии, они быстро восстанавливаются газообразным оксидом углерода:



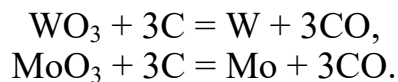
Оксид углерода получается по реакции



В расплавах, плохо смачивающих углерод, а такие встречаются часто, частицы углерода окружены газовой пленкой, состоящей из CO и CO₂. Восстановление здесь происходит также в результате взаимодействия между C и CO₂.

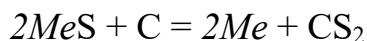
Водород для восстановления оксидов применяют реже, он дороже и взрывоопасен. Водород бывает, необходим в тех случаях, когда углерод может образовать с металлами нежелательные карбиды, напри-

мер при восстановлении вольфрама и молибдена из оксидов по реакциям:



Одновременно с восстановлением образуются карбиды WC и Mo_2C .

Многие металлы представлены в природе сульфидами. Для оценки возможности восстановления сульфидов углеродом по реакции:



рассмотрим рис. 6, характеризующий сродство элементов к сере.

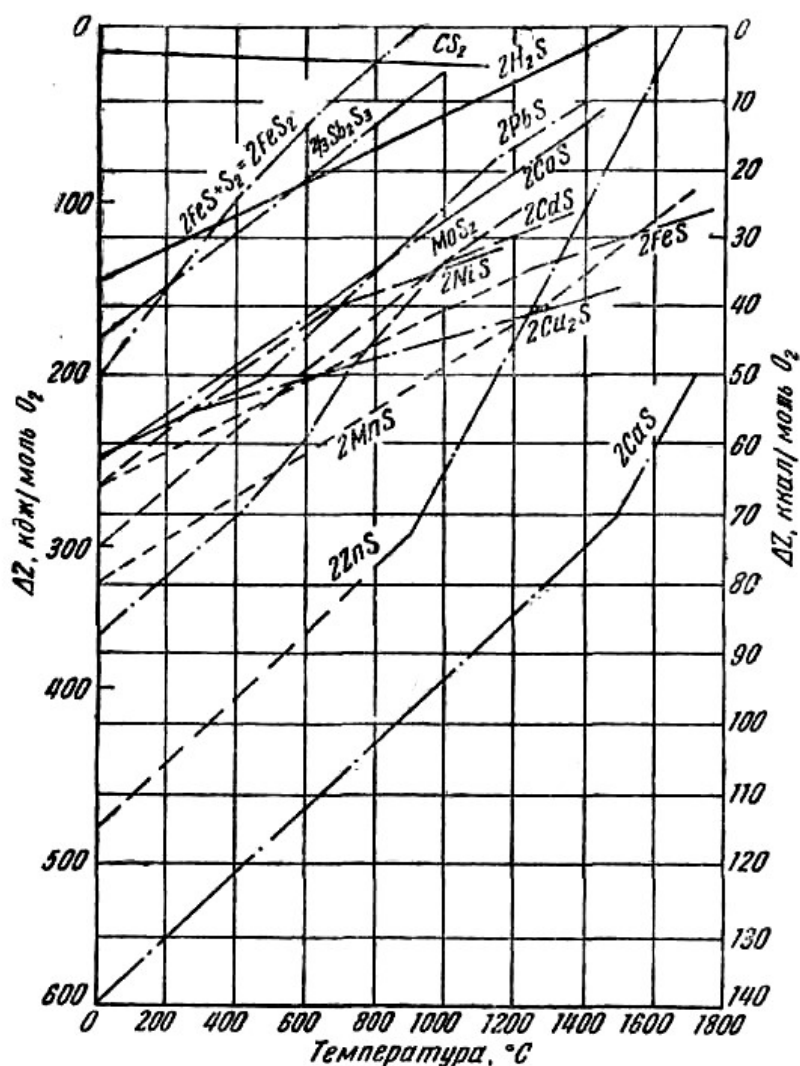
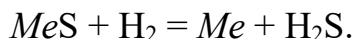


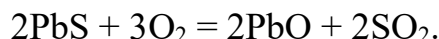
Рис. 6. Стандартные изобарные потенциалы образования сульфидов

В большинстве случаев углерод не пригоден для непосредственного восстановления металлов из сульфидов. Также мало пригоден для

этого и водород: линия H_2S расположена высоко, что указывает на невозможность реакции типа:



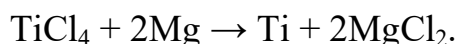
В металлургической практике природные сульфиды металлов сначала переводят в оксиды, которые затем восстанавливают углеродом. Например, сульфид свинца – галенит окисляют кислородом воздуха при температуре около $1000\text{ }^\circ\text{C}$:



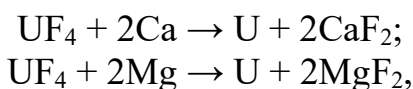
Образовавшийся при этом оксид свинца восстанавливают углеродом.

По подобным реакциям получают из сульфида цинк. На рис. 4 линия ZnO имеет излом, соответствующий точке кипения металла при $907\text{ }^\circ\text{C}$. Восстанавливаясь при температуре около $1200\text{ }^\circ\text{C}$, цинк получается в виде паров, которые отводят из печи, охлаждают и таким образом конденсируют в виде жидкого или твердого металла (в зависимости от температуры в конденсаторе).

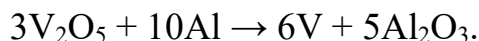
2. Металлотермическая плавка – это процессы получения металлов путем восстановления их соединений более активными металлами. Ее применяют для получения трудно восстанавливаемых металлов, например, тетрахлорид титана $TiCl_4$ и тетрафторид урана UF_4 , а также некоторые оксиды тугоплавких металлов: V_2O_5 , Cr_2O_3 и др. Металлы из них восстанавливают другими, более дешевыми металлами, имеющими большее сродство к галогену или кислороду, чем восстанавливаемый металл. Титан восстанавливают магнием по реакции:



Уран восстанавливают магнием или кальцием:



а ванадий – алюминием:



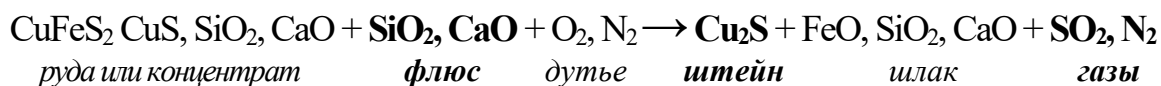
Многие из подобных реакций протекают с выделением большого количества тепла, которого бывает достаточно для расплавления даже таких тугоплавких металлов, как ванадий, хром или марганец. Отсюда и название способа – металлотермия. Для проведения металлотермической реакции достаточно приготовить смесь порошков реагирующих веществ и поджечь ее особым запалом, например, из порошка маг-

ния и KClO_3 . Реакционная смесь разгорается, а затем плавится от тепла, выделяемого реакцией. Эти процессы, не требующие внешнего подогрева, называются *внепечной металлотермией*. В иных случаях, когда тепла, выделяемого реакцией, недостаточно для плавления, приходится применять внешний подогрев в печах, эти процессы называются *печной металлотермией*.

Металлотермические способы дороги: для восстановления одного металла приходится сжигать другой металл; они применяются только при непригодности других способов восстановления.

3. Плавка на штейн – это процессы переработки медного и никелевого сырья с целью извлечения металлов в полупродукт, называемый штейном (сплав сульфидов), и перевода оксидов в шлак.

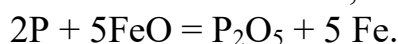
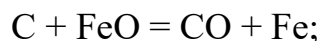
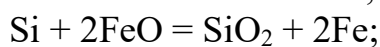
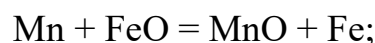
Этот вид плавки можно проводить в нейтральной, восстановительной и окислительной атмосфере. В последнем случае плавки называют концентрационными, так как они позволяют концентрировать извлекаемый металл в меньшем объеме богатого (концентрированного) штейна. Ниже приведена схема плавки медного сырья на штейн:



4. Окислительная плавка – эти процессы проводятся в окислительной атмосфере. Примером таких плавки может служить конвертерный процесс получения стали из чугуна при температуре 1600 °С. Вначале окисляется железо, присутствующее в расплаве, с выделением большого количества тепла



а затем окисляются примеси:



5. Реакционная плавка – эти процессы основаны на получении металлов в результате химических реакций между сульфидами и оксидами, например, между сульфидом меди и оксидом меди (I):



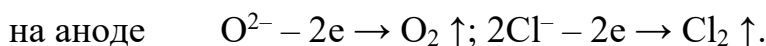
Чтобы подсчитать изобарный потенциал этой реакции, придется воспользоваться рис. 4 и 6. Для 1200 °С найдем:

$$\Delta Z = \Delta Z_{\text{SO}_2} - 2\Delta Z_{\text{Cu}_2\text{O}} - \Delta Z_{\text{Cu}_2\text{S}}$$

$$\Delta Z = -250 + 130 + 90 = -30 \text{ кДж.}$$

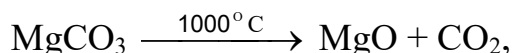
Подобным способом иногда восстанавливают из оксидов свинец при температуре около 800 °С. Условием реакционных плавок является сравнительно малое сродство металлов и к кислороду, и к сере.

6. Электролитическая плавка (электролиз расплавленных солей) – процессы ведутся при воздействии постоянного тока на расплавленную среду, состоящую из оксидов или хлоридов. В общем виде эти процессы описываются следующей схемой:

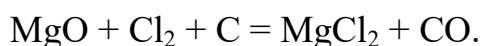


В результате на катоде выделяется металл, а на аноде газ. Электролиз расплавленных солей применим для любого металла, но вследствие дороговизны он находит применение только тогда, когда другие процессы не могут быть использованы. В настоящее время этим способом получают алюминий, магний и ряд других легких и редких металлов.

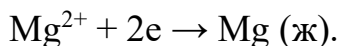
Например, минерал магния – магнезит сначала обжигают для удаления углекислоты:



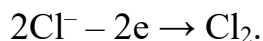
затем оксид магния хлорируют:



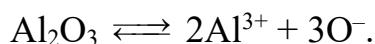
Расплавленный хлористый магний при температуре около 700 °С подвергают электролизу. В расплаве эта соль состоит из ионов Mg^{2+} и Cl^- . На отрицательном электроде – катоде ионы магния приобретают два электрона и восстанавливаются до металла. Температура плавления магния 651 °С, поэтому он получается в жидком состоянии и вследствие меньшей плотности, чем электролит, всплывает над ним:



На положительном электроде – аноде ионы хлора отдают два электрона, превращаясь в молекулы газообразного хлора:



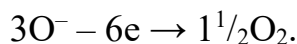
Алюминий получают электролизом окиси Al_2O_3 , растворенной в расплавленном криолите Na_3AlF_6 . Окись алюминия диссоциирует, подобно соли, растворенной в воде:



На катоде:



на аноде:



Криолит служит только растворителем и при электролизе не расходуется.

Подобно магнию, из хлоридных и фторидных расплавов получают щелочные металлы, кальций и барий. Заметим, что для восстановления этих металлов углеродом потребовались бы очень высокие температуры, выше 1800°C (см. рис. 4).

2.2.1.2.2. Рафинировочная плавка

Эти процессы проводят с целью очистки (рафинирования) металлов от примесей. Существуют несколько разновидностей рафинировочной плавки.

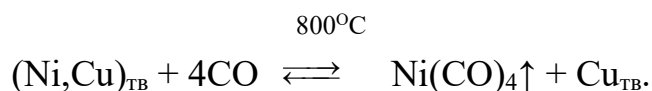
1. Окислительное (огневое) рафинирование – процессы основаны на различии в сродстве к кислороду основного металла и примесей. Образующиеся оксиды примесей всплывают из расплава в шлак или улетучиваются в газовую фазу. Например, этим способом рафинируют черновую медь от серы.

2. Ликвационное рафинирование – процессы проходящие при образовании и разделении по плотности (ликвации) двух фаз, одна из которых является рафинируемым металлом, а примесь концентрируется в другой, нерастворимой в основном металле, фазе. Этот вид рафинирования находит широкое применение при производстве свинца и олова.

3. Электролитическое рафинирование в расплавах. Эти процессы основаны на переносе рафинируемого металла с жидкого анода на жидкий катод через слой расплавленного электролита и широко используется для рафинирования алюминия.

4. Карбонильное рафинирование – процессы основаны на способности некоторых металлов при определенных температурах, образовывать летучие соединения типа $\text{Me}_x(\text{CO})_y$, называемые карбонилами. Приме-

ром такого процесса является рафинирование никеля от меди, протекающее по схеме:



5. Дистилляция – процессы испарения веществ при нагреве несколько выше температуры их кипения, позволяющие разделить компоненты обрабатываемого материала в зависимости от их летучести. Эти процессы используются как при переработке рудного сырья, так и для удаления легколетучих примесей при рафинировании сплавов. Дистилляцию используют в пиromеталлургии цинка и при получении легких и редких металлов.

2.3.2. ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Гидрометаллургия – извлечение элементов из полиметаллического сырья с помощью жидкофазных растворителей и последующее выделение их из растворов в форме металлов или моноосадков.

Гидрометаллургические процессы применяются для извлечения металлов из руд, концентратов и отходов различных производств при обработке их жидкофазными растворами химических реагентов при температуре не более 300 °С с последующим выделением металлов или их соединений из полученных растворов.

Основные стадии гидрометаллургической технологии:

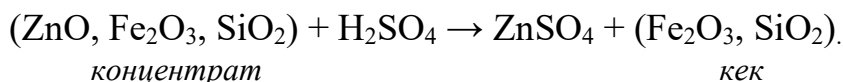
1. Подготовка сырья – эта стадия способствует более быстрому, полному, селективному выщелачиванию ценного металла. Известны механические способы (дробление, измельчение) и физико-химические (прокалка, обжиг, спекание, гидротермальное активирование и т.д.).

2. Выщелачивание – это процесс селективного извлечения одного или нескольких компонентов перерабатываемого сырья в водный раствор под воздействием растворителя, в качестве которого используют воду, растворы кислот, щелочей и солей. Основными продуктами выщелачивания являются раствор, содержащий извлекаемый металл, и нерастворимый остаток (кек), состоящий в основном из пустой породы. Разделяют два вида процесса выщелачивания: простое растворение и растворение с химической реакцией.

При простом растворении извлекаемый металл переводится в раствор в виде того же соединения, в котором он находился в исходном ма-

териале. Хорошо растворяются в воде многие хлориды (NaCl, KCl, MgCl₂·KCl·6H₂O) и сульфаты (CuSO₄, ZnSO₄).

Выщелачивание с химической реакцией – наиболее частый вид растворения, при котором переход металла в раствор сопровождается переводом его из малорастворимого соединения в хорошо растворимую форму под действием растворителя. Примером может служить растворение оксида цинка из обожженных концентратов в растворе серной кислоты:

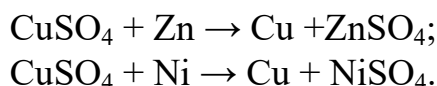


3. Подготовка раствора, которая включает в себя:

а) очистку раствора от посторонних примесей физико-химическими методами (осаждение в виде труднорастворимых соединений, цементация, сорбционно-экстракционное разделение);

б) концентрирование растворов приемами упаривания, сорбции и экстракции с последующим получением при десорбции и рекстракции обогащенной водной фазы.

Очистка раствора проводится для уменьшения попадания примесей в металл при последующем его выделении. Для этого используют методы химического осаждения органическими и неорганическими реагентами, а также цементацию, в основе которой лежит принцип вытеснения одного металла другим, более электроотрицательным. Например,



4. Осаждение металлов из очищенных растворов от выщелачивания может быть проведено электролизом водных растворов, цементацией или восстановлением газообразными восстановителями под давлением. Для осаждения металлов в виде химических соединений применяют гидролитический и химический способы, а также выпаривание растворов или их охлаждение.

В гидрометаллургии цветных металлов, особенно благородных и редких, все большее применение приобретают сорбционные (ионообменные) и экстракционные процессы.

Ионообменные процессы основаны на способности некоторых твердых веществ (ионитов) поглощать из раствора ионы в обмен на ионы того же знака, входящие в состав ионита. В качестве

ионитов используют синтетические высокомолекулярные вещества (ионообменные смолы).

Экстракция – процессы извлечения растворенных химических соединений металлов из водных растворов в жидкую органическую массу, не смешивающуюся с водой.

3. ПРОДУКТЫ И ПОЛУПРОДУКТЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Металлургия является комплексной отраслью производства и ассортимент ее товарной продукции широк и разнообразен. Помимо основной металлургической продукции выпускаются и другие виды продукции, которые часто не имеют никакого отношения к металлургическим материалам: серная кислота, элементарная сера, кальцинированная сода, поташ, минеральные удобрения, цемент, минеральная вата и многие другие.

Кроме того, в металлургическом производстве получают многочисленные полупродукты и отходы основного производства: шлаки, штейны, газы, агломераты и спеки, кеки, шламы и т.д. Рассмотрим основные виды продукции металлургического производства.

3.1. МЕТАЛЛЫ И ШТЕЙНЫ

1. Металлы и сплавы являются основными видами товарной продукции металлургического производства, которые получают переработкой всех видов металлосодержащего сырья. В черной металлургии основными видами продукции являются чугуны, стали и ферросплавы.

В цветной металлургии в зависимости от используемой технологии и состава полученной продукции различают черновые и рафинированные металлы, но товарной продукцией, как правило, являются рафинированные металлы.

Черновыми называют металлы, содержащие примеси, в числе которых могут быть вредные примеси и ценные элементы – спутники основного металла, содержащиеся в сырье. Вредные примеси ухудшают характерные для данного металла свойства (электропроводность, пластичность, коррозионную стойкость и т.д.) и ограничивают сферу их непосредственного применения. Ценные спутники, к которым относятся благородные металлы, редкие и рассеянные элементы, необходимо попутно обязательно извлекать. Для очистки от примесей черновые металлы подвергают рафинированию. Сортамент рафинированных метал-

лов регламентируется ГОСТом и в зависимости от степени очистки нередко выпускается 6–10 марок каждого конкретного металла.

2. Штейном называют сплав сульфида железа с сульфидами тяжелых цветных металлов (меди, никеля, свинца, цинка и пр.), в котором растворены примеси. Штейны являются промежуточными продуктами, образование которых определяется технологическими соображениями, и это очень характерно для пирометаллургии меди, никеля и частично свинца. В практике цветной металлургии получают медные, медно-никелевые, никелевые и полиметаллические штейны. Они образуются при плавках в жидком состоянии и не смешиваются со шлаковыми расплавами, что облегчает их отделение отстаиванием. Наиболее успешно процесс отстаивания идет при разности плотностей шлака и штейна больше 1 г/см^3 .

Медные и медно-никелевые штейны являются хорошими коллекторами благородных металлов, что позволяет достаточно полно извлекать их в штейн при плавке рудного сырья. Полиметаллические штейны наряду с сульфидами меди и железа содержат заметные количества сульфидов свинца и цинка, что затрудняет их дальнейшую переработку, и поэтому в настоящее время их стараются не получать.

Плотность расплавленных штейнов возрастает с увеличением содержания в них меди и никеля в пределах $4,0\text{--}5,7 \text{ г/см}^3$, а при высокой металлизации штейнов их плотность может достигать 7 г/см^3 .

3.2 МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ШЛАКИ

Металлургические шлаки представляют собой сложный по составу сплав оксидов. По технологическим признакам и способу формирования их подразделяют на шлаки рудных плавов и рафинировочные шлаки.

1. Шлаки рудных плавов образуются из оксидов породы перерабатываемой руды и вводимых в шихту флюсов. Шлаки получают в расплавленном состоянии и их роль в процессах плавки очень велика. Они являются той средой, в которой протекают основные физико-химические превращения и реакции, приводящие к образованию конечных продуктов – металла и шлака.

Шлаки содержат часть извлекаемого металла и поэтому нередко являются основной составляющей потерь металла. Количество образовавшегося шлака зависит в основном от состава рудного сырья и флюсов. Особенно высок выход шлака при плавках руд или концентратов цветных металлов – обычно составляет от 60 до 120 % от массы рудной составляющей. Количество образующихся шлаков и их свойства фактически определяют основные технико-экономические показатели металлургического производства: удельную производительность плавильных

печей по рудному сырью, расход топлива, эксплуатационные затраты и в конечном итоге себестоимость передела.

При низком содержании извлекаемых металлов в шлаках они являются отходами металлургического производства, но считать их отвальными продуктами можно лишь условно, так как с развитием металлургической техники, они нередко подвергаются: дополнительной переработке.

2. Рафинировочные шлаки формируют из специально вводимых в плавильные печи флюсующих добавок, а также оксидов, рафинируемого металла и продуктов разрушения огнеупорной футеровки плавильного агрегата. Создание шлака над расплавом способствует очистке металла от вредных примесей и накопление их в шлаке, и, кроме того, шлаки защищают расплавленный металл от воздействия газовой среды в печи. Выход таких шлаков невелик, но они содержат значительное количество извлекаемого металла, и поэтому их используют в качестве оборотных материалов или подвергают специальной переработке.

Состав металлургических шлаков разнообразен и зависит от вида перерабатываемого сырья и особенностей металлургического процесса. Состав шлаков доменной плавки в черной металлургии (ДП) и основных разновидностей цветной металлургии (ПЦМ) приведен ниже (%):

Оксиды	SiO ₂	FeO	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	MnO
ДП	35–40	до 1	40–46	8–17	2–10	до 4
ПЦМ	28–46	18–6	2–20	8–12	4–12	–

Из приведенных данных видно, что шлаки различаются лишь содержанием оксидов железа, а в основе их лежат системы CaO-SiO₂ и CaO-FeO-SiO₂.

Для каждого металлургического процесса и применяемого для этого аппарата установлен оптимальный состав шлаков, отвечающий определенным технологическим и экономическим требованиям. Прямой плавкой не всегда удается получить этот оптимальный состав и поэтому приходится добавлять флюсы.

Оксиды, образующие шлаки, по химической активности подразделяют на кислые (SiO₂, Al₂O₃), основные (CaO, FeO, MgO и др.) и амфотерные (Fe₂O₃, ZnO и пр.). В зависимости от соотношения указанных оксидов шлаки подразделяют на кислые и основные. К кислым относятся шлаки, содержащие более 40 % (SiO₂ + Al₂O₃), а к основным – менее 40 % указанной суммы оксидов.

Однако эти критерии условны и дают представление лишь о промышленной классификации шлаков. Для правильного выбора параметров процесса необходимо знать важнейшие свойства шлаков: темпера-

туру плавления, вязкость, плотность, растворимость в шлаках извлекаемого продукта и поверхностные свойства.

Оксиды, образующие шлаки, имеют высокую температуру плавления, °С: 1713 – SiO₂; 1370 – FeO; 1540 – Fe₃O₄; 2570 – CaO; 2800 – MgO; 2050 – Al₂O₃. Однако температура плавления шлака значительно ниже температуры плавления чистых оксидов. Физико-химические свойства шлаков зависят от их химического состава и температуры, а также от их строения в расплавленном состоянии.

Вязкость шлаков характеризует жидкотекучесть, от величины которой зависит скорость отстаивания жидких продуктов плавки. Электропроводность шлаков имеет определяющее значение для работы электрических печей, которые широко применяются в черной и цветной металлургии. Плотность шлаков зависит от соотношения в них легких и тяжелых шлакообразующих компонентов. Плотность оксидов в твердом состоянии составляет (г/см³): SiO₂ – (2,2–2,65); FeO – 5,7; CaO – 3,32; MgO – 3,65; Al₂O₃ – 3,99; Fe₃O₄ – 5,2; BaO – 5,72; Na₂O – 2,27.

Для получения шлаков оптимального состава часто в качестве флюсов используют кварциты и известняки. В цветной металлургии иногда в качестве флюса используют низкосортные золотые концентраты и кварцевые хвосты золотоизвлекательных фабрик, что позволяет без затрат извлекать при плавке в штейн или черновой металл благородные металлы. Для разжижения шлаковых расплавов в ряде случаев используют плавиковый шпат CaF₂, соду Na₂CO₃ и др.

3.3. ПРОДУКТЫ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Продуктами гидрометаллургических процессов являются растворы, кеки и сточные воды.

1. Растворами в гидрометаллургии называют продукты процесса выщелачивания, в которых растворенное вещество находится в молекулярном состоянии, что делает их устойчивыми системами, не разделяющимися при сколь угодно длительной выдержке. В качестве растворителей при производстве цветных металлов используют воду и водные растворы кислот, солей, щелочей, органические реагенты.

Важнейшими технологическими характеристиками растворов являются концентрация в них растворенного вещества и водородный показатель (рН).

На практике концентрацию чаще всего выражают в виде отношения растворенного вещества к объему раствора в г/л или кг/м³.

Водородный показатель рН характеризует химическую активность среды и способность растворов к гидролитическому сложению. Водные

растворы могут иметь величину рН от 1 до 14. Нейтральным растворам соответствует рН = 7, для кислых растворов рН меньше 7, а для щелочных – более 7. Гидролитическое разложение растворов происходит в строго определенных условиях, и для каждого гидроксида существует ограниченный интервал рН, в котором он осаждается. Ниже приведены рН начала выделения гидроксидов некоторых металлов:

Металл.....	Al.....	Cu.....	Zn.....	Co(II).....	Fe(II).....	Cd.....	Ni.....
рН.....	4,5.....	5,9.....	6,4.....	6,7.....	7,0.....	7,1.....	8,4.....

Используя различия в значениях рН для осаждения гидроксидов, можно добиться селективного разделения металлов, находящихся в растворе.

2. Кеки представляют собой твердые порошкообразные материалы, которые в зависимости от образования разделяют на два вида Первый вид – это не растворившиеся остатки выщелачиваемого материала (пустая порода, нерастворимые соединения данного материала и другие ценные компоненты). К этому виду относятся, например, цинковые кеки от выщелачивания обожженных цинковых концентратов раствором серной кислоты. Ко второму виду относятся продукты (осадки) цементационного, химического или гидролитического осаждения растворенных металлов в свободном металлическом состоянии или в форме нерастворимых химических соединений. Примером этого вида кеков являются кадмиевые кеки цинкового производства, содержащие цинк, кадмий и медь в форме металлических порошков, и кобальтовые кеки никелевого производства, в которых кобальт находится в виде гидроксида $Co(OH)_3$.

3. Сточные воды являются отходами гидрометаллургических производств, и их состав отличается большим разнообразием ценных и загрязняющих компонентов. Состав сточных вод зависит от многих факторов, но определяющими являются состав перерабатываемого сырья, вид используемых растворителей, характер применяемого гидрометаллургического процесса и технология обработки сточных вод перед их выводом из производственного цикла

Таким образом, сточные воды гидрометаллургических процессов являются источниками потерь ценных компонентов и загрязнения окружающей среды. Основными компонентами сточных вод являются грубодисперсные взвеси частиц перерабатываемого материала или продуктов его переработки, а также растворенные в воде кислоты, соли, щелочи и другие химические соединения, включая органику. Самым эффективным путем предотвращения загрязнения окружающей среды сточными водами является организация на промышленных предприятиях систем оборотного водоснабжения.

РАЗДЕЛ 2
ТЯЖЕЛЫЕ И МЛАДШИЕ ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

**4. ПРИМЕНЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И
СПЛАВОВ**

5. РУДЫ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ ОБОГАЩЕНИЕ

6. МЕТАЛЛУРГИЯ МЕДИ

7. МЕТАЛЛУРГИЯ НИКЕЛЯ

8. МЕТАЛЛУРГИЯ КОБОЛЬТА

9. МЕТАЛЛУРГИЯ СВИНЦА

10. МЕТАЛЛУРГИЯ ЦИНКА

11. МЕТАЛЛУРГИЯ КАДМИЯ

4. ПРИМЕНЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Медь, никель, свинец, цинк и олово у нас называют тяжелыми металлами. Это название возникло в период индустриализации страны в связи с понятием «тяжелая промышленность» и с ее значением для развития народного хозяйства. Вместе с тем такое название удачно отличает тяжелые металлы от столь же важного алюминия и других легких металлов, имеющих меньшую плотность.

Условной границей между тяжелыми и легкими металлами считают плотность, равную 5000 кг/м^3 . В иностранных языках нет аналогичных наименований, обобщающих эти группы металлов; однако значение их в технике повсюду признается первостепенным после железа.

Железо издавна стало основным материалом для строительных конструкций, машиностроения и транспорта. Однако уже в XIX в. с развитием новых отраслей промышленности и техники выявились некоторые его недостатки. Разумеется, речь идет не о чистом железе, а о его промышленных сплавах – чугунах и сталях. Обладая большим разнообразием ценных свойств, обычные чугуны и стали вместе с тем недостаточно стойки против коррозии на воздухе и особенно под действием воды, растворов солей и кислот, мало теплопроводны, мало электропроводны и обладают довольно высоким коэффициентом трения.

Тяжелые цветные металлы и их сплавы с начала XIX в. стали заменителями железа в тех отраслях производства, где требовались особые свойства, недостаточно выраженные у чугунов и сталей.

4.1. МЕДЬ

Медь имеет высокую электропроводность и теплопроводность. По показателям этих свойств она уступает только серебру. Пластичность меди позволяет легко обрабатывать ее прокаткой, штамповкой и волочением. С развитием электротехники медь стала основным материалом для проводов, шин, контактов и других токопроводящих изделий.

Высокая теплопроводность меди позволяет применять ее во всяких устройствах, проводящих тепло – в нагревателях и холодильниках. В химической промышленности из меди делают змеевики для нагревания или охлаждения растворов, варочные котлы, трубопроводы и другие детали аппаратуры.

Даже малые примеси других элементов сильно снижают электропроводность, теплопроводность и коррозионную стойкость меди. Для полного использования этих свойств необходим металл, содержащий не более 0,05 % примесей.

Однако чистая медь слишком мягка для строительных конструкций, деталей машин и арматуры. Сплавы ее с другими металлами имеют значительно большую прочность и твердость, многие из них превосходят медь и по другим ценным свойствам, например, по коррозионным и антифрикционным.

Сплавы меди с 10–40 % Zn – латуни дешевле чистой меди. Вместе с тем они хорошо обрабатываются давлением и резанием, более прочны, тверды и стойки против коррозии. Небольшие добавки железа, алюминия и марганца в различных комбинациях придают латуням еще большую прочность и твердость, а присадки олова, алюминия, марганца и никеля усиливают антифрикционность. В виде листов, прутков, труб и разных отливок латуни широко применяются в химическом и общем машиностроении, судостроении и военной технике.

Бронзами раньше называли только сплавы меди с 6–20 % Sn, известные высокими механическими свойствами, коррозионной стойкостью и антифрикционностью. Позднее из-за дефицитности олова подобные сплавы научились получать, добавляя к меди другие металлы. Теперь, помимо оловянных бронз, широко пользуются бронзами алюминиевыми (5–11) % Al, свинцовистыми (25–33) % Pb, кремниевыми (4–5) % Si, бериллиевыми (1,8–2,3) % Be, кадмиевыми до 1 % Cd и др. Все эти сплавы содержат небольшие количества вторичных легирующих компонентов, которые усиливают те или иные свойства меди.

Каждый вид бронзы ценен в своей области применения: алюминиевые бронзы с добавками свинца нужны для подшипников, а бериллиевые идут для изготовления пружин.

Латуни и бронзы, подобно многим другим сплавам, подразделяются на литейные и деформируемые, пригодные для литья либо для обработки давлением, прокаткой, ковкой, штамповкой, волочением.

Медноникелевые и медноникелевоцинковые сплавы: мельхиор (5–35 % Ni) и нейзильбер (5–30 % Ni и 13–45 % Zn) особенно стойки в агрессивных средах, содержащих активные химические вещества. В виде ленты, листов и проволоки эти сплавы идут на изготовление медицинских инструментов, изделий точной механики, столовых приборов, бытовых и художественных изделий.

Медь известна с древних времен – бронзовый век был периодом быстрого развития материальной культуры. Впоследствии бронзу вытеснило более дешевое и доступное железо. С возникно-

вением крупной промышленности производство и потребление меди вновь стало быстро увеличиваться.

До 1958 г. медь занимала первое среди цветных металлов место по масштабам мирового производства. Теперь она уступает в этом алюминию, но все еще остается дефицитным металлом, требующим заменителей. В электротехнике часть меди стали заменять алюминием – менее электропроводным, но более легким. Это выгодно: расход алюминия по массе почти в два раза меньше, чем меди. На железнодорожном транспорте медь и бронзу частично заменяют цинковыми сплавами. В военной технике патронные гильзы вместо латуни начали делать из стали и только покрывают их слоем латуни – плакируют. Замена меди другими, менее дефицитными металлами и сплавами — важная проблема нашего времени.

4.2. НИКЕЛЬ

В сравнении с другими тяжелыми цветными металлами никель наиболее прочен, тверд, тугоплавок и стоек против коррозии. Подобно железу и кобальту, он ферромагнитен. Чистый никель пластичен и легко обрабатывается.

Никель сравнительно дорог, и потребление его в чистом виде невелико. Для защиты от коррозии и декоративных целей тонким слоем никеля покрывают изделия из железа, алюминия, магния, цинка и других металлов (никелирование). В виде листов, труб, проволоки его расходуют на особые изделия для химических производств – детали аппаратуры и приборов.

Никель требуется также для производства щелочных аккумуляторов – железоникелевых и никелекадмиевых. Эти аккумуляторы легче, компактнее и надежнее в работе, чем свинцовые. Во многих производствах химической технологии применяют никелевые катализаторы.

Более половины всего никеля потребляется в сплавах с железом. Хромоникелевые, нержавеющие и кислотоупорные стали, содержащие обычно до 8% никеля, хром и другие металлы, широко применяются в химической промышленности и станкостроении, а также для постройки долговечных сооружений, в машиностроении и военной технике. Прочные и износоустойчивые никелистые чугуны, содержащие хром, молибден и медь, нужны для производства мощных двигателей внутреннего сгорания локомотивов, специальных станков и штампов.

Многие никелевые сплавы жаростойки: они не окисляются на воздухе при высоких температурах. Сюда относятся сплавы ЭИ, инконель, нимоник, гастеллой и др., способные работать при температурах до 600 °С. Их

применяют для производства турбин реактивных самолетов, газотурбинных установок и в атомных реакторах.

Нихром (75–85 % Ni, 10–20 % Cr, остальное железо) и другие подобные термоэлектрические сплавы никеля не только жаростойки, но и обладают высоким омическим сопротивлением и служат для нагревателей из проволоки или ленты.

Сильномагнитный сплав никеля с железом (пермаллой) и другие сходные с ним сплавы применяются в электротехнике и радиотехнике.

Из сплавов никеля с цветными металлами наиболее важны медно-никелевые, о них уже говорилось выше.

Первый металлический никель был получен в Швеции в 1751 г., а производство его для продажи началось только в 1825 г. Долгое время оно оставалось незначительным. Многие ценные свойства никеля не были известны вплоть до начала XX в., поэтому только в 20 столетии спрос на этот металл начал быстро расти.

Теперь потребление никеля во всех странах строго учитывают и принимают меры к экономному его расходованию. Для этого все большую часть никеля в нержавеющей стали заменяют хромом, а обычные стали покрывают тонким слоем нержавеющей стали (плакирование).

4.3. СВИНЕЦ

Свинец известен с древних времен – не менее двух тысячелетий до н. э. Тогда особенно ценилась легкая обрабатываемость мягкого свинца и его высокая плотность. Из свинца делали монеты, украшения, различные сосуды водопроводные трубы, метательные снаряды для пращей и катапулт. С изобретением пороха свинец стали применять для изготовления картечи, пуль и дроби.

Стойкость свинца против разбавленной серной, соляной кислот и многих других реагентов сделала этот металл в XIX в. основным материалом возникавшей тогда химической промышленности. Свинец легко прокатывается. Листовой (рольный) свинец толщиной от 2 до 10 мм удобен для покрытия аппаратуры и защиты ее от коррозии.

Оболочки кабелей, предназначенных для долгой работы под землей, в воде или во влажной атмосфере, делают и теперь из свинца, добавляя к нему для большей пластичности небольшие количества других металлов.

Свинцовые аккумуляторы по-прежнему необходимы для зажигания двигателей внутреннего сгорания, несмотря на появление никелевых аккумуляторов, которые значительно дороже. На производство кабелей и аккумуляторов затрачивается около половины всего свинца.

В атомной технике свинец служит защитой от γ – лучей, которые он поглощает лучше многих других материалов.

В военной технике свинец и теперь нужен для изготовления шрапнелей и сердечниковых пуль.

Сплавы свинца отличаются от чистого металла либо большей прочностью и твердостью, либо антифрикционностью; в большинстве своем они еще и стойки против коррозии.

Сплавы с малым коэффициентом трения – баббиты (по фамилии изобретателя Баббита) – подразделяются на оловянистые и безоловянистые. Первые содержат, кроме свинца, олово, медь, сурьму, кадмий, никель и теллур, а вторые – натрий, кальций, теллур и другие элементы. Баббиты легкоплавки, их заливают в жидком виде во вкладыши подшипников или наносят слоем на стальную ленту.

Типографские сплавы для отливки шрифтов содержат, кроме свинца, сурьму, олово и медь. Сурьма придает им твердость, а олово – литейные качества.

В химической промышленности часто применяют сплавы свинца с сурьмой – твердые и стойкие против коррозии.

В сплавах для пайки – припоях свинцом частично заменяется более дорогое и дефицитное олово.

Спрос на свинец постоянно опережает его производство. Поэтому в современной промышленности намечаются все новые пути экономии свинца. Свинцовые оболочки некоторых кабелей теперь стараются заменять пластмассовыми, а антикоррозионные покрытия – синтетическими органическими материалами. Типографские свинцовые сплавы иногда удается заменить сплавами цинка, а в перспективе – пластмассами, когда будут получены пластмассы с хорошими литейными свойствами.

4.4. ЦИНК

Сведения об истории развития производства цинка различны. По некоторым из них этот металл умели получать в Индии и Китае еще в V в. Промышленное производство цинка в Европе возникло лишь в XVIII в. в Англии, затем в Верхней Силезии.

Сейчас около половины производимого цинка расходуется на покрытие железа для предохранения его от коррозии. Тонкий слой цинка наносят на железо горячим способом либо электролизом. Электролитическое покрытие тоньше и расходуется цинк при этом более экономно; однако из-за более сложного оборудования горячее оцинкование пока применяется чаще, чем электролиз. Цинк надежно предо-

хранит железо от коррозии на воздухе и в холодной воде. Оцинкование значительно дешевле покрытия оловом – лужения или никелем – никелирования.

Другая важная область потребления цинка – изготовление сплавов, в том числе уже известных нам латуней и нейзильбера.

Сплавами на основе цинка частично заменяют бронзы и баббиты в подшипниках. Эти цинковые сплавы содержат алюминий 8–11 %, медь 1–2 % и магний 0,03–0,06 %. Те же компоненты, но в иных соотношениях с цинком, содержатся в типографских сплавах, сходных по свойствам со свинцовосурьмяными сплавами.

В сравнении с другими цветными металлами цинк дешев, а ресурсы его в известных месторождениях достаточно велики. Поэтому проблема замены цинка другими металлами не возникала. С ростом производства алюминия и снижением его стоимости может оказаться выгодным покрытие железа не цинком, а алюминием – алитирование.

5. РУДЫ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ ОБОГАЩЕНИЕ

5.1. ХАРАКТЕРИСТИКА РУД ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Руды тяжелых цветных металлов бывают сульфидными и окисленными, другие их разновидности сравнительно редки. Руды, в которых более $\frac{3}{4}$ всех рудных минералов сульфиды, считают сульфидными, а если сульфидов менее $\frac{1}{4}$ – окисленными. Остальные руды называют смешанными.

Сульфидные руды образовались в процессе застывания расплавленной магмы – в результате кристаллизации из расплава и конденсации выделявшихся из него паров и газов, поэтому сульфидные руды имеют наибольший геологический возраст.

Окисленные руды – обычно продукты вторичного преобразования сульфидных руд – окисления и выветривания близ поверхности земли под действием воздуха и грунтовых вод. Но возможны и иные процессы образования некоторых окисленных руд. В результате окисления и выветривания сульфидные минералы постепенно превращаются в оксиды, карбонаты, силикаты и другие кислородсодержащие соединения. Сульфиды меди, никеля, свинца, цинка и всегда сопутствующего им железа часто залегают в виде плотных камневидных масс и медленно подвергаются геологическим преобразованиям.

Кроме сплошных сульфидных руд, известны и вкрапленники, характеризующиеся мелким вкраплением зерен сульфидов в кварце или других породах. Вкрапленные руды окисляются быстрее сплошных руд. Сульфиды в них имеют большую суммарную поверхность и окружены более рыхлой и пористой пустой породой. В зависимости от условий залегания и выветривания сульфидных руд из них получают окисленные или смешанные руды.

Для руд тяжелых цветных металлов характерна комплексность – одновременное присутствие минералов разных металлов, например сульфидов меди и никеля (медно-никелевые руды), сульфидов свинца и цинка (свинцово-цинковые руды). Встречается и более сложная комплексность: медно-свинцово-цинковые руды.

Сульфидам в природе всегда сопутствуют благородные металлы. Присутствие серебра в виде аргента Ag₂S и самородного золота характерно для медных, свинцовых и цинковых руд, а платины и платиноидов (осмия, рутения, родия, иридия и палладия) – для медно-никелевых руд.

Рудам тяжелых цветных металлов свойственно присутствие металлов-спутников, процентное содержание которых сравнительно невелико. Однако эти металлы имеют мало собственных руд и месторождений; их получают преимущественно попутно с тяжелыми цветными металлами. В некоторых медных рудах имеется молибден, в медно-никелевых и никелевых – кобальт, в свинцово-цинковых – висмут и кадмий.

Помимо минералов цветных металлов, в сульфидных рудах присутствует пирит FeS₂ и реже пирротин Fe₇S₈. Особенно много пирротина в медно-никелевых рудах, кристаллы его часто содержат никель в виде тонкой вкрапленности или твердого раствора.

Минералы металлов-спутников не всегда представлены отдельными зернами; чаще они тонко диспергированы в минералах тяжелых металлов либо образуют в них твердые растворы замещения.

Сера пирита и других сульфидов имеет существенную ценность и ее желательно использовать при переработке руд – выделить в виде элемента, получить серную кислоту, сжатый сернистый газ или использовать иначе. Неизменные спутники серы – селен и теллур – ценные редкие элементы, весьма важные для некоторых отраслей новой техники.

Помимо пирита и пирротина, в рудах всегда присутствуют кварц SiO₂ и различные силикаты алюминия, железа, кальция и магния. Сили-

каты – соли кремневой кислоты, склонной к полимеризации – усложнению молекулы, поэтому сложен и состав природных силикатов. В нашем кратком изложении силикаты можно упрощенно считать соединениями оксидов: SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , CaO и др. обозначая связь между ними точкой, например, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Окисленные руды тяжелых цветных металлов состоят главным образом из оксидов, карбонатов и силикатов; они содержат те же ценные составляющие. В окисленных рудах обычно мало серы, которая связана преимущественно в сульфаты. Окисленные руды залегают ближе к поверхности, чем сульфидные, поэтому многие из них уже выработаны. Только для никеля и меди окисленные руды все еще имеют значение в современной металлургии.

Содержание тяжелых цветных металлов в сульфидных и окисленных рудах исчисляется единицами и десятими долями процента, а более богатые руды редки. Содержание благородных металлов – от единиц до десятков граммов на тонну; молибдена, висмута, кадмия – сотые, реже – десятые доли процента. Серы в сульфидных рудах бывает до 40–50 %.

Важнейшие рудные минералы тяжелых цветных металлов приведены в (табл. 5), а в (табл. 6) даны примеры состава некоторых руд.

Состав руды или концентрата характеризуется процентным содержанием элементов или простейших оксидов – элементарный состав. Для металлургических расчетов бывает, нужен вещественный состав, называемый также рациональным или фазовым. Он выражается процентными содержаниями минералов или химических соединений. Вещественный состав получают расчетом по данным химического анализа и минералогического исследования.

Таблица 5

Важнейшие минералы тяжелых цветных металлов

Минерал	Формула	Плотность, г/см ³	Твердость
1	2	3	4
Медные минералы			
Борнит	Cu_5FeS_4	4,9–5,2	3
Медный блеск (халькозин)	Cu_2S	5,5–5,8	2,5–3
Ковеллин	CuS	4,6	1,5–2
Халькопирит	CuFeS_2	4,1–4,3	3,5–4

Окончание таблицы 5

1	2	3	4
Малахит	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}$	3,7–4,1	3,5–4
Хризаколла	$\text{CuSiO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	2,0–2,2	2,4
Самородная медь	Cu	—	—
Никелевые минералы			
Пентландит	$(\text{Fe, Ni})_9\text{S}_8$	4,5-5	3,5–4
Гарниерит	$\text{Ni}_4[\text{SiO}_{10}] \text{X} (\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2,3–2, 8	2–2,5
Ревденскит	$(\text{Ni, Mg})_6 \text{X} [\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$	2,5-3	2–2,5
Свинцовые минералы			
Галенит	PbS	7,45	2,5
Англезит	PbSO ₄	6,1–6,4	2,5–3
Церуссит	PbCO ₃	6,4–6,6	3–3,5
Цинковые минералы			
Сфалерит (цинковая обманка)	ZnS	3,9–4,2	3,5
Смитсонит	ZnCO ₃	3,4–3,5	4,5

Таблица 6

Примеры состава руд тяжелых цветных металлов

Руды	Содержание компонентов, % (по массе)									
	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
Медная сульфидная	1	—	—	—	40	42	10	3	—	—
Медная окисленная	2		—	—	2		75	6	—	—
Медно-свинцово-цинковая сульфидная	3		6	7	20	30	20	3	—	—
Медно-никелевая сульфидная	2	3	—	—	45	28	10	9	3	4
Никелевая окисленная	—	1	—	—	12	—	39	5		14

5.2. ОБОГАЩЕНИЕ РУД ФЛОТАЦИЕЙ

Руды тяжелых цветных металлов обогащают преимущественно флотацией, а другие способы обогащения применяют реже.

Флотация (от английского flotation – плавание, всплывание) кратко описывается так: пульпу тонкоизмельченной руды после добавления

небольших количеств особых флотационных реагентов продувают воздухом и интенсивно перемешивают. Под действием флотационных реагентов рудные минералы теряют способность смачиваться водой, поэтому зерна их прилипают к пузырькам воздуха и всплывают на поверхность в виде пены, а пустая порода остается в пульпе. Несущую частицы рудных минералов пену снимают и обезвоживают, получая концентрат. Пульпу пустой породы (хвосты) сбрасывают в отвал. Ее перекачивают и спускают по желобам, или также сначала обезвоживают для повторного использования воды (в районах с трудным водоснабжением), а затем отвозят на отвал в виде густой влажной массы.

Применяя одни флотационные реагенты, можно отфлотировать в пену все сульфидные минералы, оставив в пульпе хвосты оксиды и пирит. При этом получается коллективный концентрат.

При повторной флотации коллективного концентрата с другими реагентами можно последовательно поднять в пену рудные минералы по одному, получая селективные концентраты.

Возможна также селективная флотация руды, при которой из рудной пульпы последовательно получают селективные концентраты, а в пульпе остаются хвосты.

Из этого краткого описания следует, что для флотации требуется тонкое измельчение руды, а затем обезвоживание продуктов флотации. Описание этих переделов составляет последующее содержание данного раздела.

Интересно сравнить стоимость отдельных переделов обогащения (% от суммарных затрат) и убедиться в сравнительной дороговизне измельчения:

Дробление	5,9–18,8;
Измельчение	26,3–75,3;
Флотация	25,1–46,8;
Обезвоживание и сушка	10,5–19,4;
Прочие переделы	3,2–10,5.

Ниже дано краткое описание обогащения руд флотацией.

5.2.1. ДРОБЛЕНИЕ И ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ

Куски руды, поступающей с рудника, могут достигать в поперечнике более 1500 мм, а для флотации нужны частицы обычно тоньше 0,1 мм. Поэтому руду дробят и измельчают в несколько стадий на разных ма-

шинах. Существуют следующие стадии дробления и измельчения руды перед флотацией, мм (табл.7).

Таблица 7

Размер зерен при дроблении и измельчении

Дробление	Начальная крупность	Конечная крупность
крупное	1500–300	300–100
среднее	300–100	50–10
мелкое	50–10	10–2
Измельчение	50–10	0,05 и тоньше

Для крупного дробления пользуются щековыми или конусными дробилками. Щековая дробилка (рис. 7) раздавливает куски руды между щеками из твердой стали; одна из щек неподвижна, а другая качается. Поверхность щек волнистая и выступы на одной из них находятся против впадин на другой. От вращения вала с эксцентриком 3 шатун 4 поднимается и опускается, изменяя этим угол между распорными досками 5. Подвижная щека приближается к неподвижной, раздавливая руду, а затем удаляется от нее под действием пружины 6. Руда проваливается в разгрузочную щель.

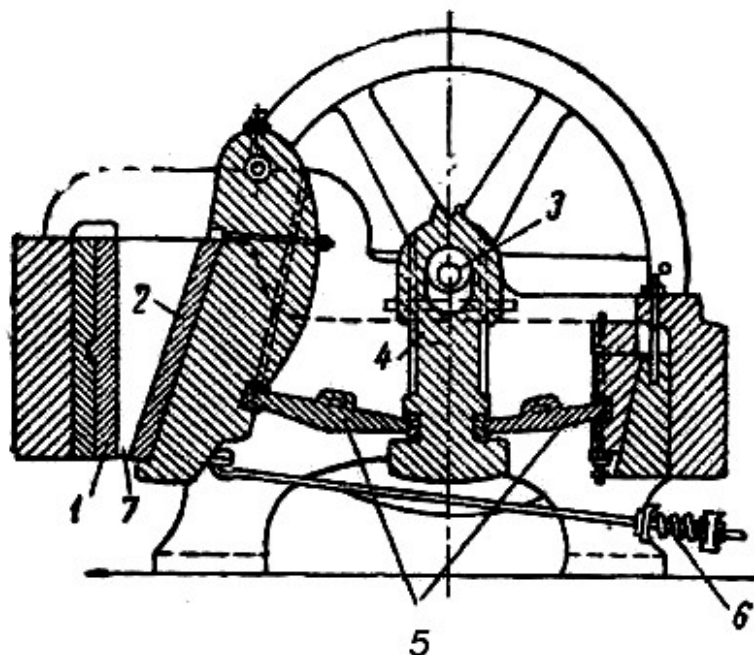


Рис. 7. Щековая дробилка: 1 – неподвижная щека; 2 – подвижная щека; 3 – вал с эксцентриком; 4 – шатун; 5 – распорные доски; 6 – пружина; 7 – разгрузочная щель

Конусные дробилки разных конструкций пригодны для крупного, среднего и мелкого дробления. Дробящие поверхности дробилки, показанной на рис. 8, имеют форму усеченных конусов.

Меньший конус перекачивается по внутренней поверхности большего, раздавливая куски руды. Верхний конец вала, несущий подвижный конус, шарнирно подвешен на корпусе дробилки, а нижний свободно входит в эксцентриковый стакан, вращаемый через передачу от электромотора.

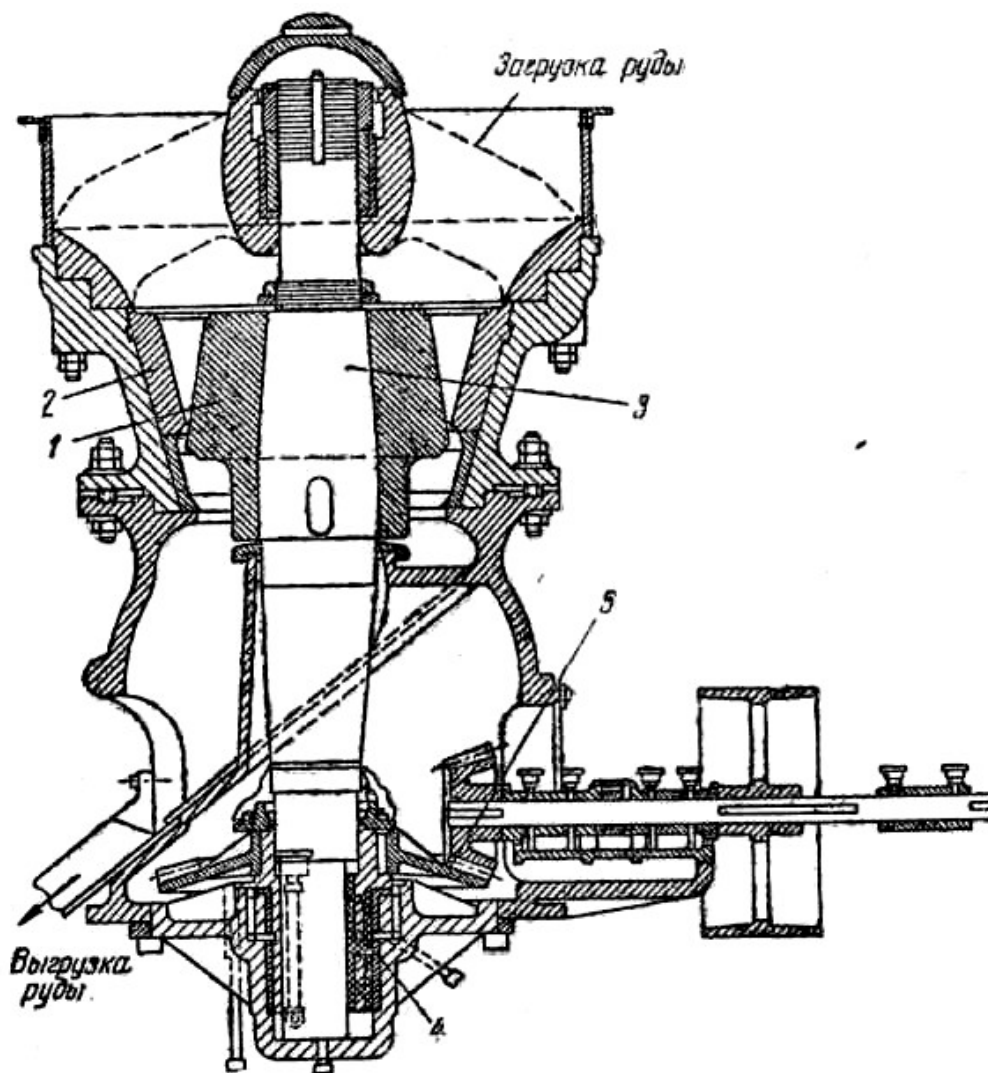


Рис. 8. Конусная дробилка для крупного дробления: 1 – подвижный конус; 2 – неподвижный конус; 3 – вал; 4 – эксцентриковый стакан; 5 – зубчатая передача

Конусная дробилка среднего дробления (рис. 9) отличается от предыдущей отсутствием шарнирной подвески вала.

Образующие конусов более пологи, поэтому дробленый материал получается мельче и однороднее по крупности. Для предупреждения поломок от попадания инструментов и других металлических предметов части корпуса дробилки сочленены пружинами

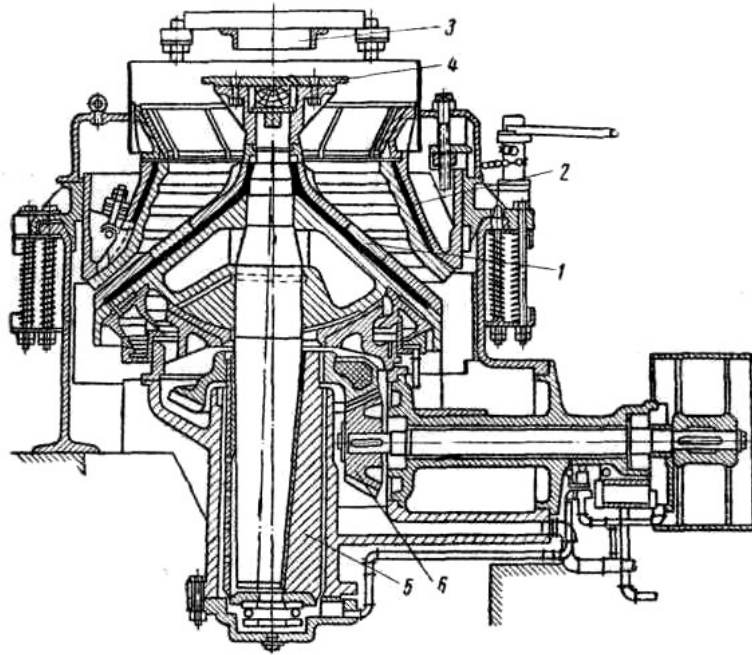


Рис. 9. Конусная дробилка для среднего дробления: 1 – подвижный конус; 2 – неподвижный конус; 3 – загрузочная воронка 4 – тарельчатый питатель 5 – эксцентриковый стакан; 6 – зубчатая передача

Для крупного, среднего и мелкого дробления хрупких, сравнительно мягких и липких материалов применяют ударные дробилки, которые подразделяются на молотковые и дезинтеграторы. Действие молотковой дробилки ясно без описания (рис. 10), ее ротор делает 800 – 1000 об/мин.

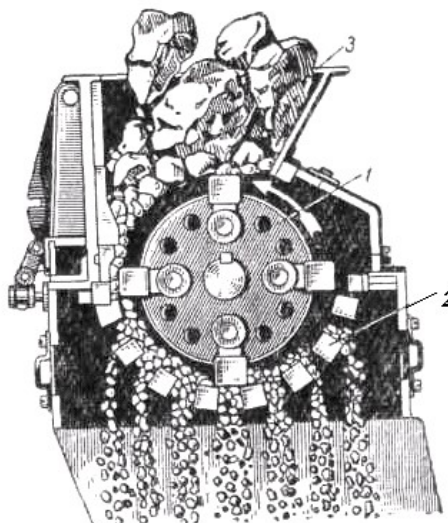


Рис. 10. Молотковая дробилка: 1 – ротор с шарнирно подвешенными молотками; 2 – колосники; 3 – загрузочная воронка

Для тонкого измельчения кусков менее 50 мм в поперечнике служат мельницы (рис. 11). Руду загружают в горизонтально вращаемый вокруг своей оси стальной барабан вместе со стальными стержнями или шарами. Диаметр дробящих тел – стержней или шаров – от 20 до 150 мм, а скорость вращения барабана от 12 до 40 об/мин. При вращении барабана дробящие тела поднимаются на некоторую высоту, а затем падают, разбивая куски руды.

По виду дробящих тел мельницы подразделяются на стержневые, шаровые и галечные; в галечных мельницах дробящим телом служит кремневая галька. В последнее время из-за большого расхода железа от истирания шаров или стержней и нежелательного загрязнения некоторых руд железом стали шире применять галечные мельницы, а также самоизмельчение, при котором дробящими телами служат куски самой руды.

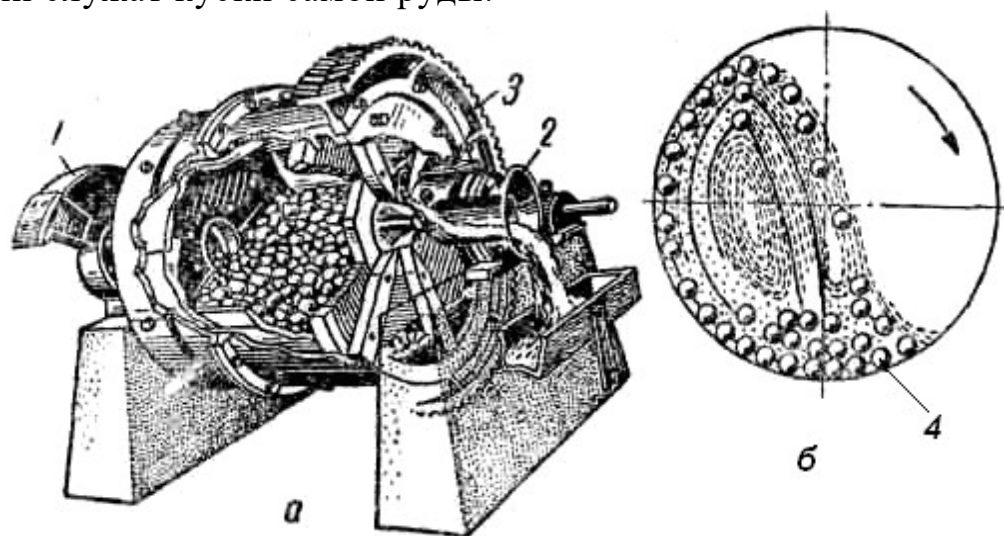


Рис. 11. Шаровая мельница: а – общий вид; б – ход измельчения: 1 – улитковый питатель; 2 – разгрузочная цапфа; 3 – приводной зубчатый обод; 4 – шары

Различают сухое измельчение и мокрое в пульпе. При мокром измельчении исключено распыление и комкование. Мельницы обычно работают непрерывно. Руда и вода подаются через полую цапфу на одном конце барабана, а через противоположную цапфу сливается пульпа измельченной руды.

Густоту пульпы характеризуют отношением массы жидкого к массе твердого ($ж : т$) или процентом по массе твердого. При измельчении в мельницах пульпа содержит от 40 до 75 % твердого. Желаемая степень измельчения достигается регулированием скорости загрузки – продолжительностью пребывания руды в мельнице. Некоторые технические характеристики работы дробилок и мельниц приведены (табл. 8)

Таблица 8

Округленные данные о некоторых дробилках и мельницах

Название	Преобладающее действие на материал	Крупность, мм		Производительность, т/ч
		исходного	конечного	
Щековые дробилки	Раздавливание	150–1800	25–280	10–1000
Конусные дробилки: крупного дробления; среднего дробления	Раздавливание	150–1800 25–250	25–280 6–37	35–1000 10–600
Валковые дробилки с валками: гладкими; рифлеными	Раскалывание и истирание	6–75 75–500	3–15 50–200	3–150 5–1000
Молотковые дробилки с шарнирно укрепленными молотками	Удар и истирание	0,8–1000	0,06–50	0,05–400
Мельницы: стержневые; шаровые и галечные; самоизмельчения	Истирание и удар	12–25 0,6–25 900	0,5–2 0,06–1 0,3–5	3–120 0,5–75 0,5–120
Конечный продукт может измельчаться и тоньше 0,05 мм; однако производительность при этом меньше				

5.2.2. КЛАССИФИКАЦИЯ РУДЫ ПО КРУПНОСТИ

В каждой стадии дробления и измельчения разные минералы измельчаются по-разному в зависимости от их твердости, хрупкости, вязкости и формы кусков. После какой-либо стадии дробления часть руды может оказаться мельче заданной крупности, а значит лишней нагрузкой для следующей дробилки. Для лучшего использования дробилок руду после каждой стадии дробления классифицируют по крупности грохочением, подобным просеиванию. Для этого служат различные по устройству грохоты.

Наиболее простой колосниковый грохот (рис. 12) состоит из наклоненных под углом 35–40 град, параллельных стальных брусьев – колосников. Расстояние между колосниками (прозор) соответствует пределу разделения по крупности: обычно оно не меньше 25 мм. Руда свободно скользит вдоль колосников и мелкая часть ее проваливается в прозоры. Колосниковые грохоты дешевы, но их ко-

эффицент полезного действия (полнота отделения мелкого материала) невелик. Применяются они до и после крупного дробления.

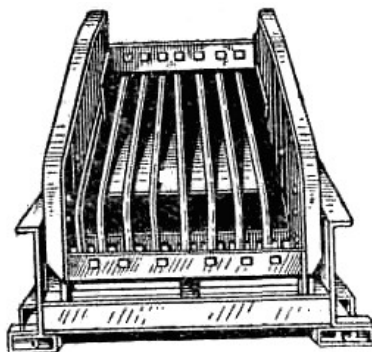


Рис. 12. Колосниковый грохот

Вместо стальных брусьев – колосников для вибрационных, барабанных и других грохотов; применяют решетки (рис. 13).

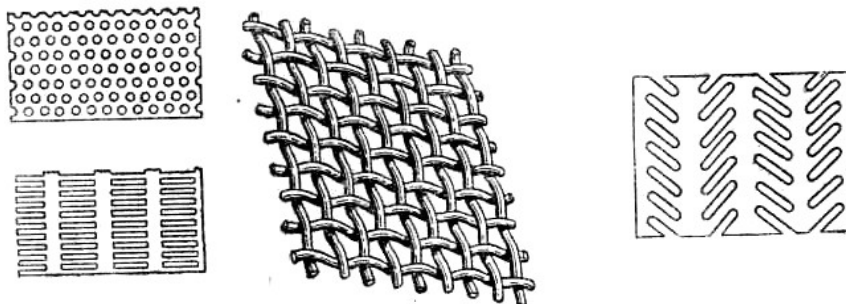


Рис. 13. Решетки, применяемые для вибрационных, барабанных и других грохотов

Вибрационный грохот представляет собой металлическую сетку, натянутую на раму. Сетка вибрирует или качается от механического привода либо электромагнитов. Для выделения нескольких классов крупности устанавливают несколько сеток – одну над другой. Вибрационные грохоты применяют после среднего или мелкого дробления.

Барабанный грохот имеет сортирующую сетку в виде цилиндра. Он вращается относительно оси, наклоненной на небольшой угол. Руда пересыпается по внутренней поверхности барабана, постепенно перемещаясь от приподнятого его конца к опущенному. Для одновременного выделения нескольких классов крупности устанавливают концентрично несколько сеток с ячейками разного размера.

Грохочение мало пригодно для тонких материалов, которые комкуются и легко распыляются. Поэтому тонкоизмельченные материалы классифицируют в пульпах. Такую классификацию называют мокрой или гидравлической, а применяемые для нее аппараты – классификато-

рами. Гидравлическая классификация основана на том, что чем крупнее (тяжелее) частица, тем быстрее она оседает из пульпы.

Всякий гидравлический классификатор представляет собой сосуд, заполненный непрерывно подающейся пульпой руды. За время пребывания в классификаторе крупные частицы (пески) оседают, а более мелкие уносятся сливом. Чем меньше скорость движения через классификатор пульпы, и чем меньше ее вязкость, тем тоньше частицы материала в сливе.

Классификаторы разных конструкций отличаются формой сосуда и способами выгрузки песков.

Реечный классификатор (рис. 14) имеет наклонное стальное корыто с плоским днищем. Пульпа подается по желобу с одного конца корыта и сливается с противоположного через порог, высоту которого можно изменять. Пески, осевшие на дно корыта, постепенно перегребаются механизированным гребком к приподнятому его концу и выгружаются.

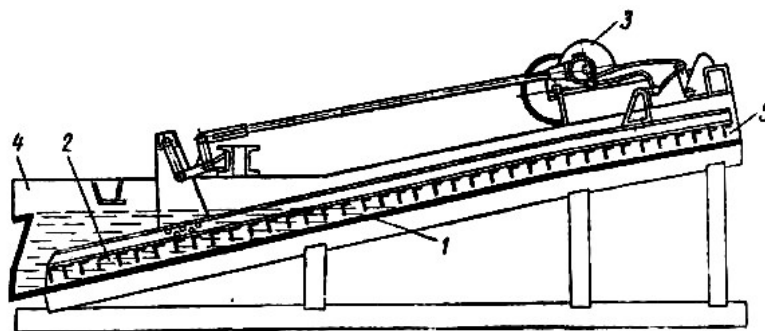


Рис. 14. Реечный классификатор: 1 – корыто; 2 – гребок; 3 – привод для движения гребка; 4 – сливной порог; 5 – выгрузка песков

Спиральный классификатор (рис. 15) отличается от реечного полукруглым сечением корыта. Для удаления песков здесь служит шнек. Механизм спирального классификатора более прост и надежен в работе, чем реечного классификатора.

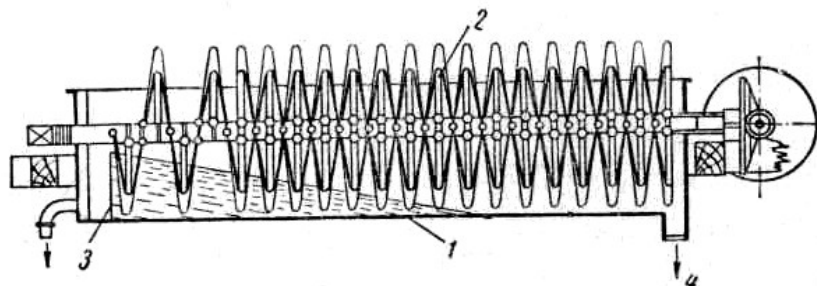


Рис. 15. Спиральный классификатор: 1 – корыто; 2 – спираль; 3 – сливной порог; 4 – выгрузка песков

Весьма производительна классификация в часто применяемых гидроциклонах (рис. 16). Крупные и мелкие частицы пульпы разделяются здесь под действием центробежной силы. Пульпу подают в гидроциклон по касательной к его сечению с большой скоростью. От этого пульпа в аппарате закручивается и движется по спиральной траектории. Крупные частицы прижимаются центробежной силой к стенкам гидроциклона, теряют скорость и оседают в нижнюю его часть; мелкие зерна уносятся в слив.

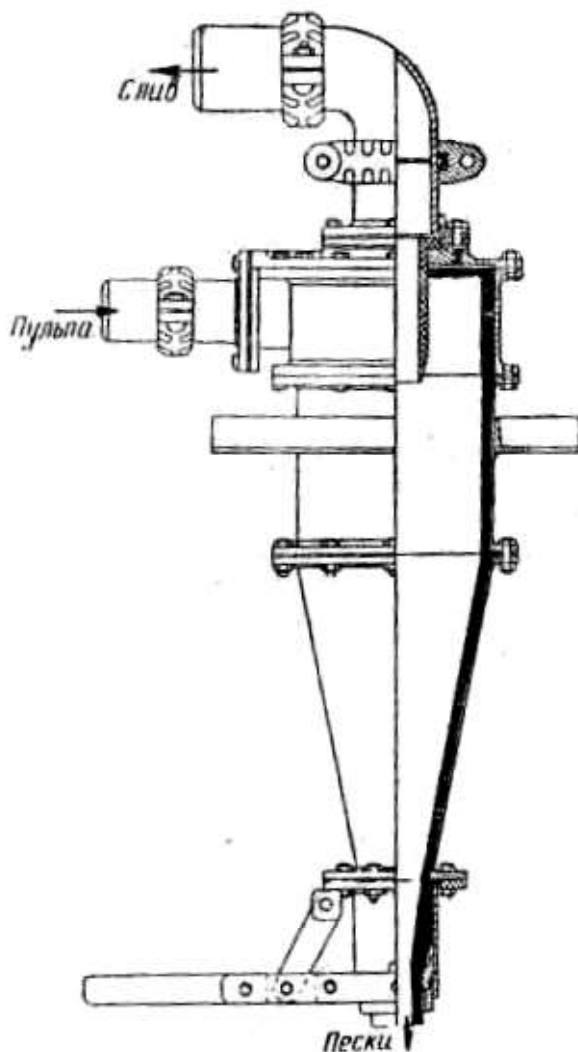


Рис. 16. Гидроциклон

На рис. 17 показана примерная схема дробления, измельчения и классификации. В основу ее положены два требования: не дробить лишнего и выдать материал не крупнее заданного размера. Для этого перед каждой стадией дробления руда поступает на грохот, а в дробилку попадают только куски, не прошедшие через его прозоры. Второе

требование удовлетворяется дроблением или измельчением в замкнутых циклах: выделенные грохочением или классификацией недостаточно мелкие куски или зерна возвращаются в дробилку или мельницу.

Всякая схема дробления и измельчения должна быть четко продумана и рассчитана. В этих дорогих переделах не должно быть излишеств: они могут значительно ухудшить экономику производства.

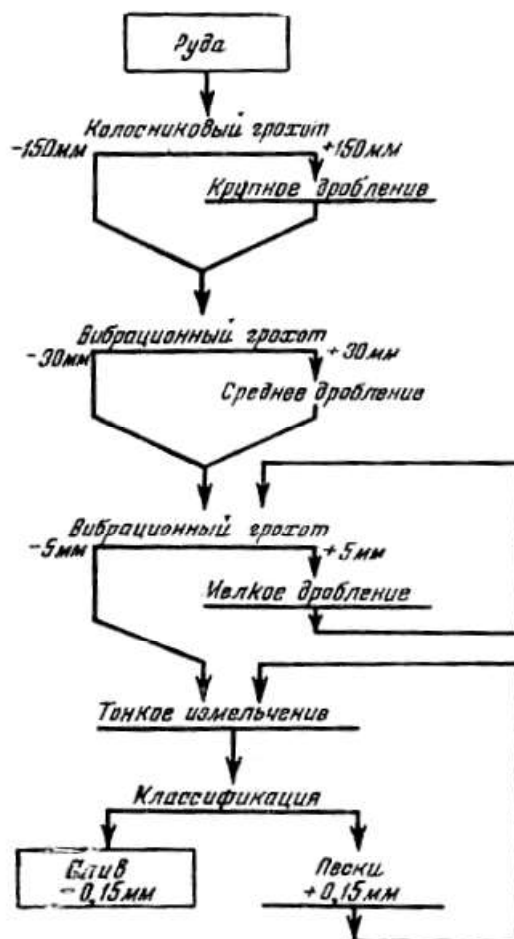
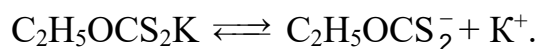


Рис 17. Схема дробления, измельчения и классификации

5.2.3 ФЛОТАЦИОННЫЕ РЕАГЕНТЫ

Как уже говорилось, при флотации зерна тяжелых минералов, например сульфидов, под действием флотационных реагентов прикрепляются к пузырькам воздуха и с ними всплывают на поверхность пульпы. Флотационные реагенты этого вида – **собиратели** – органические вещества с длинной углеводородной цепью, один конец которой полярен и имеет химическое сродство к минералам определенного состава и структуры.

Собираателями часто служат соли ксантогеновой кислоты – ксантогенаты. Например, этиловый ксантогенат калия имеет формулу $C_2H_5OCS_2K$. В воде он растворяется и диссоциирует:



Своим полярным концом ион ксантогената закрепляется на сульфидах, а неполярная часть его молекулы обращена в жидкую фазу.

Неполярные вещества гидрофобны: они охотнее контактируют с воздухом, чем с водой. При встрече частицы минерала, покрытой собирателем, с пузырьком воздуха она прилипает к пузырьку и выносятся им на поверхность пульпы.

Ксантогенаты с различной длиной углеводородной цепи – этиловый, бутиловый, амиловый и другие, а также дитиофосфаты и другие собиратели позволяют при флотации извлекать в пену сульфиды и оставлять в пульпе оксиды, силикаты, карбонаты и другие минералы пустой породы.

Для флотации достаточно тончайшей пленки собирателя на частице сульфида, поэтому расход флотационного реагента невелик, обычно лишь сотни граммов на тонну руды.

Экономному расходованию флотационных реагентов способствует поверхностная активность большинства из них. Эти вещества способны сорбироваться на границе раздела твердой и жидкой фаз, поэтому концентрация их здесь значительно выше, чем в объеме пульпы.

Ксантогенаты реагируют со всеми тяжелыми металлами и действие их на разные сульфидные минералы почти одинаково. Поэтому для разделения сходных минералов, например, сульфидов разных металлов, флотируемость одного из них подавляют действием реагентов-депрессоров.

Депрессоры – обычно растворимые неорганические соединения, способные препятствовать закреплению собирателей на некоторых минералах. Например, для подавления флотируемости пирита применяют известь или соду. Другими депрессорами можно подавить флотируемость сфалерита, сохранив флотируемость сульфидов меди и галенита.

Чтобы вернуть ранее подавленную флотируемость минералу или содействовать более прочному закреплению собирателя, применяют **активаторы**. Это также в большинстве неорганические соединения. Например, флотируемость сфалерита, подавленную добавленным в пульпу цианистым натрием и сульфатом цинка, можно активировать медным купоросом.

Реагенты-пенообразователи (вспениватели) применяются для образования прочной пены, способной удержать в себе сфлотированные

минералы. Пенообразователями служат некоторые масла, мыла и смолы, в частности сосновое масло и креозот. Пенообразователи, подобно собирателям, поверхностно активны; они сорбируются на границе раздела воды и воздуха – на поверхности пузырьков и делают их прочными.

Действие флотационных реагентов зависит от активности водородных ионов в пульпе, т. е. от ее кислотности или щелочности. Активность водородных ионов регулируют, добавляя в пульпу *реагенты среды* – кислоты или щелочи: серную кислоту, известь, соду, едкий натрий.

Можно привести следующие ориентировочные данные о расходе разных флотационных реагентов, г/т руды:

Собиратели.....	100–750;
Вспениватели.....	50–300;
Депрессоры и активаторы.....	до 1300.

Реагенты обычно подают в пульпу до флотации и размешивают их механическими мешалками в особых контактных чанах. Иногда реагенты подают во флотационные машины.

5.2.4. ФЛОТАЦИОННЫЕ МАШИНЫ

Работа флотационной машины состоит в энергичном перемешивании пульпы с пузырьками воздуха. Однако вместе с тем в машине должны быть созданы необходимые условия для спокойного всплывания пузырьков, нагруженных частицами минералов, и удаления с поверхности пульпы минерализованной пены.

При современных масштабах производства флотационные машины работают непрерывно. По способам перемешивания пульпы с воздухом и подачи воздуха они подразделяются на механические, пневматические и комбинированные. Здесь рассматривается только одна, наиболее ходовая машина механического типа (рис. 18).

Механические флотационные машины имеют ванну из листовой стали, разделенную поперечными перегородками на ряд камер. Пульпа подается через коробку 1 по трубе 2 в первую камеру машины, где попадает на быстро вращающуюся мешалку – импеллер 3, закрытую сверху диском 4. Мешалка представляет собой колесо с лопатками из твердой стали, вращающееся со скоростью 275–600 об/мин и засасывающее при этом воздух из трубы 5 через отверстие 6. Пульпа, перемешанная с мелкими пузырьками воздуха, поднимается в зону спокойного отстаивания, находящуюся выше решетки 8. Из первой камеры пульпа поступает в промежуточную коробку через порог 9 и

последовательно проходит все камеры машины. Из последней камеры непрерывно выпускается пульпа хвостов.

Всплывающий в камерах пенный продукт сбрасывается лопатками пеногона 7 в желоб. При необходимости повторной флотации (перечистки) пенного продукта его направляют в желоб 10, откуда он возвращается в выделенные для этой цели камеры машины по трубам 11.

Иногда продукты первой флотации доизмельчают, чтобы дополнительно разрушить сростки минералов и достигнуть лучшего их разделения.

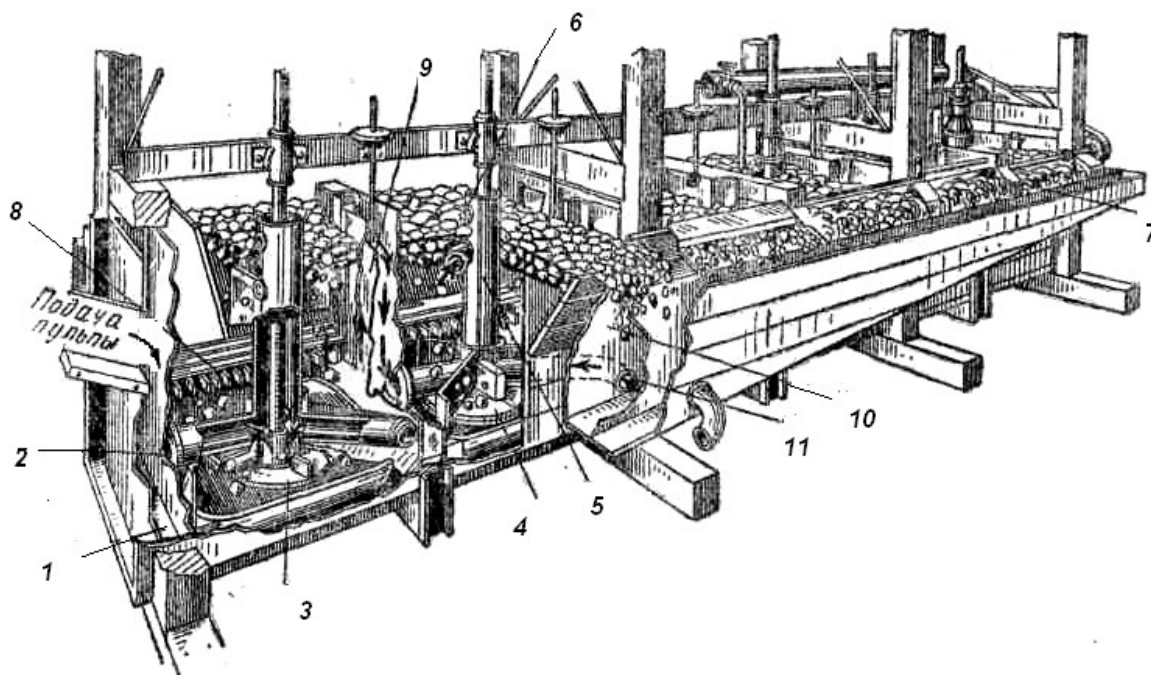


Рис. 18. Механическая флотационная машина: 1 – коробка; 2 – труба; 3 – импеллер; 4 – диск; 5 – воздушная труба; 6 – отверстие; 7 – желоб; 8 – решетка; 9 – порог; 10 – желоб; 11 – труба

5.2.5 ОБЕЗВОЖИВАНИЕ ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ

Концентраты и хвосты получают в виде пульп с разным отношением $ж : т$ – не менее 4–5 единиц, а то и еще более разбавленные.

Обезвоживание проводят последовательно тремя способами: *сгущением (отстаиванием), фильтрованием и сушкой.*

1. Сгущение – наиболее дешевый способ, но оно может понизить содержание жидкого в пульпе только до 40–50 %. После фильтрования во влажном остатке (кеке) иногда остается всего 10 % влаги. Влажность кека зависит от свойств твердых частиц и их размеров. Наиболее пол-

ное обезвоживание достигается сушкой, однако сушка – самый дорогой способ обезвоживания, требующий затрат топлива.

Для сгущения пульпы отстаивают в чанах-сгустителях (рис. 19). Осветленную жидкость называют верхним сливом (сокращенно **ВС**), а осадок – сгущенным продуктом или нижним сливом (**НС**).

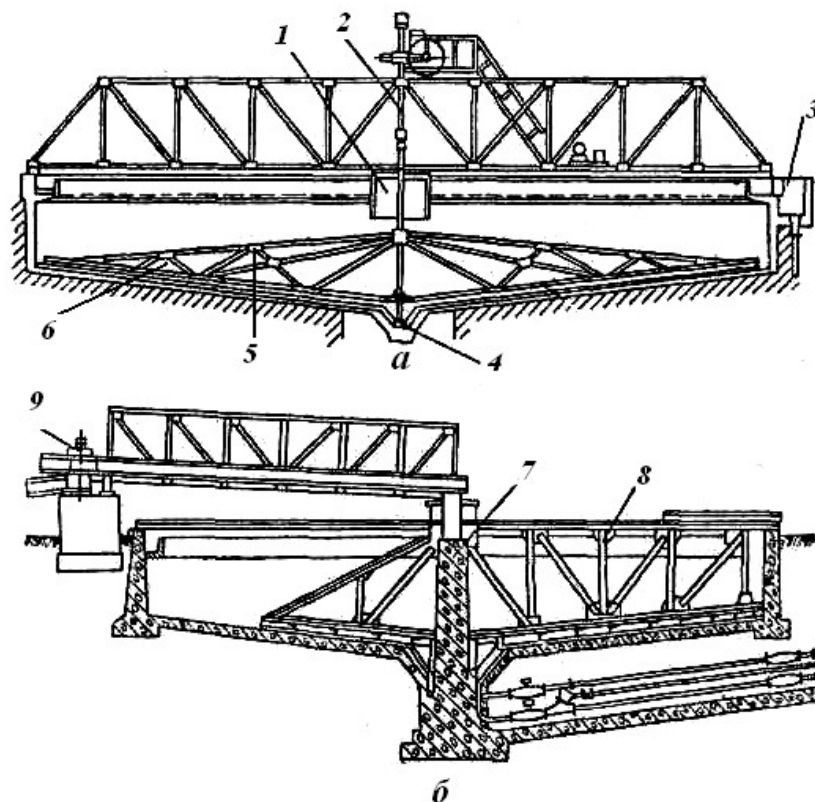


Рис. 19. Сгустители: а – с центральным валом; б – с краевым приводом:

1 – загрузочная воронка; 2 – вал; 3 – сливной желоб; 3 – воронка для выгрузки сгущенного продукта; 5 – ферма; 6 – гребки; 7 – колонка; 8 – ферма, несущая гребки; 9 – тележка, ведущая ферму

Крупные частицы твердого оседают из пульпы быстрее мелких. Для ускорения оседания тонких частиц иногда применяют укрупняющие добавки – **флокуляторы и коагуляторы**: например известь, клей, синтетические органические вещества. Мелкие частицы укрупняются при этом в результате взаимного сцепления.

Сгустители – это цилиндрические чаны из дерева или железобетона диаметром до 100 м, имеющие в центре питательную воронку, в которую непрерывно подается исходная пульпа, заполняющая чан до уровня желоба, проходящего по краю чана. В желоб непрерывно стекает осветленный верхний слив.

Твердые частицы оседают на коническое днище сгустителя. В центре днища находится воронка с патрубком, на фланцах которого установлены задвижки и градуированные насадки. Далее НС по трубам поступает в промежуточный чан, откуда насосом подается по назначению. Для передвижения осевшего материала от краев к центру днища служит устройство, состоящее из вала с крестовиной, на которой косо посажены лопаткообразные гребки. Вращение вала со скоростью одного оборота в 2–8 мин не препятствует отстаиванию, а гребки перемещают при этом осевший материал к центральному отверстию днища – к месту его непрерывной разгрузки. В больших сгустителях диаметром более 15–18 м центральный вал часто заменяют неподвижной колонной, а крестовину – фермой. Ферма передвигается вокруг колонны на каретке, катящейся по краю сгустителя.

Производительность сгустителей измеряется площадью днища, необходимой для перевода в нижний слив 1 т твердого в сутки [$\text{м}^2/(\text{т}\cdot\text{сутки})$]. Величина этого показателя изменяется в широких пределах в зависимости от свойств пульпы. Например, при сгущении пульпы флотационного концентрата от 10 до 60 % твердого в нижнем сливе производительность составляет 1,2–1,7 $\text{м}^2/(\text{т}\cdot\text{сутки})$.

2. Фильтрация пульп основано на продавливании жидкости через пористую перегородку, не пропускающую твердых частиц. Фильтрующими материалами служат хлопчатобумажные и шерстяные ткани, а также ткани из стеклянного и синтетического волокна.

Скорость фильтрации и связанная с ней производительность фильтра зависят от разности давлений и потери напора в порах осадка и ткани. С увеличением толщины слоя осадка фильтрация замедляется, замедляется оно также и при засорении пор частицами осадка.

Промышленные фильтры подразделяются на вакуум-фильтры, в которых разность давлений создается за счет вакуума в приемнике фильтрата, и фильтр-прессы, работающие под внешним давлением на пульпу. Здесь описаны только наиболее употребительные вакуум-фильтры.

Барабанный вакуум-фильтр (рис. 20) представляет собой, горизонтально установленный на цапфах, полый барабан из штампованной сетки, покрытой фильтровальной тканью. Ткань удерживается спиралью из проволоки. Внутри барабан разделен на несколько секторных камер, соединенных трубами с распределительным золотником, поочередно подключающим камеры при вращении барабана то к вакуумной линии, то к линии подачи сжатого воздуха.

Нижняя треть или четверть барабана погружена в корыто с пульпой. Барабан вращается со скоростью 0,13–2 об/мин. Жидкость

просачивается через поры ткани, а на поверхности ее нарастает слой осадка (кека) толщиной 6–15 мм. Из этого кека просасываемым воздухом некоторое время удаляется оставшаяся жидкость, при необходимости промывки на слой кека подается вода из брызгал. В последней четверти оборота секторная камера с осевшим кеком соединяется золотником с линией сжатого воздуха, который отдувает кек от поверхности ткани и сбрасывает его на наклонный лоток. При следующем обороте барабана все это повторяется.

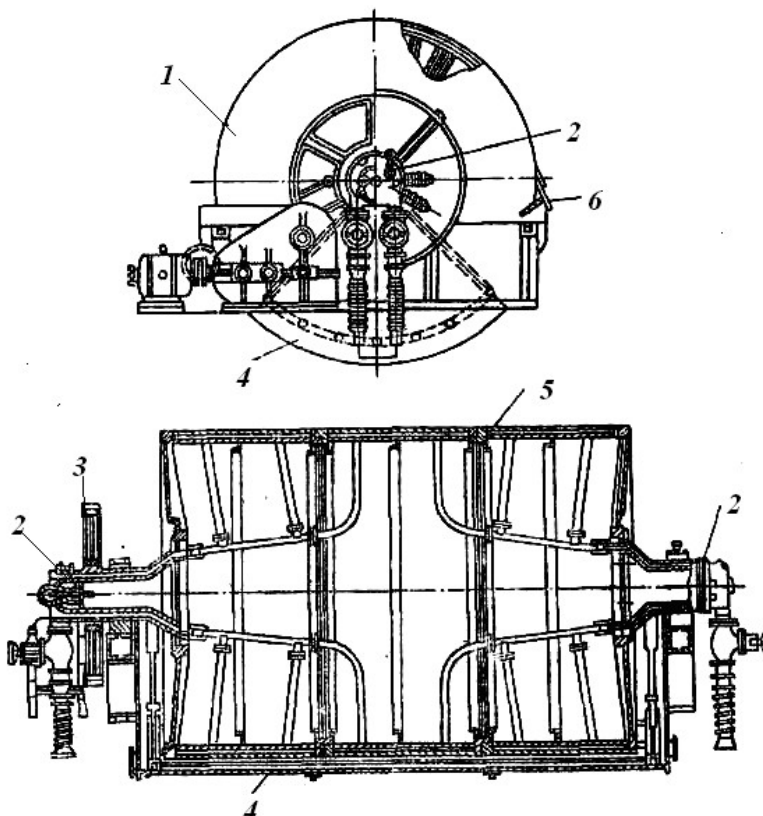


Рис. 20. Барабанный вакуум-фильтр: 1 – барабан; 2 – распределительный золотник; 3 – привод; 4 – корыто с пульпой; 5 – штампованная сетка, покрытая фильтровальной тканью; 6 – лоток для снятия осадка

Производительность фильтра измеряют весовым количеством сухого кека, получаемого с 1 м² поверхности ткани в час. При фильтровании флотационных концентратов она составляет от 0,15 до 0,7 т/(м²·ч) в зависимости от свойств пульпы, главным образом — от крупности содержащихся в ней твердых частиц и отношения ж : т. Остаточная влажность кека зависит от тех же причин.

Дисковый вакуум-фильтр (рис. 21) по принципу действия подобен барабанному.

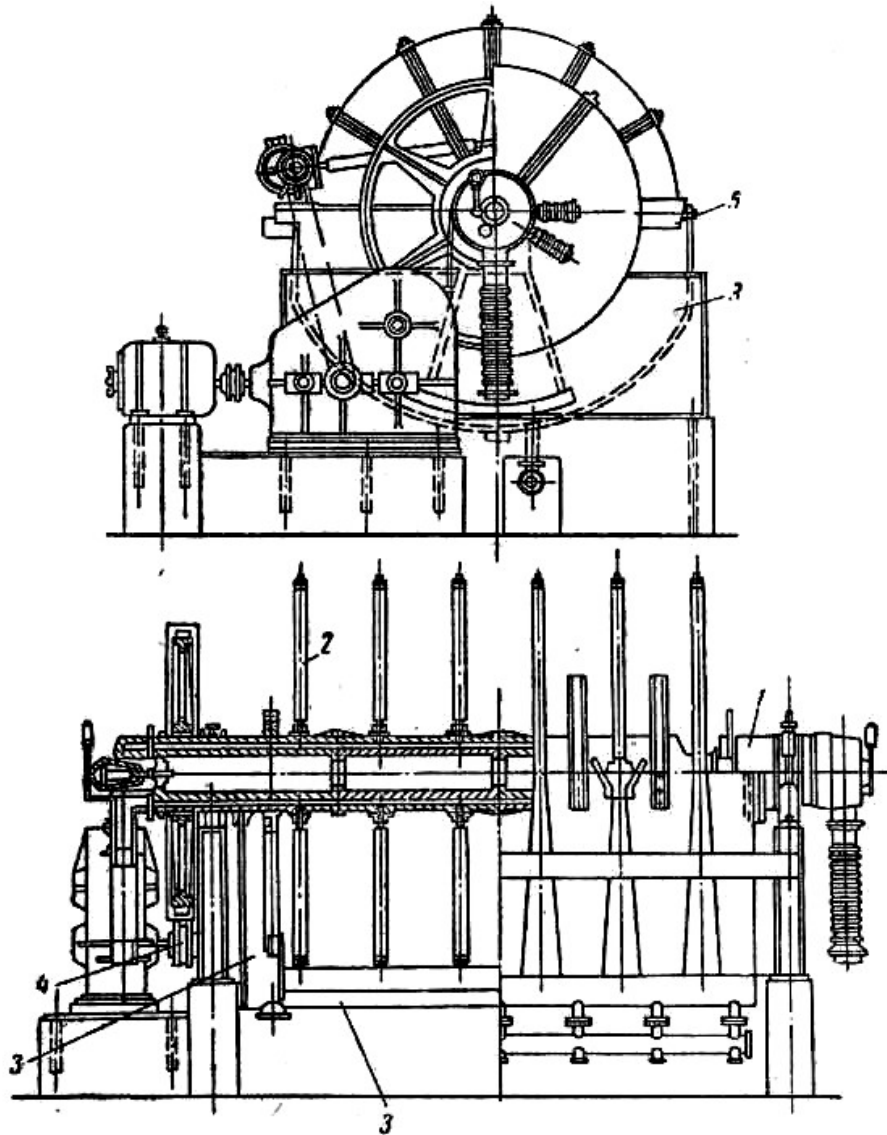


Рис. 21 Дисконый вакуум-филтър: 1 – вал; 2 – диски, собранные из секторов и обтянутые фильтровальной тканью; 3 – корыто с пульпой; 4 – привод; 5 – лотки для снятия осадка

Фильтровальная ткань закреплена здесь на секторах, составляющих диски. На поверхности деревянного или металлического сектора сделаны канавки, которые соединены у его вершины с металлической отводной трубкой, а через нее – с золотником. Кек снимается отдельно с каждого диска. При равных габаритных размерах дисконый филтър имеет большую площадь фильтрующей ткани и большую производительность, чем барабанный.

В кеках остается до 30 % влаги. Высокая влажность невыгодна при дальних перевозках концентратов. К тому же зимой они смерзаются, затрудняя выгрузку и переработку. Влага повышает затраты топлива и

энергии на нагревание шихт, иногда даже малое ее содержание недопустимо из-за нежелательного комкования.

3. Сушка – процесс окончательного обезвоживания продуктов обогащения. При сушке обезвоживание продукта достигается испарением воды, скорость которого пропорциональна разности давления паров воды над высушиваемым материалом и в окружающей его газовой среде. Давление паров воды над материалом возрастает с температурой сушки, а в окружающем газе оно тем ниже, чем быстрее он движется, унося пары из сушильной печи. Следует учесть, что увеличение скорости газового потока не беспредельно ускоряет сушку, поскольку удаление паров от поверхности материала в газы ограничено скоростью диффузии. В то же время быстрое движение газов может привести к излишнему распылению материала. Слой высушиваемого материала должен быть, возможно меньшей толщины и хорошо перемешиваться.

Сушильные печи разнообразны по конструкции. Наиболее распространено барабанное сушило (рис. 22), которое представляет собой трубу из листовой стали (длина до 14, диаметр 1,5–2,8 м), установленную под углом 3–5 град, на роликовых опорах.

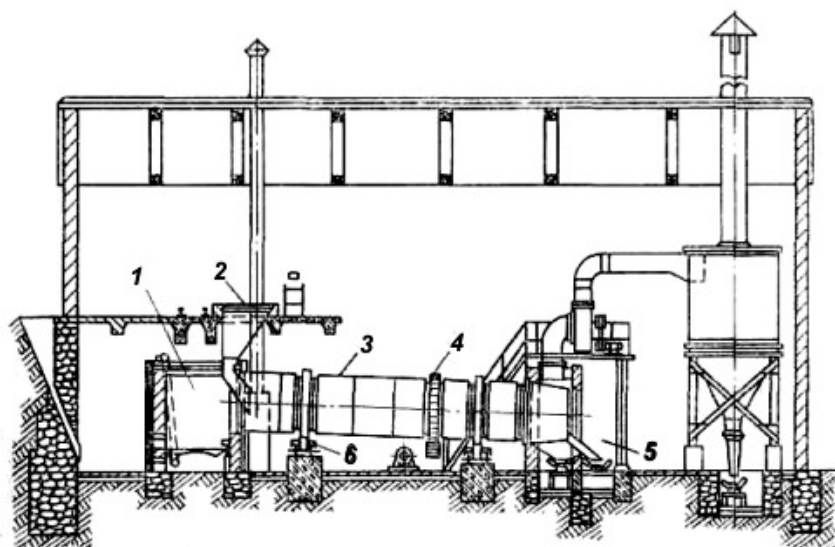


Рис. 22. Барабанное сушило: 1 – топочная камера; 2 – загрузочный бункер; 3 – барабан; 4 – ведущая шестерня; 5 – выгрузка сухого материала; 6 – роликовые опоры

Венцовой шестерней через привод от электродвигателя, печь вращается со скоростью 1–2 об/мин. Влажный материал непрерывно подают каким-либо питателем со стороны топочной камеры. Пере-

валиваясь и пересыпаясь при вращении трубы, он постепенно передвигается к разгрузочному ее концу. Для предупреждения комкования и прилипания к стенкам в трубе помещают перекатывающиеся лопастные устройства или подвешивают цепи. Газовой горелкой или иной топкой в загрузочном конце поддерживают температуру 750–800 °С, а дымовые газы отводят охлажденными до 200 °С.

Сушило с вертикальной трубой более совершенно и производительнее, оно имеет высоту 22 м и диаметр 1 м (рис.23).

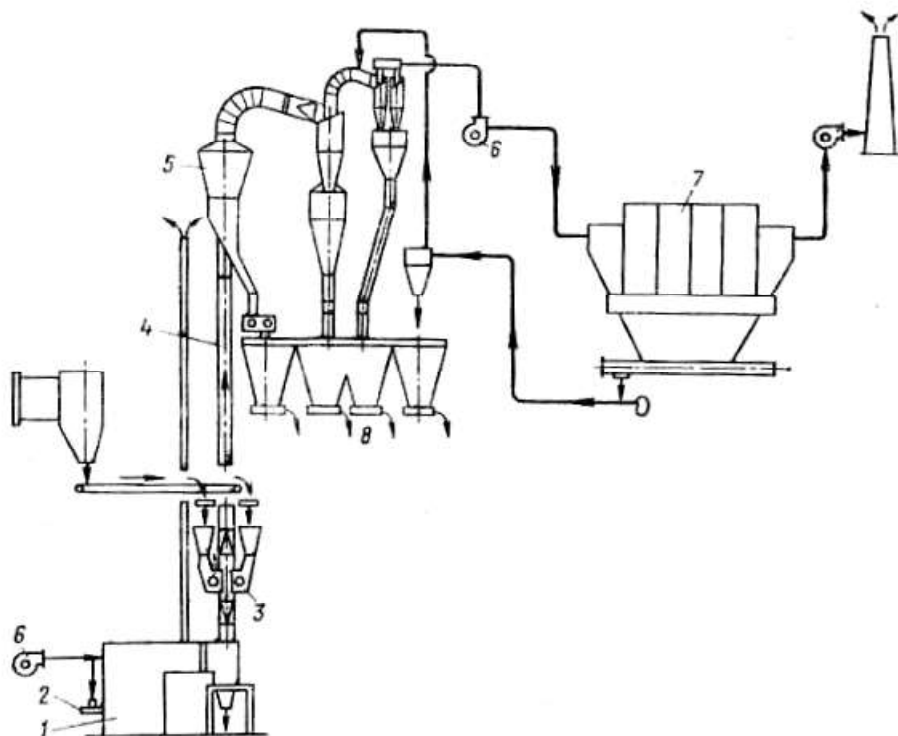


Рис. 23. Вертикальное трубчатое сушило: 1 – топка; 2 – газовые горелки; 3 – питатели для влажного материала; 4 – сушильная труба; 5 – циклонные сепараторы; 6 – вентиляторы; 7 – электрофильтр; 8 – выгрузка сухого материала

Газ сжигают в топке с подачей вторичного воздуха, а продукты горения, нагретые до 400 °С, направляют в сушильную трубу. Сюда же цепным питателем непрерывно загружают влажный материал. Подхваченный газовым потоком он уже на высоте около 7 м превращается в пыль, а выше практически полностью обезвоживается налету. Более 99 % его оседает в сепараторах, а остаток улавливается батарейными циклонами и электрофильтрами. Система автоматизации поддерживает необходимое отношение объемов газа и воздуха, температуру и разрежение. В течение 1 ч в 1 м³ объема сушила испаряется до 350 кг воды, в 7–10 раз больше, чем в барабанном.

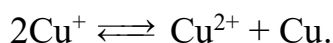
6. МЕТАЛЛУРГИЯ МЕДИ

6.1. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДИ

Медь – элемент I группы периодической системы Д. И. Менделеева. У меди имеется два изотопа с массовыми числами 63 и 65; итоговая атомная масса меди 63,54. Металл кристаллизуется в гранцентрированной кубической решетке. При температурах металлургической переработки давление паров меди, ее окислов и сульфидов настолько мало, что их можно считать практически нелетучими.

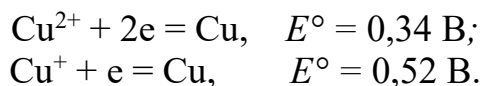
Подобно своим соседям по группе – щелочным металлам, медь одновалентна, однако ей свойственна и другая, более устойчивая валентность, равная двум.

Соли одновалентной меди в водных растворах быстро окисляются кислородом воздуха либо диспропорционируют на двухвалентную и металлическую медь:



В твердом состоянии и расплавах соединения одновалентной меди устойчивы.

Химическая активность меди невелика. Это следует из величин электродных потенциалов:



Медь не вытесняет водорода из серной и соляной кислот, она растворяется в этих кислотах только в присутствии окислителя.

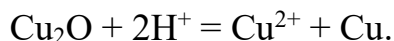
На воздухе при температуре ниже 400 °С медь медленно окисляется до CuO; при более высоких температурах на ней образуется окалина, состоящая из CuO; Cu₂O и CuCO₃ Cu (OH)₂.

Оксид меди (II) при температурах выше 800 °С на воздухе разлагается на оксид меди (I) и кислород:



Одновалентный оксид меди Cu₂O плавится при 1230 °С.

Оба оксида: CuO и Cu₂O легко восстанавливаются до металла оксидом углерода и водородом уже при температуре около 450° С. В серной кислоте CuO растворяется полностью, а Cu₂O – с выделением осадка металла:



Сульфиды меди CuS и Cu_2S во многом сходны с окислами. Сульфид меди (II) CuS при температуре выше $450\text{ }^\circ\text{C}$ в нейтральной атмосфере разлагается на одновалентный сульфид меди (I) и серу:



Поэтому при высоких температурах в металлургических расплавах присутствует только Cu_2S , температура плавления его $1127\text{ }^\circ\text{C}$.

Оба сульфида при нагревании на воздухе окисляются до CuO и Cu_2O , часто через стадию промежуточного образования CuSO_4 и основных солей – $n\text{CuSO}_4 \cdot m\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Сульфат меди CuSO_4 хорошо растворим в воде и кристаллизуется из нее в виде красивых синих кристаллов состава $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (медный купорос). При pH около 5,5 в растворах сульфата начинается гидролиз с выпадением осадка основных солей. Разложение CuSO_4 при нагревании до температур выше $700\text{ }^\circ\text{C}$ также характерно образованием основных сульфатов, а затем оксида CuO .

В промышленности медный купорос применяют в качестве протравы, в красильном и малярном деле, при выделке кож и хранении зерна. В сельском хозяйстве он нужен также для борьбы с вредителями и служит основным материалом для приготовления многих ядохимикатов. Медный купорос применяют также в производстве искусственного шелка.

По положению в периодической системе к меди близки благородные металлы – золото и серебро. На воздухе они не окисляются и находятся в природе преимущественно в элементарном состоянии. Серебро часто встречается также в виде аргентита Ag_2S и кераргирита AgCl .

Серебро всегда одновалентно, а золото – одновалентно и трехвалентно. Жидкие медь, золото и серебро легко растворимы друг в друге.

6.2. МЕДНЫЕ РУДЫ И ИХ ОБОГАЩЕНИЕ

Обычное содержание меди в рудах от 0,7 до 2 %, более богатые встречаются редко. Главные запасы меди в недрах представлены сульфидными вкрапленниками, а сплошных колчеданных, смешанных и окисленных руд сравнительно мало.

Сульфидные руды обогащают флотацией, получая концентраты, содержащие до 55 % Cu (в большинстве случаев, однако, от 11 до 35 % Cu). Извлечение меди в концентраты составляет 80–95 %. Одна из схем обогащения медных вкрапленных руд показана на рис. 24.

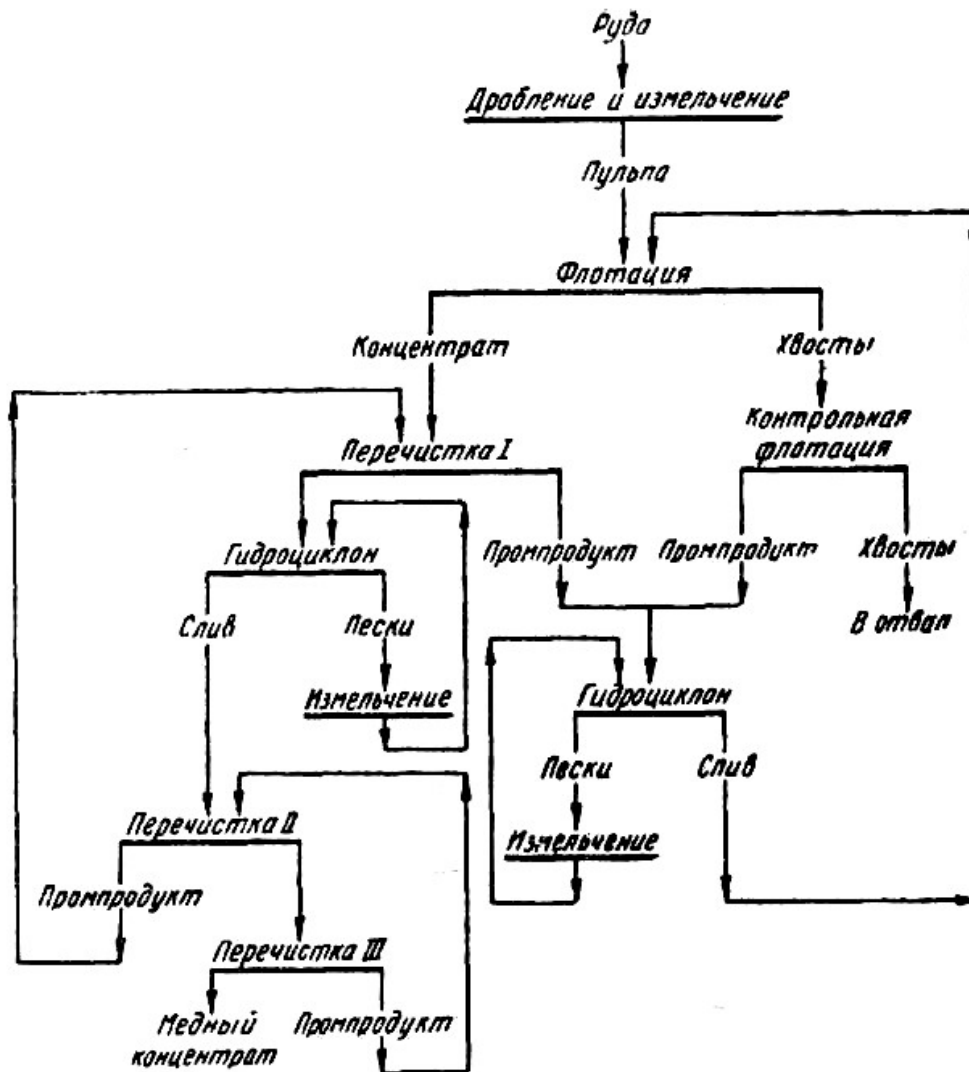


Рис. 24. Пример схемы обогащения вкрапленных медных руд

Следует заметить, что основная флотация проводится при сравнительно крупном измельчении – около 0,5 мм. Это дает возможность извлечь максимальное количество меди в первичный бедный концентрат, который далее перечищают, а перед этим доизмельчают для разрушения сростков сульфидов меди с пиритом и кварцем. Пирит депрессируют известью или содой. Собирателями служат ксантогенат или аэрофлот от 35 до 100 г/т руды, вспенивателем – сосновое масло 25–50 г/т.

При флотации колчеданных руд (медистых пиритов) необходимо весьма тонкое измельчение, иногда до 0,044 мм, из-за тесного взаимного прорастания сульфидов меди и железа

Хорошие результаты флотации окисленных руд возможны лишь в присутствии обособленных минералов меди – малахита и азурита, поверхность которых сульфидируют, добавляя в пульпу сернистый

натрий. Зерна минералов, покрытые с поверхности пленкой CuS , при флотации ведут себя подобно сульфидам.

Хризоколла не сульфидируется и не флотируется. Не поддается флотации также медь, химически или сорбционно связанная с алюмосиликатами и гидратированными оксидами железа.

Удовлетворительно обогатимых окисленных медных руд, дающих извлечение меди в концентрат 75–85 %, сравнительно мало. Упорные же руды, из которых удастся извлечь всего 20–30 % Cu , флотировать невыгодно.

Запасы упорных руд в нашей стране значительны. Для переработки их был предложен оригинальный способ обогащения, распространенный теперь и за рубежом.

Измельченную руду перемешивают с разбавленной серной кислотой 1–5 % для выщелачивания упорных минералов меди. Медь при этом переходит в раствор в виде CuSO_4 . Далее пульпу перемешивают с порошком металлического железа или чугуновой стружкой. Медь цементируется из раствора и выделяется в виде частиц металла, которые затем флотируют. Этот способ пригоден и для смешанных руд: сульфидные минералы не растворяются в серной кислоте, но переходят в концентрат при флотации. Способ позволяет получить после перечистки богатые концентраты 30–60 % Cu с извлечением 65–95 %.

Медные концентраты получают также флотацией различных комплексных руд, о которой говорится ниже. Здесь приводятся только примерные данные о составе некоторых концентратов (табл.9).

Таблица 9

Состав медных концентратов

Исходная руда	Содержание в концентрате, %						
	Cu	Zn	S	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
Медистые колчеданы	11–20	4–7	35–43	32–37	3–5	3–7	0,5–2
Медно-цинковая	11–15	2–4	30–35	25–30	3–5	3–7	0,5–2
Вкрапленники	28–35	–	30	25–27	5–10	5–8	0,5–2
Порфировая или песчанники	25–28	–	15–20	16–20	20–29	5–8	1–2

Медные концентраты – всегда тонкие порошки с частицами мельче 100 мкм, а иногда и мельче 40 мкм (0,04–0,1) мм.

Обогатительные фабрики выдают концентраты после фильтрования влажностью 8–10 %, и только при необходимости дальних перевозок их сушат, снижая влажность до естественной гигроскопичности, т. е. до 3–5 %.

6.3. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕДИ

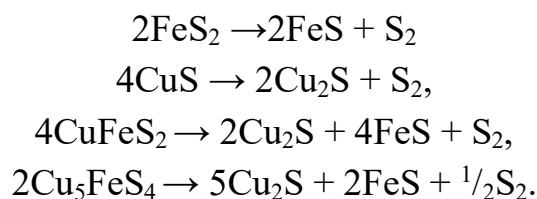
6.3.1. ВЫПЛАВКА МЕДИ ИЗ СУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ И РУД

В современной практике не все сульфидные руды меди подвергают флотации. Некоторые из них, более богатые и содержащие мало металлов-спутников, выгодно непосредственно плавить.

Состав минералов при обогащении не изменяется, поэтому между составами руды и концентрата имеются только количественные различия. Следовательно, переработка руд и концентратов имеет одну и ту же физико-химическую основу.

Если сульфидную руду или полученный из нее концентрат расплавить, то расплавленная масса разделится на два жидких слоя: сплав сульфидов и сплав окислов. Расслаивание объясняется различной плотностью и малой взаимной растворимостью расплавленных сульфидов и окислов. Сплав сульфидов называют штейном (от немецкого Stein – камень), а сплав окислов – шлаком. Шлак всплывает над штейном, так как плотность штейнов около 5, а шлаков – около 3.

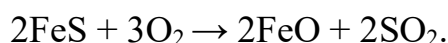
Еще до плавления при нагревании минералы меди и железа существенно изменяют состав, разлагаясь с образованием простых сульфидов и паров серы:



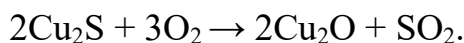
Простые сульфиды железа и меди устойчивы при высоких температурах, поэтому штейн, независимо от минералогического состава сырья, – всегда сплав Cu_2S и FeS .

Пустая порода (SiO_2 , CaO , Al_2O_3) переходит при плавке в шлак, который можно легко отделить от штейна и вывести из производства. Следовательно, даже простое расплавление руды или концентрата позволяет сконцентрировать медь в штейне.

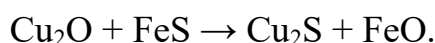
Чтобы перевести в шлак и часть железа, надо его сульфид превратить в оксид действием кислорода воздуха:



Но одновременно возможно подобное окисление Cu_2S :



Однако практически окисляется только сера FeS : оксид меди (I) вновь сульфидируется остаточным сернистым железом:

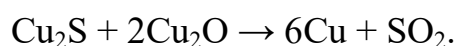
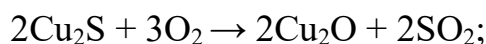


Эта реакция считается основной в пирометаллургии меди: она позволяет отделить медь от железа, распределив их между жидкими расплавами – штейном и шлаком.

Чем больше железа переведено из сульфида в оксид, тем меньше остается FeS в штейне, а процентное содержание в нем меди увеличивается. Степень десульфуризации, характеризующую выгорание серы, измеряют отношением количества сгоревшей серы (по массе) к исходному содержанию ее в сырье. Чем выше десульфуризация, тем богаче медью получаемый при плавке штейн.

Часть серы можно окислить перед плавкой посредством обжига (иногда обжиг применяют для сырья с высоким содержанием серы). Если при обжиге или плавке окислить всю серу, связанную с железом, все железо перейдет в шлак. Полученный штейн окажется близким по составу к чистой полусернистой меди 79,9 % Cu . Такой штейн называют белым штейном, а на заводах – также «белым маттом».

Для получения меди расплавленный белый штейн продувают воздухом; полусернистая медь окисляется при этом до оксида (I), который в момент образования реагирует с остатком сульфида:



Непосредственно при плавке руды или концентрата белый штейн получать невыгодно, так как с увеличением содержания меди в штейне возрастают механические потери в шлаках из-за неполного отстаивания

мелких капель штейна. Лучше сначала получать сравнительно бедный штейн и, значит, бедный отвальный шлак, а остатки железа из штейна удалять в конвертере – аппарате, предназначенном для продувки жидкого штейна воздухом.

В начале продувки протекают реакции окисления сульфида железа. Оксид (II) железа ошлаковывается добавленным в конвертер кварцем.

После получения белого штейна конвертерный шлак сливают и отправляют на повторную переработку: он еще богат медью. Белый штейн продолжают продувать воздухом до получения черновой меди. Черновую медь затем рафинируют – очищают от примесей плавкой в других печах и электролизом.

Смешанные медные руды содержат меньше серы, чем сульфидные, поэтому их можно перерабатывать тем же способом, но при меньшей степени десульфуризации.

Окисленные руды можно плавить в смеси с сульфидными рудами. Следовательно, плавка на штейн пригодна для любого сырья, если серы в нем достаточно для образования штейна.

Общая схема пирометаллургии меди дана на рис. 25. Схема показывает, что медные руды либо обогащают, либо сразу плавят на штейн (штрихпунктирная линия). После обогащения полученный концентрат можно сразу плавить (штриховая линия), а можно сначала обжечь для удаления части серы. Предварительный обжиг позволяет использовать серу для производства серной кислоты и получить более богатый штейн.

Штейн, независимо от варианта его получения, продувают в конвертере. Конвертерный шлак богат медью, поэтому его не отбрасывают, а, как уже указывалось, возвращают в рудную плавку.

Благородные металлы (золото и серебро) при плавке руды или концентрата переходят в штейн, а из него – в черновую медь. При рафинировании черновой меди электролизом благородные металлы, а также часть селена и теллура удается извлечь и затем получить в чистом виде.

Пирометаллургия – основной способ производства меди, поэтому в следующих параграфах она описана более подробно в соответствии со схемой, приведенной на рис. 25.

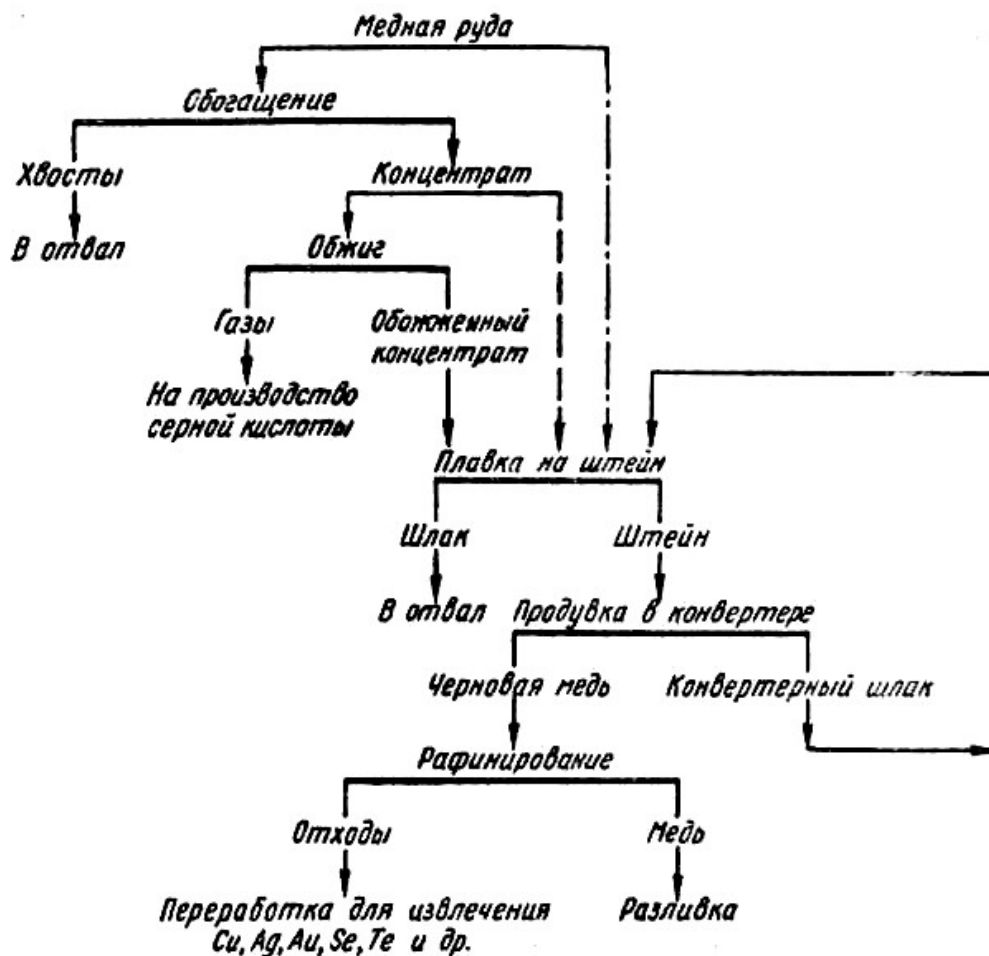


Рис. 25. Общая схема выплавки меди: — - — - — непосредственная плавка руды; — — — плавка концентрата без обжига

6.3.2. ВЫПЛАВКА МЕДИ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

Около 40 % всей меди получают из вторичного сырья: из отходов производства разных изделий – из стружки, опилок, вырубки, высечки, а также из лома (детали машин, старые провода, предметы бытового потребления и др.).

Вторичное сырье собирают и сортируют, выделяя из общей его массы отходы сортовых сплавов, которые затем переплавляют. Сплав рафинируют и добавляют в него металлы, необходимые для получения стандартного состава.

Трудносортируемые отходы или сильно отличающиеся по составу от стандартных сплавов переплавляют и рафинируют, получая чистую медь. Попутно иногда извлекают примеси олова, цинка, свинца и дру-

гих металлов. Полученную таким путем вторичную медь рафинируют электролизом, подобно первичной (рудной) меди.

6.3.3. ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА МЕДНЫХ РУД

Бедные окисленные и смешанные медные руды, трудно поддающиеся обогащению, перерабатывают гидрометаллургическими способами. Медь из таких руд выщелачивают растворами серной кислоты или солей аммония (рис.26).

Выщелачивание проводят подземным способом (в кучах), просачиванием или перемешиванием пульпы

Серная кислота легко переводит в раствор окисленные минералы, например малахит, по реакции:

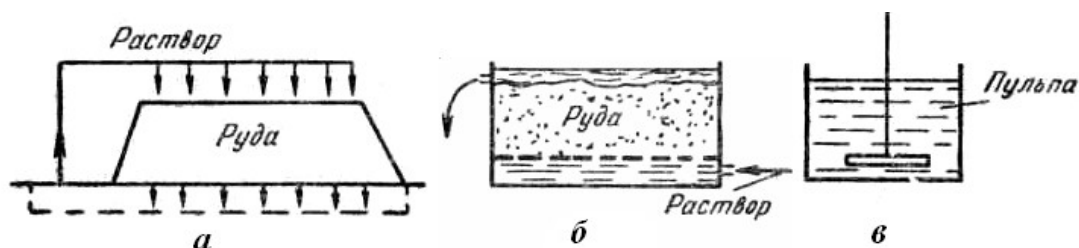
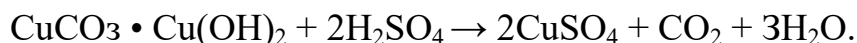


Рис. 26. Способы выщелачивания меди из руд: а – выщелачивание в кучах; б – выщелачивание просачиванием (перколяция); в – выщелачивание в пульпе

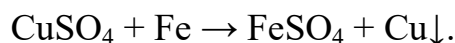
Сульфидные минералы не реагируют с серной кислотой, только ковеллин и халькозин медленно взаимодействуют с ней и частично переходят в раствор.

Попутно с медью серная кислота растворяет минералы железа, поэтому в растворах постепенно накапливается сульфат оксида железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, способный реагировать с сульфидами меди, например,



Халькопирит и борнит взаимодействуют с ионами трехвалентного железа медленно и неполно.

Из полученных растворов медь осаждают цементацией железным скрапом по реакции:



После отделения осадка растворы возвращают на выщелачивание. Fe (II), в них окисляется кислородом воздуха до Fe (III), кото-

рое вновь растворяет минералы меди. Осадок цементной меди переплавляют и рафинируют.

1. Подземное выщелачивание может происходить естественным путем в результате накопления воды в горных выработках. Серная кислота образуется здесь от гидролиза солей железа:



Рудничные воды откачивают и осаждают из них медь цементацией.

Возвращая отработанные растворы в толщу рудного тела через сделанные для этого скважины, шурфы и канавы, достигают более полного и интенсивного выщелачивания меди.

2. Выщелачивание в кучах, известное с древних времен, иногда практикуется и в наши дни. Для этого бедную руду складывают на несколько наклонной водонепроницаемой площадке в большие кучи, имеющие форму усеченных пирамид. Растворы подают на кучу сверху и отводят их по канавам к цементационным установкам. Выщелачивание длится несколько лет, но кучи велики: в каждой из них десятки тысяч тонн руды, поэтому производительность может быть достаточно высокой.

3. Выщелачивание просачиванием подобно кучному, только руду загружают в прямоугольные бетонные или круглые деревянные чаны на ложное дырчатое дно из досок. Мелкие частицы предварительно удаляют классификацией, поэтому растворы просачиваются быстрее и выщелачивание проходит интенсивнее, чем в кучах.

4. Выщелачивание перемешиванием пульпы применяется для мелких фракций руды, трудно проницаемых для растворов при просачивании. Этот способ сравнительно дорог из-за больших затрат энергии на измельчение и перемешивание, однако он обеспечивает наиболее высокое извлечение меди в растворы.

Независимо от способа выщелачивания медь чаще всего осаждают из растворов цементацией; однако в некоторых случаях при получении богатых растворов выгодно электролитическое ее осаждение. Плотные электролитные осадки содержат не менее 99 % Cu, в то время как в рыхлых цементных осадках обычно не более 50–80 % Cu. Осаждение меди электролизом проводят в ваннах с нерастворимым свинцовым анодом. При этом на катоде разряжаются ионы Cu^{2+} , на аноде молекулы воды разлагаются с выделением кислорода, а в растворе регенерируется серная кислота, нужная для выщелачивания. Процесс электролиза меди можно представить следующей схемой:



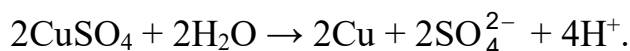
На катоде:



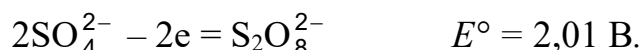
На аноде:



Суммарно:

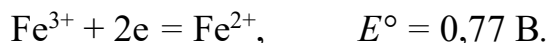


Потенциал процесса разложения молекул воды, включая перенапряжение кислорода, отрицательнее, чем потенциал реакции:



На аноде всегда в первую очередь разряжаются анионы с более отрицательными потенциалами.

Растворы, загрязненные сульфатом окиси железа, невыгодны для электролиза: ионы Fe^{3+} восстанавливаются на катоде вместе с медью, вызывая непроизводительный расход электроэнергии. Потенциал реакции восстановления железа на катоде положительнее потенциала меди:

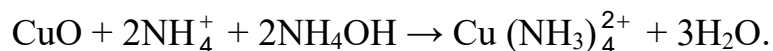


В этих случаях железо предварительно удаляют из раствора либо восстанавливают его сернистым газом или цементной медью.

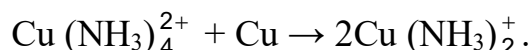
5. Выщелачивание солями аммония применяют для переработки окисленных и самородных руд.

Окисленные минералы меди легко образуют растворимые комплексные соединения с аммиаком. Для этого руду выщелачивают, просачивая через ее слой раствор углекислого аммония, содержащий аммиак.

Окисленная медь растворяется по реакции:



Комплекс двухвалентной меди способен растворять металлическую – самородную медь:



Действием кислорода воздуха в присутствии аммонийных солей комплекс одновалентной меди окисляется и вновь становится растворителем для меди:



После накопления меди в растворе в результате просачивания его через руду и продувки воздухом аммиачные комплексы разлагают острым паром:



Выпадающий при этом осадок CuO плавят с углем, получая медь, а газообразные аммиак и угольную кислоту возвращают на выщелачивание.

Гидрометаллургические способы имеют ограниченное применение – ими получают не более 10–12% всей меди. Главный недостаток гидрометаллургии – невозможность попутного извлечения золота и серебра, присутствующих почти во всех медных рудах. Гидрометаллургические способы выгодны, когда пустая порода не реагирует с реагентами-растворителями.

6.4. ШТЕЙНЫ И ШЛАКИ МЕДНОЙ ПЛАВКИ

Штейны и шлаки – полупродукты пирометаллургического способа производства меди. От свойств штейнов и шлаков значительно зависят технико-экономические показатели производства.

6.4.1. ШТЕЙНЫ

Дополняя первое представление о штейнах как о сплавах Cu_2S и FeS , необходимо уточнить, что в практически получаемых штейнах суммарное содержание этих сульфидов редко превышает 80–90%; остаток до 100% составляют сульфиды цинка, свинца, никеля, а также оксиды железа, кремния, алюминия, кальция – частично растворимые в штейне компоненты шлака.

Оксиды железа по сравнению с другими более растворимы в штейнах. В жидких штейнах хорошо растворяются благородные металлы – золото и серебро при медной плавке переходят в штейн.

Максимально возможное содержание меди в штейне 79,9 % (чистая Cu_2S). Штейны, содержащие менее 10 % Cu , стараются не получать, так как переработка их трудна и дорога. Обычно в штейне 20–40 % Cu .

В сернистом железе 36,4% S , а в полусернистой меди 20% S . Изучение заводских штейнов показало, что чаще всего в них содержится 24–26 % S , при металлургических расчетах содержание серы принимается равным 25 %. Лабораторные исследования штейнов показывают, что

они содержат кислород, входящий в состав растворенных в штейне ферритов – соединений типа $MeO \cdot Fe_2O_3$, например, $FeO \cdot Fe_2O_3 = Fe_3O_4$. Кислорода в штейне бывает до 7% (содержание его тем выше, чем беднее штейн медью).

Температура плавления и плотность штейна – важные его свойства, зависящие от состава. Богатые штейны имеют высокую плотность и более тугоплавки, чем бедные. Заводские штейны плавятся при 900–1150 °С, плотность их 4600–5200 кг/м³ (4,6–5,2 г/см³).

6.4.2. ШЛАКИ

Шлаки медной плавки по составу и свойствам сходны со шлаками других плавов цветной металлургии. Цветные металлы при выплавке их из сырья всегда приходится отделять от железа, переводя его в шлак, поэтому высокое содержание FeO характерно для большинства шлаков цветной металлургии.

Шлак – отвальный или побочный продукт, однако экономика металлургических плавов значительно зависит от выхода и свойств шлаков. От важнейших свойств шлаков – вязкости и плотности – зависят потери меди, а плавкость их определяет температуры, необходимые для плавки, и связанные с этим расходы топлива и огнеупорных материалов.

Различают химические, физические и механические потери металлов в шлаках.

1. Химические потери обусловлены неполнотой основной реакции плавки. В результате этого некоторое количество оксида выплавляемого металла остается растворенным в шлаке. В частности медь теряется в шлаке в виде Cu_2O из-за неполного сульфидирования ее сернистым железом. Расчеты и практика показывают, что химические потери меди сравнительно невелики.

2. Физические потери обусловлены растворением металла или штейна в шлаке, а также образованием коллоидных растворов. Растворимость сульфида меди в шлаках возрастает с повышением температуры, однако обычно она невелика.

3. Механические потери происходят в результате неполного отстаивания мелких капель металла (или штейна) от шлака из-за малого различия их плотностей, малой продолжительности отстаивания или высокой вязкости шлака. Потери этого вида наиболее существенны.

Шлаки относятся к веществам стекловидного типа, не имеющим четкой точки плавления. С повышением температуры твердый шлак постепенно размягчается, становясь все менее вязким. Плавкость

шлака характеризуют температурой, при которой он достаточно жидкотекуч для данной плавки. При лишнем перегреве повышается расход топлива и уменьшается срок службы огнеупорной кладки печи. Недостаточно перегретые шлаки вязки и плохо отделяются от штейнов.

Вязкость шлаков, желательно иметь величину при медной плавке ниже одного $\text{Н}\cdot\text{сек}/\text{м}^2$, а соответствующая этой вязкости температура расплавов должна быть в пределах от 1100 до 1250 °С.

Штейны значительно менее вязки, чем шлаки. Кроме того, капли штейна оседают в среде жидкого шлака, поэтому для полноты отстайвания вязкость шлака имеет первостепенное значение.

Шлаки медной плавки во многом подобны шлакам никелевой и свинцовой плавки. Основные компоненты в них одни и те же (SiO_2 , FeO , CaO) суммарное содержание этих составляющих достигает 90 %. Кроме того, шлаки содержат до 15 % Al_2O_3 и в отдельных случаях до 25 % Fe_3O_4 (конвертерные шлаки), а также оксиды магния, бария, натрия и других металлов.

Плавкость шлаков связана с массовым соотношением главных компонентов. Она изучена и представлена в литературе в виде диаграмм или таблиц, по которым можно выбрать тот или иной состав.

Главным при выборе шлака служит массовое отношение окислов SiO_2 , FeO и CaO в сырье. В медных рудах и концентратах обычно больше FeO и меньше CaO , чем следовало бы иметь для получения хорошего шлака. Поэтому при плавке добавляют флюсы (плавни) – породы, богатые окислами кальция или кремнеземом – кварц и известняк.

Чтобы получить минимальный выход шлака, добавки флюсов должны быть также минимальными. Смесь руды или концентратов с флюсами – шихту составляют по расчету, исходя из составов руды и флюсов. (Слово шихта от немецкого Schicht – слой из практики доменной плавки, где руду и флюсы загружают в печь послойно).

В качестве флюсов выгодно применять золотосодержащие руды: благородные металлы извлекаются из них в штейн попутно с медью.

Выбирая шлак, учитывают и его плотность. Для лучшего отделения от штейна она должна быть по возможности малой. Шлаки с высоким содержанием сравнительно тяжелого оксида FeO менее желательны, чем известковистые (плотность CaO 3400 $\text{кг}/\text{м}^3$) или кремнеземистые (плотность SiO_2 2700 $\text{кг}/\text{м}^3$).

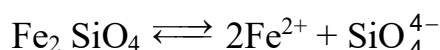
Важным свойством шлака является также поверхностное натяжение его на границах раздела со штейном (или металлом) и газами. При малой смачиваемости шлаком металла или штейна мелкие капли их могут всплывать под действием газовых пузырьков, подобно тому,

как при флотации тяжелые частицы минералов выносятся на поверхность пульпы пузырьками воздуха.

Характеризуя химическую природу шлаков, надо дополнить первое представление о них как о сплаве оксидов.

Оксиды в шлаках проявляют присущие им кислотные либо основные свойства и образуют друг с другом соединения типа солей.

Наиболее сильная кислота в шлаках – кремневая; она дает с FeO, CaO и другими основными окислами силикаты, которые диссоциируют подобно солям, например,



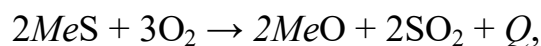
Ионная электропроводность жидких шлаков подтверждается их электролизом: металл выделяется на катоде и кислород на аноде.

В шлаках возможно также присутствие солей алюминиевой кислоты – алюминатов типа $\text{Me}(\text{AlO}_2)_x$ и солей железной кислоты – ферритов типа $\text{Me}(\text{FeO}_2)_y$.

6.5. ОБЖИГ МЕДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

В зависимости от содержания серы концентраты плавят без обжига – сырыми или после обжига. Предварительный обжиг – лишний передел, однако расходы на него окупаются за счет лучшего использования серы.

Целью обжига является окисление сульфидов, входящих в состав концентрата, для снижения содержания серы и последующей выплавки достаточно богатого штейна. Сульфиды, нагретые до температуры воспламенения, сгорают, выделяя тепло. Реакции горения сульфидов в общем виде для двухвалентного металла можно представить уравнением:



где Q – теплота, выделяемая реакцией, Дж или кал.

При взаимодействии кислорода с каким-либо сульфидом на поверхности его зерен образуется более или менее плотный и прочный слой оксидов. По ходу обжига толщина слоя оксида увеличивается, проникновение газов через него становится все более трудным, горение сульфида замедляется и может вовсе прекратиться. Понятно, что для мелких частиц это менее вероятно, чем для крупных, на которых слой оксидов может быть

более толстым. Предварительное измельчение материала ускоряет обжиг: поверхность на единицу массы сульфида увеличивается (рис. 27).

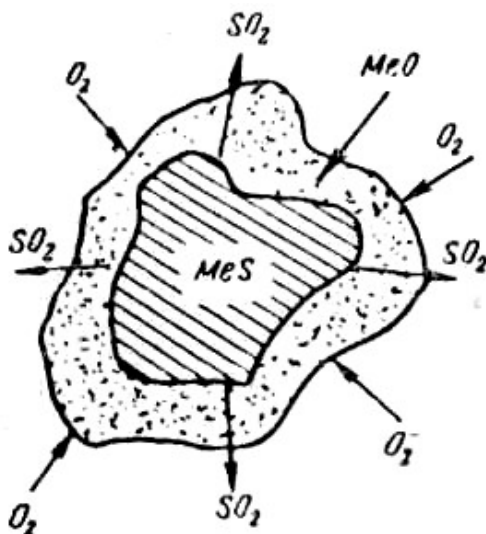


Рис. 27. Схема окисления зерна сульфидного минерала

Окисление сульфидов требует постоянного обмена веществ между твердой и газовой фазой: доступа кислорода к сульфиду и отвода продукта реакции – сернистого газа. Все это совершается путем диффузии газов через поры и разрывы слоя окислов.

Скорость диффузии газов через поры и разрывы окисдного слоя возрастает с температурой, однако повышение ее ограничивают из-за опасности оплавления зерен.

Скорость диффузии зависит и от разности парциальных давлений кислорода и сернистого газа на границе с окисным слоем (см. рис. 27). Чем меньше содержание SO_2 и выше содержание O_2 в газах, окружающих частицы сульфида, тем интенсивнее диффузионный обмен веществ между твердой и газовой фазой – тем больше скорость обжига. Поэтому частицы, падающие в газе или находящиеся в нем, во взвешенном состоянии обжигаются быстрее лежащих в слое. Горение в слое можно несколько ускорить и перемешиванием.

Меньшая часть тепла, выделяемого при горении сульфида, расходуется на повышение температуры горящего зерна, а большая часть рассеивается в среду. При обжиге падающих или взвешенных частиц приход тепла в единицу времени существенно больший, а скорость отдачи его среде почти прежняя. Поэтому тепло накапливается в горящих частицах, повышая их температуру, а значит и температуру обжига.

Температура воспламенения разных сульфидных минералов различна. Кроме того, она зависит от размера зерна, для крупных зерен температура воспламенения выше, чем для мелких.

Средняя крупность частиц флотационных медных концентратов около 0,07 мм. Их главная горючая составляющая – пирит, содержание которого достигает 40–50 %. При сгорании 1 кг пирита до Fe_2O_3 выделяется 6749,4 Дж (1607 ккал) – количество тепла, вполне достаточное для самопроизвольного горения концентрата. Поэтому для работы обжиговых печей не требуется затрат топлива и обжиг – сравнительно дешевый процесс.

Для обжига медных концентратов применяют многоподовые печи с механическим перегреванием и печи кипящего слоя. Многоподовая печь (рис. 28) представляет собой вертикальный цилиндр из листовой стали; печь внутри футерована (выложена) шамотным кирпичом. По высоте печь разделена купольными подами из шамотного кирпича или жаропрочного бетона. Поды нумеруют сверху вниз, причем самый верхний – открытый считают нулевым; это – подсушивающий под.

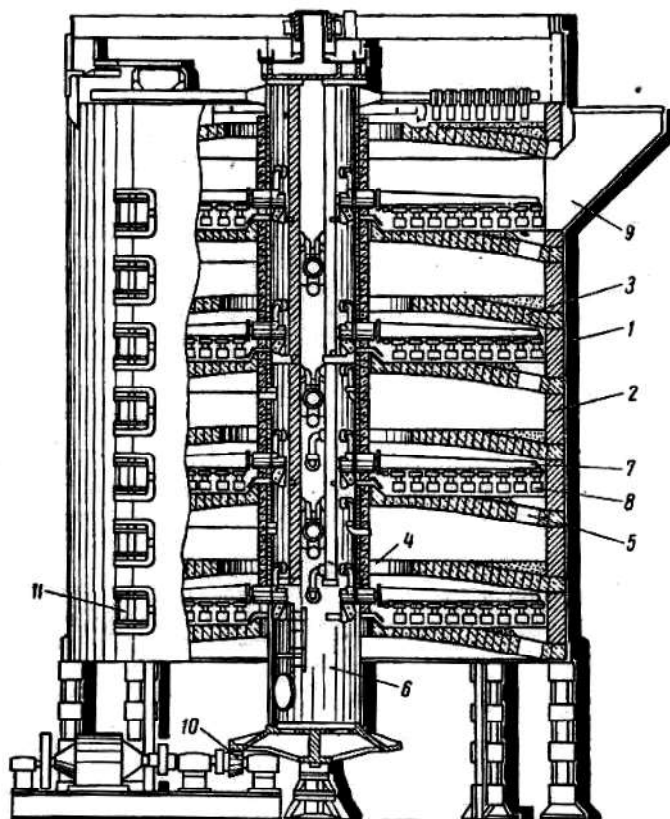


Рис. 28, Многоподовая обжиговая печь: 1 – кожух; 2 – огнеупорная футеровка; 3 – поды; 4 – центральное пересыпное отверстие; 5 – краевое пересыпное отверстие; 6 – вал; 7 – рукоятка; 8 – гребок; 9 – газоход; 10 – привод; 11 – рабочие окна

На стальном вертикальном вале укреплены рукоятки из жаропрочного чугуна, по две над каждым подом, на рукоятки косо наса-

жены лопаткообразные гребки. Нижний конец вала опирается на подпятник и имеет редукторный привод от мотора. Вращаясь со скоростью 2–3 об/мин, вал не только перемешивает гребками материал на подах, но и передвигает его либо от центра к краям, либо от краев к центру пода. Противоположное движение материала на четных и нечетных подах достигается благодаря установке гребков под разными углами к осям рукояток.

Концентраты обжигают в смеси с флюсами, необходимыми при последующей плавке. Это выгодно: шихта хорошо перемешивается в обжиговой печи и нагревается теплом от горения сульфидов.

Шихта непрерывно подается механизированным питателем на середину подсушивающего пода и гребками постепенно пересыпается на первый под. Движение ее по первому поду направлено к кольцеобразному проему, через который она ссыпается на второй под и т. д. Таким образом шихта проходит через всю печь и выгружается из нее. Воздух, необходимый для окисления сульфидов, засасывается через окна. Газы движутся снизу вверх, навстречу шихте, проходя такой же зигзагообразный путь, и удаляются через газоходы с первого пода печи.

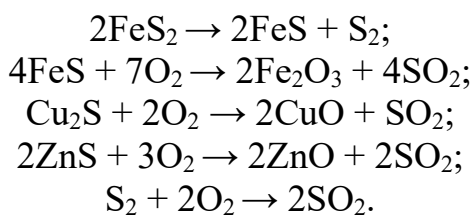
При пуске средние и нижние поды печи разогревают форсунками или временными топками, действие которых после воспламенения концентратов прекращают.

Максимальная температура при обжиге 850 °С развивается на средних подах. Более высокая температура опасна из-за возможности частичного оплавления и спекания концентрата и поломки рукояток.

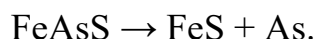
Для удлинения срока службы рукоятки охлаждают воздухом. Каждая из них состоит из двух концентрично установленных труб, внешняя из них заглушена и несет на себе гребки. По внутренней трубе подается охлаждающий воздух, который удаляется в пространство полового вала или в печь.

Обжиговые печи, обычно применяемые для обжига медных концентратов, имеют десять рабочих подов и один подсушивающий. Наружный диаметр такой печи 6,5 м, высота 9,6 м.

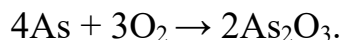
Перемещаясь сверху вниз по подам обжиговой печи, концентрат постепенно нагревается до температуры, при которой наступает воспламенение сульфидов или разложение высших сульфидов на простые сульфиды и серу по реакциям:



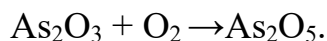
Подобно высшим сульфидам диссоциирует арсенопирит:



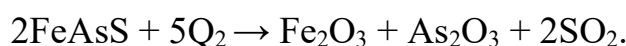
Мышьяк легко летуч, он испаряется и окисляется в газах до As_2O_3 :



При большом избытке воздуха наблюдается дальнейшее окисление:



Возможно и непосредственное окисление арсенопирита, однако оно приводит к тем же результатам:

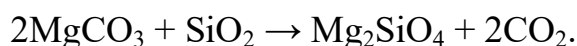
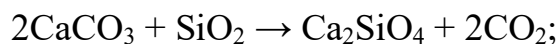
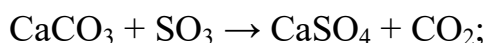


Давление паров As_2O_3 достигает 98,1 кПа (1 ат.) уже при 460 °С, поэтому мышьяк легко удаляется из печи с обжиговыми газами. Давление же паров As_2O_5 сравнительно невелико, кроме того, этот кислотный оксид взаимодействует с основными оксидами FeO или CaO, образуя арсенаты, например $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$, чем больше избыток воздуха при обжиге, тем больше мышьяка связывается в арсенаты и остается в огарке.

Сернистый газ частично окисляется избыточным кислородом до SO_3 , который с окислами металлов может образовать сульфаты, стойкие при высоких температурах, например, сульфаты свинца и кальция.

Твердые составляющие обжигаемого концентрата взаимодействуют между собой: кислотные оксиды SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 реагируют с основными окислами FeO, CaO, Cu_2O и др., образуя соединения типа солей: силикаты, алюминаты и ферриты.

Разложению карбонатов способствует присутствие SiO_2 и SO_3 , образующих более прочные соли, поэтому



Реакции между твердыми веществами часто не завершаются из-за нарушения контакта между ними, поэтому в обожженном концентрате зачастую находится значительное количество исходных веществ и конечных продуктов реакций.

Температура в обжиговых печах зависит от содержания серы в концентрате, количества концентрата, загружаемого в единицу времени, и количества поступающего в печь воздуха. С повышением температуры производительность печей увеличивается. Выбор температурного режима зависит от состава обжигаемого сырья, главным образом от наличия в нем легкоплавких составляющих. Спекание медных концентратов может быть вызвано образованием сплавов $\text{FeS-Cu}_2\text{S}$, минимальные температуры, плавления которых находятся в пределах 960–1000 °С. Температура в отдельных очагах горения, например, около движущегося гребка, часто значительно превышает среднюю в массе шихты. Учитывая все эти факторы, температуру при обжиге медных концентратов обычно поддерживают не выше 850 °С.

Количество подаваемого в печь воздуха ограничено необходимостью получать отходящие газы с содержанием не менее 4 % SO_2 , чтобы они были пригодны для производства серной кислоты. Кроме того, повышенный расход воздуха приводит к усиленному пылеобразованию: отходящие газы уносят из печи в виде пыли 10–12 % обжигаемого материала.

Многоподовые обжиговые печи громоздки и мало производительны. Одна печь указанного выше размера обжигает в сутки до 250 т шихты, снижая содержание серы в ней с 24–25 до 10–12 %. Обжиговые газы содержат до 7 % SO_2 . Надо заметить, что и эти сравнительно невысокие технико-экономические показатели достигаются только благодаря постоянному контролю химического состава и крупности шихты, состава огарка, температуры газов на подах и количества подаваемого воздуха. Для постоянного контроля режима обжига – температуры и тяги в печи – применяются самопишущие приборы.

В середине XX века в металлургии меди начали применять более производительный способ обжига – в кипящем слое – (КС). От описанного выше он отличается не только высокой производительностью, но и возможностью получать отходящие газы, более богатые SO_2 .

Печи КС, используемые теперь для обжига разных материалов, имеют форму цилиндра, реже – призмы. Свод и стены, укрепленные стальным кожухом, футеруют шамотным кирпичом. Подом служит стальная плита, защищенная от действия высокой температуры слоем жаростойкого бетона. В ней сделаны отверстия для воздушных сопел, расположенные в шахматном порядке. Снизу плотно примыкают воздушные коробки (рис. 29).

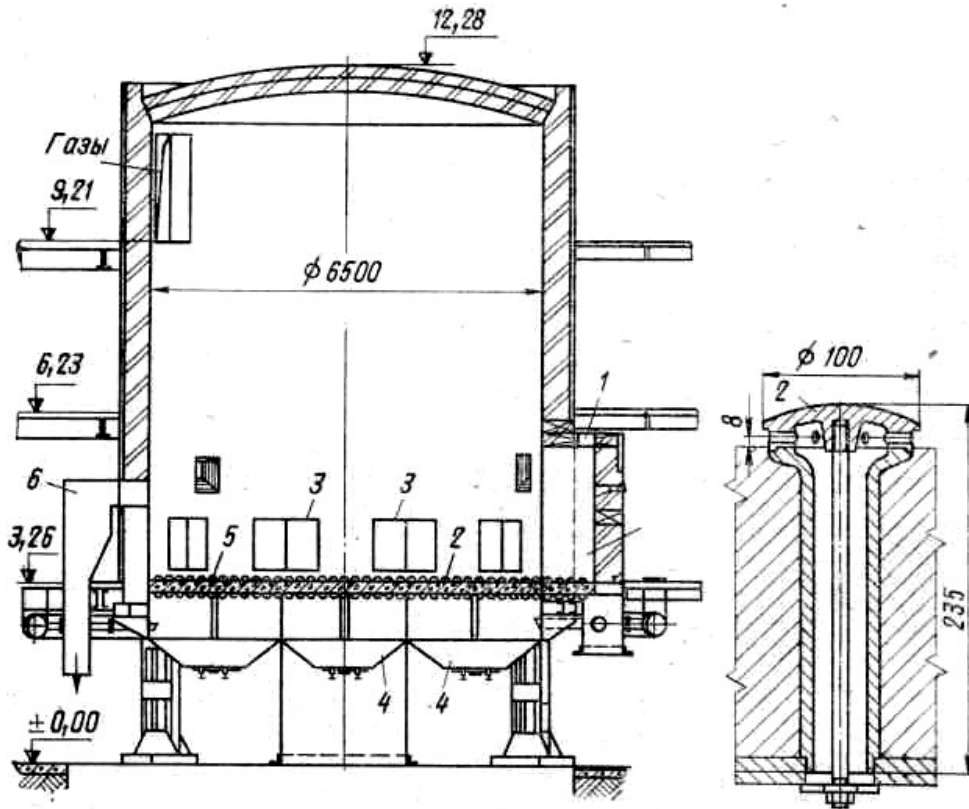


Рис. 29. Печь для обжига в кипящем слое и подовое сопло: 1 – загрузочное устройство; 2 – подовое сопло; 3 – холодильники; 4 – воздухораспределительные коробки; 5 – подина с воздушными соплами; 6 – разгрузочное устройство

Если загружать шихту на такой под, а снизу через сопла подавать сжатый воздух, мелкий или зернистый материал переходит в состояние, называемое псевдооживлением. Частицы его поднимаются струйками воздуха на некоторую высоту, а затем падают, витая в потоке газов. Псевдооживленный слой способен перетекать с высшего уровня на низший, по внешнему виду он похож на кипящую жидкость, поэтому и назван кипящим. Каждая витающая частица, окруженная потоками воздуха, сгорает быстро благодаря интенсивному газообмену. Чтобы поддержать температуру на нужном уровне, приходится даже отводить тепло. Для этого ставят водяные холодильники.

Шихту загружают непрерывно через загрузочную воронку, а в противоположном конце пода огарок «стекает» в желоб.

Степень десульфуризации зависит от времени пребывания шихты в печи и от скорости ее загрузки. Иногда более половины шихты уносится газами в виде пыли, которую улавливают и вместе с огарком направляют на плавку. Для меньшего распыления шихту иногда окутывают, пересыпая ее в несколько увлажненном состоянии в наклонном вращающемся барабане или по поверхности тарели (рис. 30).

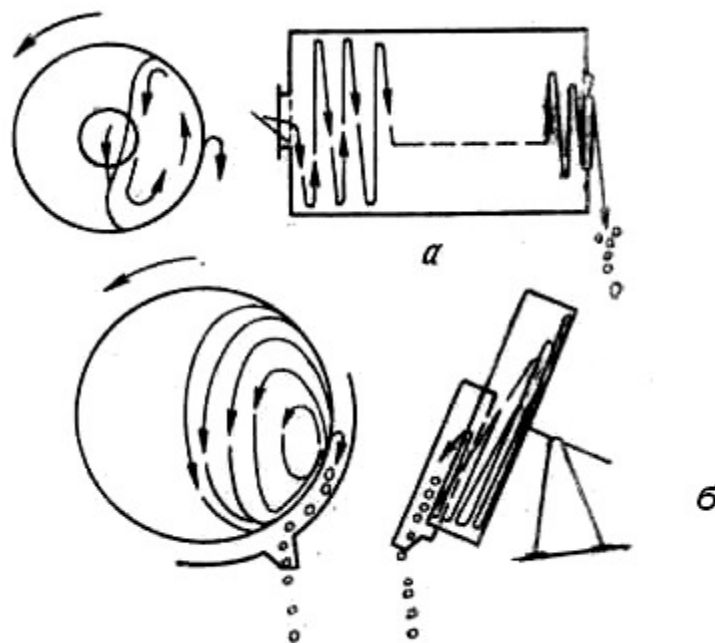


Рис. 30. Схема грануляторов для окатывания мелких материалов: а – барабанного; б – тарельчатого

При близких габаритах многоподовая механическая печь, обжигает в сутки 180–330 т шихты, а печь КС 700–1400 т. Выход огарка соответственно 83 и 87 %, а безвозвратные потери меди 0,6 и 0,5 %. Удельная производительность обжига в печах КС превышает 60 т/м² площади пода, десульфуризация более 55 %, содержание SO₂ в отходящих газах из-за малого избытка воздуха 10–13 %.

6.6. ПЫЛЕУЛАВЛИВАНИЕ И ОЧИСТКА ГАЗОВ

Пыль обжиговых печей состоит из мелких частиц огарка и летучих оксидов, которые конденсируются при охлаждении газов. С пылью увлекается до 10 % меди. Обжиговые газы направляют на производство серной кислоты, аппаратура которой чувствительна даже к малой запыленности. Особенно недопустимо присутствие мышьяка, отравляющего катализаторы. Помимо улавливания пыли, требуется и тщательная очистка от нее обжиговых газов, соответственно различают пылеулавливание и газоочистку.

Пыль состоит из частиц разной крупности и плотности. При поперечнике более 10 мкм она оседает под действием собственной массы и снижения скорости газа в местных расширениях газотока или вследствие инерции у поворотов. На этом основано действие редко применяемых теперь *пылевых камер*.

Циклоны улавливают также только грубую пыль, но полнее, чем камеры. В этих цилиндрических пылеуловителях используют центробежную силу, которая возникает от тангенциальной подачи газа со скоростью 15–20 м/с. Спиральный поток его направлен сверху вниз, пыль оседает на стенках и собирается в нижней конической части (рис. 31, а). Орошение стенок циклонов водой, когда это удобно для переработки пыли, улучшает ее улавливание.

Батарейные циклоны отличаются меньшим диаметром и групповым применением. Они лучше улавливают сравнительно мелкие частицы (рис. 31, б).

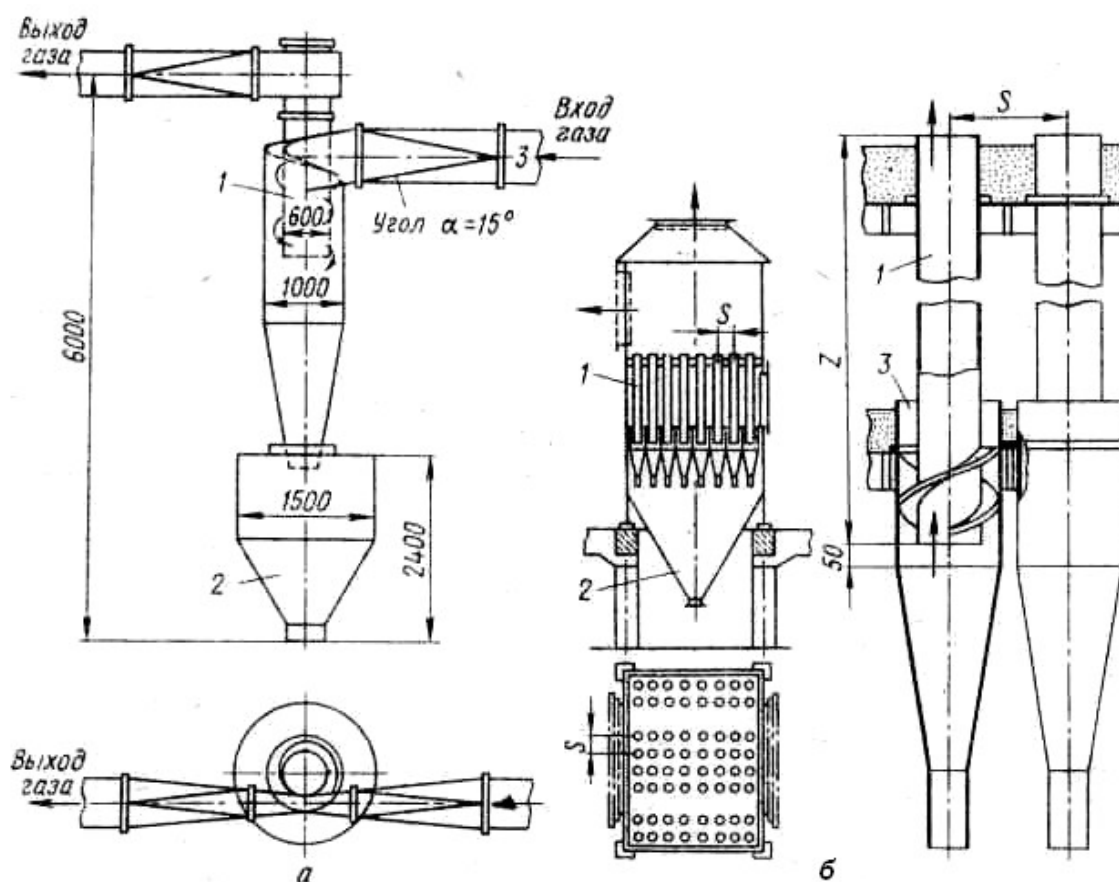


Рис. 31. Схема циклона (а) и группового циклона (б): 1 – центральная труба; 2 – сборник пыли; 3 – вход газа

Электрофильтры по устройству сложнее и в эксплуатации дороже, но пригодны для улавливания частиц тоньше 1 мкм, составляющих возгоны.

Рабочий элемент электрофильтра – пара металлических электродов: осадительный и коронирующий. Коронирующий электрод – вертикально подвешенная проволока с грузом на конце или стальной пруток. Осадительный электрод – бывает в виде трубы (трубчатые электро-

фильтры) или пластин с двух сторон ряда проволок (пластинчатые электрофильтры). Запыленный газ движется между электродами вдоль проволок снизу вверх. Между электродами создается электрическое поле постоянного тока напряжением 30–60 кВ, в котором газ ионизируется и возникает свечение – «корона». Встречаясь с ионами, частицы пыли заряжаются одноименно с коронирующим электродом и отталкиваются от него. Притягиваясь к пластинам или трубе, они теряют заряд и оседают. Периодическими ударами механических молотов или иным способом пыль сбрасывается в бункер. Сухие электрофильтры (рис. 32) могут работать при температурах до 450 °С с коэффициентом полезного действия 98–99 %. Подобные мокрые электрофильтры при температуре 30–40 °С улавливают из влажного газа особо тонкие возгоны и аэрозоли, они служат для газоочистки. После многоподовых обжиговых печей ставят электрофильтры, а после печей кипящего слоя – циклоны и электрофильтры: пыль направляют на плавку вместе с огарком.

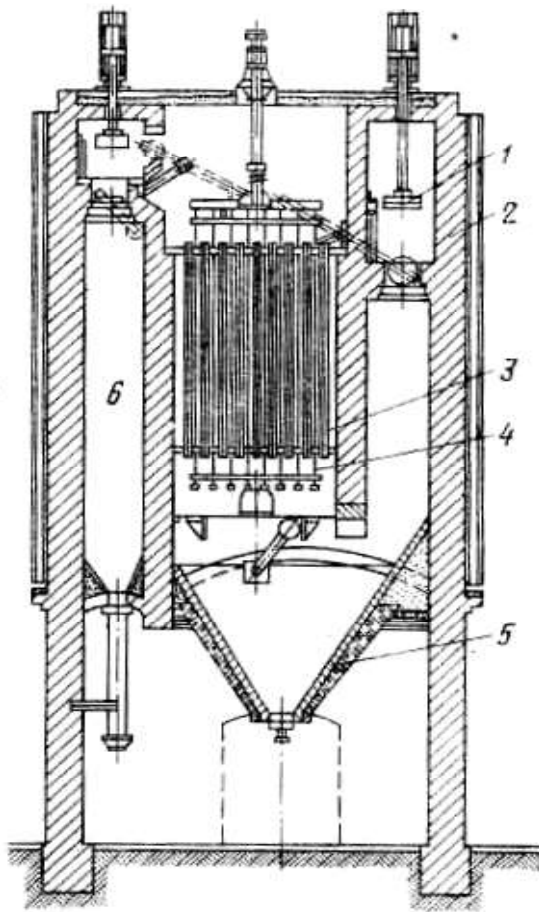


Рис. 32. Вертикальный электрофильтр: 1 – вход газа; 2 – камера; 3 – осадительные электроды; 4 – коронирующие электроды; 5 – бункер для пыли; 6 – выход газа

6.7. ВЫПЛАВКА ШТЕЙНА ИЗ КОНЦЕНТРАТОВ

Концентраты плавят на штейн после обжига или сырыми, последние теперь часто подсушивают в барабанных или иных сушилках.

Для плавки применяют преимущественно отражательные печи, обогреваемые мазутом или природным газом, устройство их постоянно совершенствуется. В связи со стойким постепенным снижением стоимости электроэнергии все большее значение в металлургии меди приобретает электроплавка. Для руд некоторых месторождений еще выгодна издавна известная шахтная плавка, теперь ее стали применять и к концентратам. Сравнительное современное значение всех этих способов показано ниже, после их описания.

6.7.1. ПЛАВКА В ОТРАЖАТЕЛЬНЫХ ПЕЧАХ

6.7.1.1. Устройство отражательной печи

Отражательные печи, чертеж одной из которых показан на рис. 33, имеют длину 35–40 м, ширину до 11 м и высоту до 4,0 м. В зависимости от преобладания в шихте кислотных или основных окислов для сооружения печей применяют кислые или основные огнеупорные материалы. Правильный выбор последних – кислых для кислой, а основных для основной шихты – удлиняет срок службы – кампанию печи.

Стены выкладывают из динасового или магнезитового кирпича с наружной теплоизоляцией шамотом, толщина их вверху до 600 мм, внизу 1500 мм. Иногда в наиболее ответственные участки кладки ставят кессоны, в виде сварных стальных коробок, охлаждаемых проточной водой. Динасовые своды делают арочными: кирпичная кладка в виде арки опирается на балки, лежащие вдоль стен. Они хороши при плавке шихт с высоким содержанием SiO_2 , но недостаточно стойки и трудны для ремонта. При плавке железистых, шихт лучше подвесной (рис. 33) или распорно-подвесной (рис. 34) свод из магнезита или хромомagneзита. Кирпич собирают в пакеты, скрепленные стальной арматурой, и подвешивают над ванной. Подобные элементы распорно-подвесных сводов имеют дугообразную форму.

Лещадь – под печи выкладывают из огнеупорного кирпича в виде обращенной арки. Раньше для этого применяли динас, поверх которого натрамбовывали и наваривали толстый слой кварцевого песка с небольшой примесью глины. Теперь лещадь стали выкладывать хромомagneзитовым кирпичом, набивать сверху магнезитом, а затем пропи-

тывать при температуре около 1500 °С жидким железистым шлаком. Окисляясь, шлак выделяет магнетит, уплотняющий поверхность пода. Толщина лещади достигает 1,5 м.

Для крепления печи вдоль стен ее устанавливают двутавровые балки или клепаные колонны с интервалом 0,9–4,2 м. Противостоящие пары стоек стягивают проходящими над сводом тягами из круглой стали диаметром 50–60 мм с гайками на концах. При разогреве печи гайки постепенно ослабляют. Продольное тепловое расширение кладки компенсируется температурными швами – промежутками в ней (рис. 33).

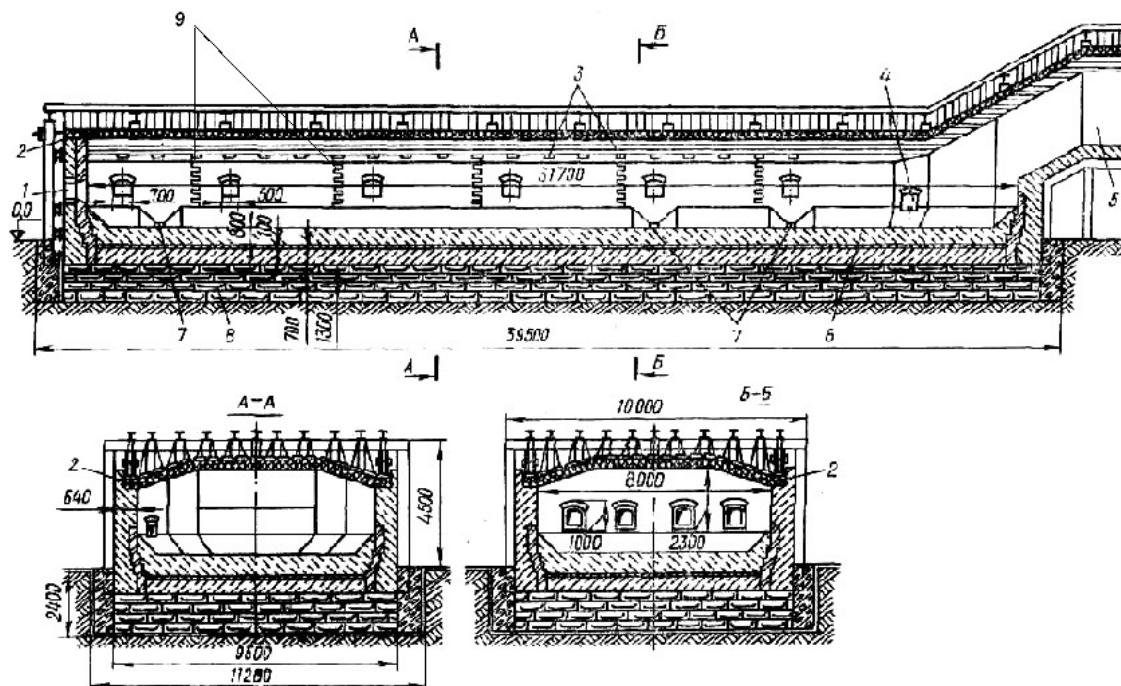


Рис. 33. Отражательная печь для плавки медных концентратов: 1 – форсуночные окна; 2 – подвесной свод; 3 – загрузочные отверстия; 4 – шлаковое окно; 5 – боров для отвода газов; 6 – лещадь; 7 – летки для выпуска штейна; 8 – фундамент; 9 – температурные швы

Газ вдувают в печь горелками, а мазут – форсунками через отверстия в передней торцевой стенке. Горелки или форсунки 4–6 шт. располагают обычно в один ряд. Воздух для вдувания и распыления топлива подается вентилятором под давлением 1,96–2,45 кПа (200–250 мм вод. ст.) – это первичное дутье; дополнительное количество вторичного воздуха, подогретого до 200–250 °С, вдувается через кольцевое пространство горелки и подсасывается в отверстия возле форсунок.

Повышение давления и подогрев воздуха способствуют лучшему использованию топлива.

Температура газов в печи на расстоянии около 3–10 м от передней стенки достигает 1550–1600 °С, в середине печи она снижается до 1400–1350 °С, а в хвостовой части – до 1250–1300 °С.

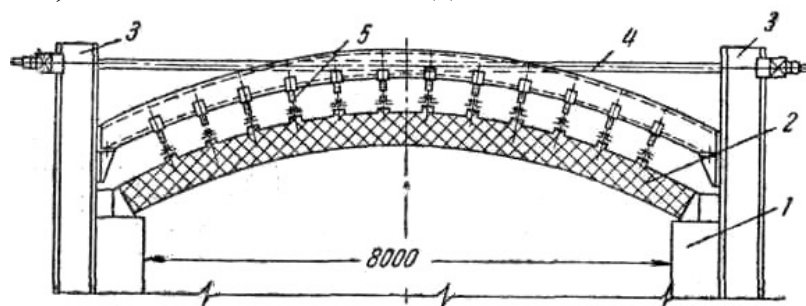


Рис. 34. Распорно-подвесной свод отражательной печи: 1 – стены печи; 2 – арочный свод; 3 – стойки крепления; 4 – тяга; 5 – подвески свода

Тепловой коэффициент полезного действия отражательных печей из-за высокой температуры отходящих газов очень низок – не превышает 30 %. С целью лучшего использования тепла отходящие газы направляют под паровые котлы, а затем в воздухонагреватели для подогрева вторичного воздуха (рис. 35). В результате этого использование тепла повышается до 55–60 %.

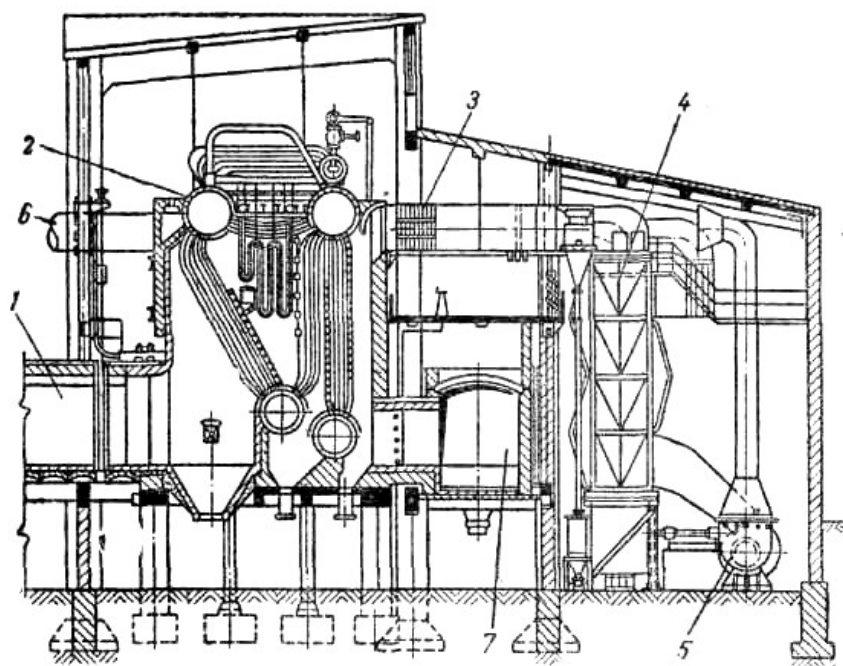


Рис. 35. Установка для использования тепла отходящих газов отражательной печи: 1 – боров отражательной печи; 2 – паровой котел; 3 – золоуловитель; 4 – воздухонагреватель; 5 – вентилятор для подачи вторичного воздуха; 6 – трубопровод подогретого воздуха; 7 – боров к дымовой трубе

Современные отражательные печи снабжены аппаратурой и приборами для автоматического регулирования температуры в фокусе горения и хвосте печи. Эта регулировка основана на изменении расхода топлива и подачи воздуха и управлении тягой в борове. Автоматическое регулирование плавкой позволяет снизить расход топлива на 10–11 % и увеличить проплав шихты на 6–9 %.

Шихту в печь загружают через отверстия в своде, расположенные вдоль боковых стен. В эти отверстия опущены тчки бункеров, установленных на колошниковой площадке, над сводом печи. Загруженная шихта ложится откосами вдоль стен, предохраняя их от прямого действия жидкого шлака и горячих газов.

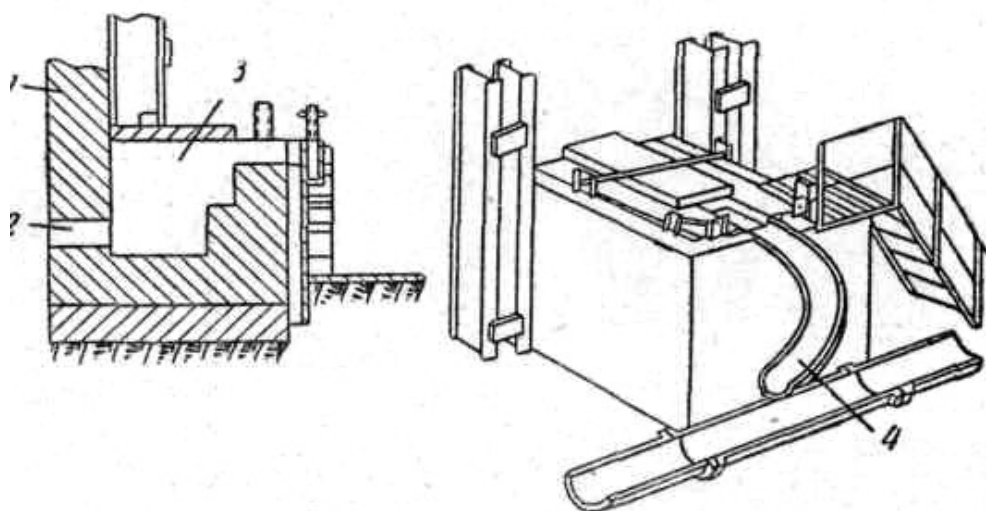


Рис. 36. Сифон для выпуска штейна из отражательной печи: 1 – продольная стена печи; 2 – канал сифона; 3 – прямок; 4 – желоб

Жидкий конвертерный шлак заливают по желобу через окно в торцевой или боковой стене передней части печи.

Штейн и шлак выпускают по мере их накопления. Толщина слоя каждого из них достигает максимально 500 мм. Шлаковое окно расположено в хвостовой части печи на высоте около 0,8 м от лещади. Уровень шлака поддерживается плотинкой из огнеупорной глины. Шпуровых отверстий для выпуска штейна имеется два, они находятся в боковой стене на уровне лещади. В проем кладки здесь заложена охлаждаемая водой чугунная или медная плита с квадратными отверстиями, в которые вставлены чугунные втулки (летки) внутренним диаметром 45–50 мм. Летки закрыты пробками из огнеупорной глины, насаженными на ломики.

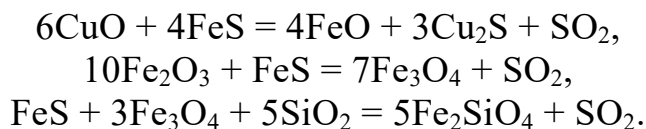
На некоторых заводах теперь применяют более удобный сифонный выпуск штейна (рис. 36). Сифон – это канал в кладке, соединяющий

ванну с приямком вне печи. Выход из сифона перекрывается огнеупорной глиной, для выпуска штейна этот затвор пробивают.

6.7.1.2. Плавка обожженных концентратов

Шихта, приготовленная из концентрата и флюсов до обжига, хорошо перемешивается в обжиговой печи и выходит из нее горячей. Это тепло желательно использовать, но перевозка и загрузка горячего огарка затруднительна: от выделения газов он сильно пылит. Чтобы не терять тепло, обжиговые печи располагают над сводом отражательных печей. Если это невозможно, загружают шихту уже остывшей, пользуясь различными механизированными питателями и транспортерами.

По мере нагревания шихты на откосах начинаются реакции восстановления оксида меди, высших оксидов железа и реакции шлакования:



До начала плавления скорости этих реакций невелики, особенно требующих одновременного контакта нескольких веществ. Тем не менее измельчение и тщательное перемешивание составляющих шихты весьма полезно.

Средняя крупность концентрата 0,07 мм. Флюсы дробят до 4–6 мм. Шихту готовят разными способами, в том числе в дезинтеграторах. Иногда кварц и известняк добавляют в стусителители при обезвоживании концентрата, достигая этим хорошего перемешивания. Желательно пользоваться золотосодержащими флюсами, самостоятельное извлечение благородных металлов из которых не выгодно. Благородные металлы – золото и серебро – хорошо растворяются в жидких штейнах; растворимость их в шлаках ничтожно мала, поэтому в качестве флюсов отражательной плавки выгодно использовать золотосодержащие руды, концентраты от их обогащения и другие золотосодержащие материалы. Все эти материалы можно подавать вместе с концентратом в обжиговые печи.

Плавление начинается образованием наиболее легкоплавких сульфидных сплавов, преимущественно состоящих из Cu_2S и FeS . Собираясь в капли и скатываясь вниз, они растворяют в себе другие сульфиды и магнетит, образуя первичный штейн.

Плавление силикатов наступает позднее. Самые легкоплавкие из них становятся жидкими при температурах не ниже 1100 °С, и надо

учесть, что образование силикатов из оксидов требует значительного перегрева, часто на 100–300 град.

Скорость отражательной плавки и ее производительность мало зависят от кинетики химических реакций, а определяются в основном температурой печного пространства, теплопередачей от факела к откосам шихты и ее теплопроводностью. Существует мнение об улучшении теплопередачи при прямом действии факела на шихту. С этой целью иногда устанавливают на своде дополнительные горелки вдоль стен, направленные вниз.

Далее состав штейна и шлака изменяется в жидкой ванне, на границе раздела, где межфазное натяжение и конвекция в расплавах имеют, весьма большое значение.

Сульфидная сера в шихте окисляется преимущественно кислородом высших окислов; печные газы окисляют ее с меньшей скоростью, так как избыточного кислорода в них обычно мало. По общему мнению, при плавке обожженных концентратов десульфуризация достигает 20–25 % от серы в огарке.

Магнетит, не восстановленный на откосах, переходит в ванну, он тонет в шлаке и растворяется в штейне. Здесь энергично протекает реакция между FeS и Fe_3O_4 с выделением SO_2 , пузырьки которого флотируют мелкие капли штейна, перенося их в шлаковый слой, поэтому эти шлаки богаты медью. Если Fe_3O_4 больше, чем может растворить штейн, магнетит оседает на лещадь, образуя тугоплавкие настывы.

По мере приближения к равновесию между жидкими расплавами оксиды меди и железа переходят в шлак, а сульфиды – в штейн. Извлечение меди в штейн при отражательной плавки бывает от 93 до 94 %

6.7.1.3. Плавка сырых концентратов

Шихту, состоящую из концентратов и небольшого количества флюсов, тщательно перемешивают разными способами и загружают в печь. По мере нагревания на откосах выделяется сера сложных сульфидов, которая тут же сгорает и уносится газами в виде SO_2 . Диссоциация перед окислением здесь вероятнее, чем при обжиге из-за меньшего содержания кислорода в газах и трудности проникновения его в толщу откосов. Десульфуризация достигает 45–50 %. Реакции между сульфидами и оксидами возможны, но они не характерны: оксидов в шихте мало. Плавка требует сравнительно больших затрат топлива: в печь загружают холодную и часто влажную шихту. Последнее несколько уменьшает вынос пыли, но и снижает проплав.

В дымовых газах, сильно разбавленных подсасываемым воздухом, парциальное давление SO_2 значительно ниже необходимого для производства серной кислоты. Горячие запыленные газы приходится выбрасывать в атмосферу, создавая этим антисанитарные условия в прилегающем районе.

Главное достоинство плавки сырых концентратов – снижение потерь меди и золота. Крупнейшие заводы нашей страны, США, Чили и Африки работают на подсушенной сырой (необожженной) шихте.

Из одного и того же сырья, применяя предварительный обжиг, благодаря высокой десульфуризации, можно получить более богатый штейн и газы, пригодные для производства серной кислоты, а после плавки сырой шихты SO_2 не приносит пользы, и лишь загрязняет атмосферу.

6.7.1.4. Продукты плавки и технико-экономические показатели

Штейн выпускают по мере его накопления через сифон или шпур (летки) при неполадках в сифоне. Открывать летки труднее, для этого часто приходится прожигать пробки электрической дугой или кислородом. Штейн по желобу вытекает в ковш, который переносят мостовым краном в конверторное отделение цеха.

Шлак выпускают периодически через шлаковое окно, сбив плотнику из огнеупорной глины. Он стекает по желобу в ковш и направляется в отвал или на грануляцию: шлак разбивают струей воды на мелкие тотчас же затвердевающие капли – гранулы. Гранулированный шлак, если в нем нет ценных спутников меди, применяют в строительном деле и для закладки горных выработок. Иногда шлак отливают в виде блоков и используют в дорожном и городском строительстве, чаще же, к сожалению, просто выбрасывают, отвозя на отвал шлаковозными ковшами. Примерный состав шлаков отражательной плавки приведен ниже, %:

	I	II	III	IV
Cu.....	0,35.....	0,30.....	0,30.....	0,25;
SiO_2	45,0.....	37,4.....	32,0.....	35,0;
FeO	26,7.....	36,0.....	44,8.....	38,6;
CaO	14,2.....	4,2.....	6,0.....	6,0;
Al_2O_3	11,8.....	8,3.....	10,2.....	10,1;
MgO	—.....	2,0.....	0,4.....	—
ZnO	0,5.....	1,0.....	—.....	—
S.....	—.....	3,5.....	2,0.....	—
Остальное.....	8,3.....	7,3.....	4,7.....	10,5.

Выход шлака по массе приблизительно равен выходу штейна или превышает его; однако, не более чем в два раза. От количества шлака зависят потери уносимой меди, а также расходы на топливо и флюсы. Обогащение дутья кислородом, применяемое теперь на заводах, в пределах до 35 % O₂, помимо улучшения использования топлива, уменьшения количества газов и выноса пыли, позволяет снизить расход флюсов и выход шлака вследствие возможности повышения температуры его плавления. При этом, однако, необходимо учитывать больший износ кладки печей и расход огнеупорных материалов, особенно от сжигания мазута или угольной пыли.

Для сравнения некоторые показатели плавки обожженной и сырой шихты приведены в (табл. 10).

Таблица 10

Показатели плавки сырой и обожженной шихты

Показатели	Шихта	
	обожженная	сырая
Производительность печей, т/м. ²	5–8	2,5–5
Извлечение меди и благородных металлов в штейн, %	93–94	95–99
Расход топлива (условного), %	14–15	19–20
Содержание меди в шлаке, %	0,40–0,60	0,25–0,48

В мировой практике из сырой шихты, иногда предварительно подсушенной до 3–6 % остаточной влаги, выплавляют приблизительно в семь раз больше меди, чем из обожженной.

6.7.1.5. Плавка в электрических печах

Этот способ изучали в начале XX века в России, Франции и США, а внедрили в производство впервые в Норвегии (1928 г.). Из года в год производство электроэнергии в передовых странах мира увеличивается и она становится все дешевле. Вместе с тем запасы ископаемого топлива стремительно сокращаются, а широкое использование неисчерпаемых ресурсов атомной энергии вызывает нарастающую необходимость строительства атомных электростанций и широкого использования электроэнергии в производстве.

Химизм электроплавки сходен с описанным выше для отражательной плавки обожженной шихты, которая нагревается здесь теплотой электрического тока, протекающего через слой жидкого шлака, между

погруженными в него угольными электродами. Устройство печей для медной и никелевой плавки почти одинаково, пока эти печи чаще применяются для никелевой плавки, схема (рис 37).

Десульфуризация в почти герметичной электропечи возможна только за счет кислорода окислов шихты, которую, если много серы, предварительно обжигают.

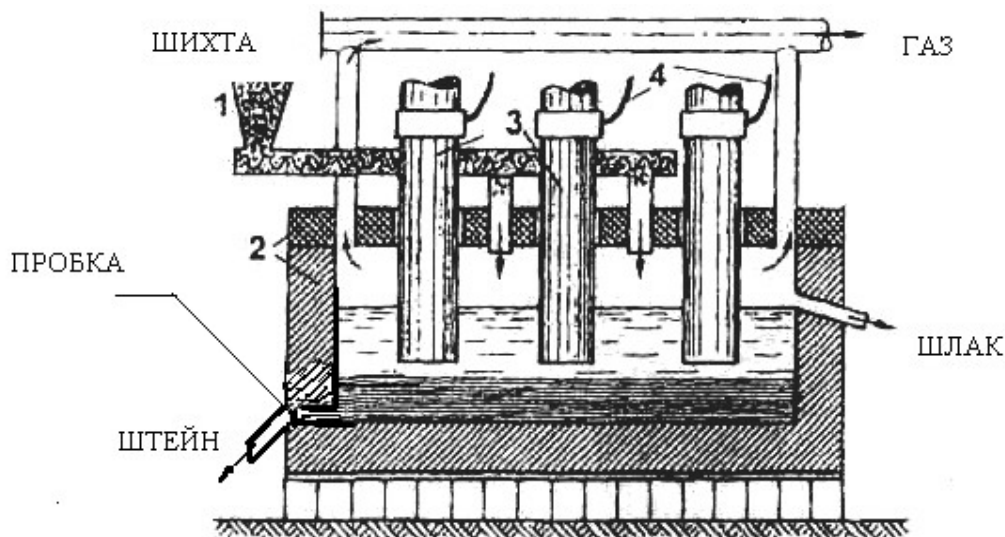


Рис. 37. Схема электрической печи для плавки штейна: 1 – загрузочные устройства; 2 – огнеупорная кладка; 3 – электроды; 4 – токоподводы.

Легкость достижения высоких температур позволяет работать на сравнительно тугоплавких шихтах и расходовать мало флюсов. Выход шлаков мал, а содержание в них меди из-за возможности перегрева 0,15–0,4 %, извлечение меди и благородных металлов в штейн электроплавки обычно выше 97 %. Герметичность печей и малое количество газов обеспечивают незначительный вынос пыли, легкое улавливание ценных возгонов и получение высоких концентраций SO_2 . Расход огнеупорных материалов на электропечь меньше, чем на отражательную печь, а кампания ее в 3–5 раз дольше.

Электрические печи, как правило, имеют прямоугольное сечение (шириной до 6 м и длиной до 25 м), от 3 до 6 электродов диаметром 1,2–1,5 м, расположенных в одну линию. Эти печи являются более совершенным агрегатом, чем отражательные и шахтные печи, так как в них не требуется расходовать тепло на нагрев газа. Эти печи работают с глубокой ванной: слой шлака составляет 1900 мм, а штейна – 600–800 мм. Удельный расход электроэнергии составляет 400–800 кВт·ч/т шихты.

При всех положительных качествах необходимым условием остается достаточно дешевая энергия, источники которой должны быть

расположены не далее 1000–1500 км от места использования. Удельный расход электроэнергии на тонну шихты в зависимости от ее плавкости и влажности составляет от 400 до 800 кВт·ч/т шихты.

Расход электроэнергии на одну тонну черновой меди в пределах 1500–2300 кВт·ч, он эквивалентен 185–200 кг условного топлива и, следовательно, в 7–8 раз ниже, чем при отражательной плавке.

6.7.1.6. Автогенные плавки

Однако наиболее перспективными способами переплавки пылевидных концентратов являются, являются автогенные плавки, при которых в максимальной степени используется теплотворная способность сульфидных минералов и сокращается до минимума расход углеродистого топлива. Благодаря высокой удельной поверхности мелких концентратов процессы нагрева, окисления и плавления завершаются за несколько секунд, в то время как продолжительность плавки в отражательных и шахтных печах достигает нескольких часов.

В зависимости от места окисления сульфидов газообразным кислородом автогенные процессы делятся на две группы:

- процессы окисления и плавления шихты в газовой фазе;
- процессы окисления и плавления шихты в объеме расплава.

К первой группе относятся циклонная, кислородно-факельная плавка, плавка во взвешенном состоянии, наиболее широко применяющаяся в металлургии меди.

1. Плавку во взвешенном состоянии ведут в печи, схема которой приведена (рис. 38).

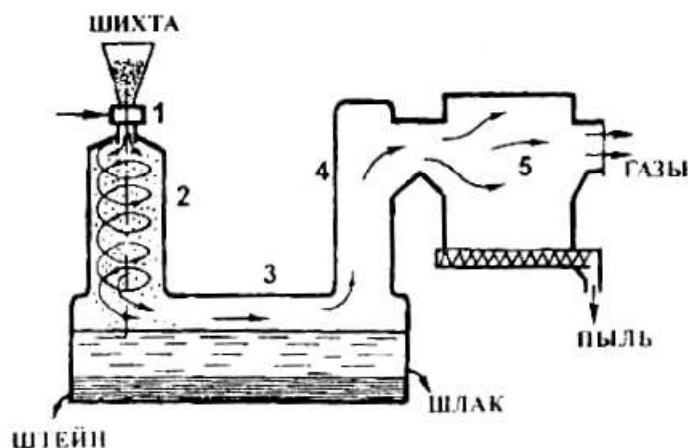


Рис. 38. – Схема печи для взвешенной плавки: 1 – кислородно-воздушная смесь; 2 – плавильная шахта; 3 – отстойная зона; 4 – антейк; 5 – котел-утилизатор

Сухую шихту через горелки вдувают в плавильную шахту подогретым воздухом, обогащенным кислородом. Образовавшиеся капли расплава стекают в плавильную шахту и в отстойной зоне завершаются процессы шлакообразования и штейнообразования и разделение продуктов плавки. Горячие газы, содержащие до 13 % серы, направляются в котел-утилизатор и далее в сернокислотное производство.

В штейнах содержится до 45–65 % меди, а в шлаках – не более 2,2 % меди, и поэтому их подвергают обработке с целью извлечения меди. Удельная производительность печи составляет 7–12 т/(м²·сут.), степень извлечения меди в штейн 95–97 %.

2. Плавка в печи Ванюкова относится к группе процессов, где окисление и плавка шихты происходит в объеме расплава (рис. 39).

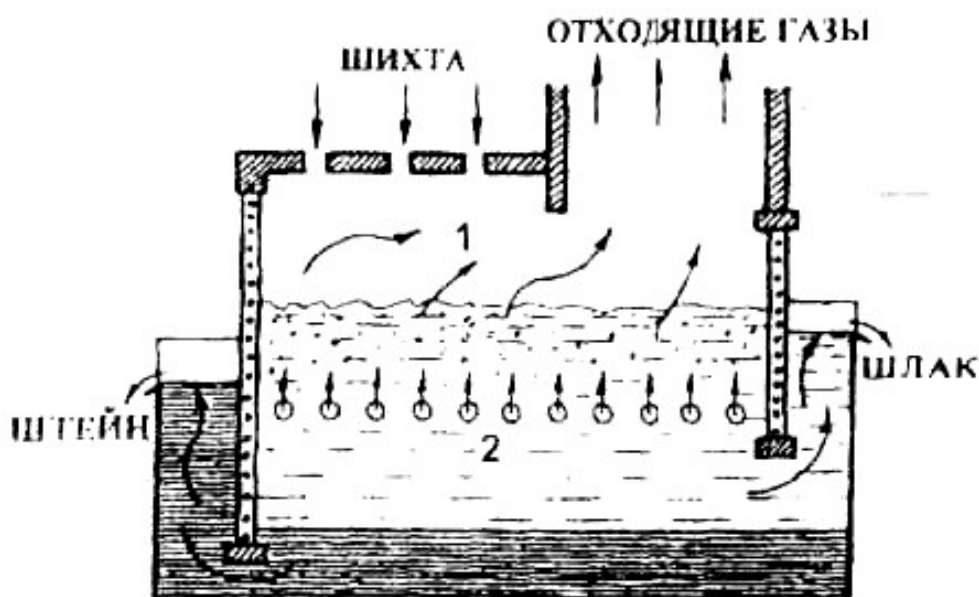


Рис. 39. – Схема печи Ванюкова: 1 – шахта; 2 – подфурменная зона

Агрегат представляет собой кессонированную шахту, через которую подлежащие плавке материалы попадают на поверхность расплава в ванне, выполненной из огнеупора. Дутьевые фурмы расположены на высоте 1,5–2 м над подом. В противоположенных торцах печи расположены шлаковый и штейновый сифоны. Общая высота печи составляет 6–6,5 м, ширина – 2 м, а длина печи – 10–30 м, и зависит от

ее производительности. Для процессов, протекающих в печи Ванюкова, характерны высокая удельная производительность в сутки 60–75 т/м², высокое содержание SO₂ в газах, небольшой пылевынос.

6.8. ВЫПЛАВКА ШТЕЙНА ИЗ РУД

Чтобы выплавить из медной руды, содержащей 1,5–2,5 % меди, достаточно богатый штейн, нужно перевести в шлак почти все железо, окислив связанную с ним серу, т. е. достигнуть весьма высокой десульфуризации. Предварительный обжиг руды невыгоден: ее пришлось бы для этого измельчать, поэтому серу выжигают во время плавки. Пригодные для этого шахтные печи имеют высоту, значительно превышающую их поперечное сечение, они занимают сравнительно с отражательными печами меньшую цеховую площадь.

6.8.1. УСТРОЙСТВО ПЕЧИ И ТЕХНОЛОГИЯ ШАХТНОЙ ПЛАВКИ

Печь для плавки медных руд (рис. 40) представляет собой высокую шахту, заполненную смесью кусковой руды, флюсов и кокса. В нижнюю часть ее через фурмы вдувают воздух, необходимый для горения топлива и окисления сульфидов. Стены сделаны из кессонов – плоских железных коробок, сваренных из листов котельного железа, охлаждаемых проточной водой. Огнеупором при этом служит слой проплавленного материала, настывающий на обращенной в печь поверхности кессонов – гарнисаж. Основание печи – прямоугольная чугунная плита, укрепленная на стальных колоннах или домкратах, установленных на фундаменте. Кессонированная часть имеет в вертикальном сечении форму трапеции, обращенной меньшим основанием вниз. Торцовые кессоны стоят попарно, вертикально. Сечение печи в плане прямоугольное, на уровне фурм ширина его 1,4 м, длина 4–15 м; высота печи до 7 м.

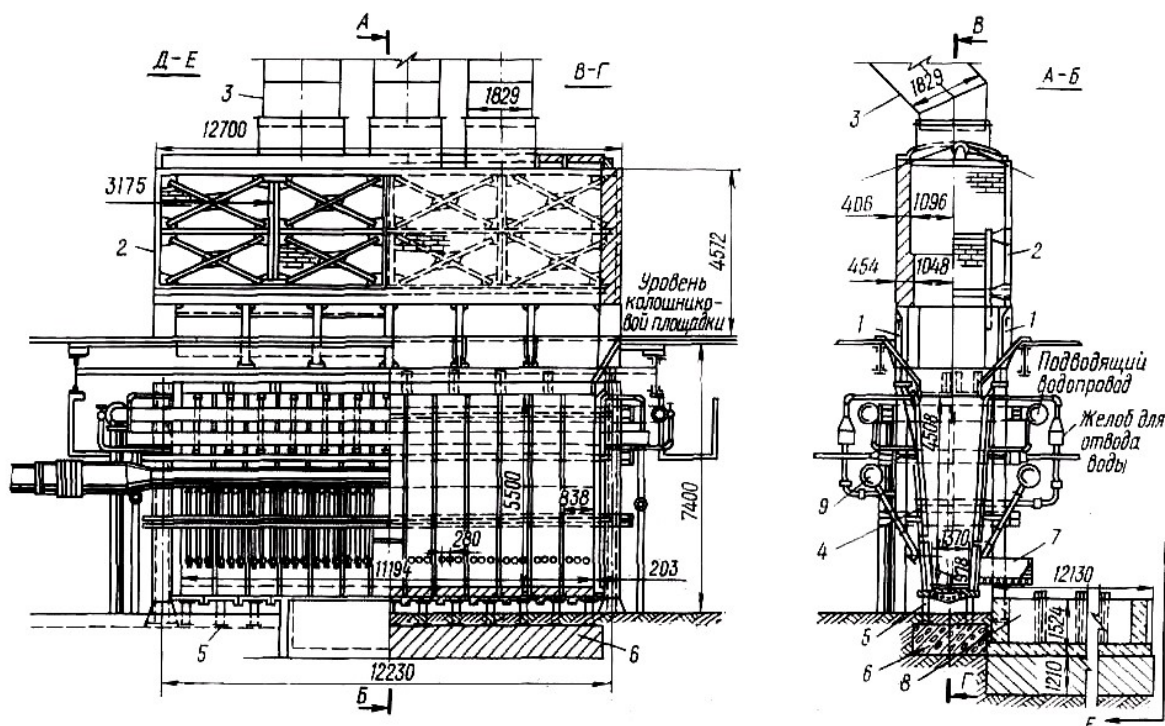


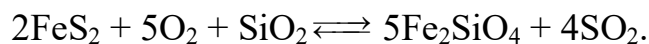
Рис.40. Шахтная печь для медной плавки: 1 – загрузочные окна; 2 – шатер; 3 – газоотводные трубы; 4 – кессоны; 5 – колонны; 6 – фундамент; 7 – выпускной желоб; 8 – передний горн; 9 – коллектор для подачи воздуха в фурмы

Фурмы для вдувания воздуха укреплены на кессонах и соединены с воздухопроводом, воздух иногда обогащают кислородом и подогревают.

Шихту, состоящую из руды и флюса, а также кокс загружают сверху до уровня несколько ниже верхнего края кессонов отдельными порциями – колошами. Высокий столб шихты должен быть хорошо проницаем для газов, поэтому все материалы загружают крупными кусками (от 20 до 100 мм в поперечнике).

В шахтной печи главный источник тепла – горение пирита, содержащегося в медной руде. Но его не всегда достаточно для плавки, поэтому приходится добавлять немного кокса.

В присутствии кварца пирит сгорает по реакции:



От сгорания 1 кг пирита выделяется 5754 кДж, что эквивалентно 0,20 кг кокса.

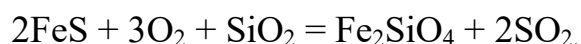
Надо оговориться, что пирит может до сгорания диссоциировать на FeS и S₂, а часть FeO – окислиться до Fe₃O₄ и Fe₂O₃; однако для при-

ближенной оценки теплотворности это можно опустить. Теоретически теплоты от сгорания пирита достаточно для плавления руды, если его больше 75% (по массе). Такие руды редки и дополнительным источником тепла служит кокс.

В фокусе горения в нижней части печи около фурм температура достигает 1400–1450 °С, тепло передается газами, движущимися вверх по шахте.

Плавление начинается в слоях шихты, где температура около 1000–1100 °С. Не сгоревшие сульфиды железа и меди начинают здесь вытапливаться из кусков руды, оставляя после себя пористый скелет из кварца, оксидов железа, кальция, магния и алюминия. Наиболее легкоплавкие сплавы SiO₂, CaO и FeO становятся жидкими при 1100 °С. Стекая вниз, они постепенно растворяют в себе другие оксиды пустой породы.

Пористая масса оксидов, образовавшаяся после вытапливания легкоплавких составляющих, играет существенную роль в плавке. На ее поверхности расплавленный поток сульфидов встречается с горячими кислородсодержащими газами. Здесь интенсивно протекает главная реакция плавки:



Расплавленная смесь сульфидов и силикатов стекает вниз и непрерывно сливается в передний горн овальной формы, длинная ось его перпендикулярна фасаду печи (рис. 40).

Горн выкладывают в кожухе из листового железа хромомагнезитовым кирпичом. За время пребывания здесь расплав расслаивается на штейн и шлак. Шлак стекает по желобу в конце горна, противоположном месту поступления. Штейн выпускают периодически через отверстия – летки в боковых стенках на уровне лещади.

Газы отходят через шатер из шамотного кирпича, укрепленный металлическим каркасом и перекрывающий печь над колошниковой площадкой. В боковых стенках его сделаны окна для загрузки, закрываемые шарнирно подвешенными дверцами. К своду шатра подходят железные газоотводные трубы, футерованные огнеупорным кирпичом, по ним газы поступают в пылевую камеру.

Шихта всегда содержит некоторое количество мелких частиц; кроме того, по мере плавления столб ее опускается, а куски при этом истираются и измельчаются. Поступающие снизу газы с большой скоростью пронизывают сыпь и уносят с собой мелкие ее частицы.

Вынос пыли достигает 5 % от массы шихты. Она частично оседает в газоходах и осадительной камере, а более мелкая улавливается электрофильтрами. По составу пыль близка к руде, ее перерабатывают в отражательных печах вместе с медными концентратами.

Извлечение меди в штейн при шахтной плавке 88–95 %. Такие сравнительно низкие цифры объясняются большим выходом шлака в 4–6 раз больше массы штейна. Суточный проплав шихты относят к 1 м² сечения печи в области фурм, он колеблется в пределах 30–100 т/м².

По расходу кокса (в % от массы шихты) различают пиритную 2–3 % и полупиритную >6 % плавки. Полупиритная плавка более производительна, чем пиритная, но кокс дорог и дефицитен. Если его добавляют в небольшом количестве (пиритная плавка), углерод сгорает в верхних частях сыпи и не доходит до области фурм. При большем расходе кокса на горение его затрачивается часть вдуваемого воздуха и десульфуризация снижается. Вместе с тем горение в области фурм создает более устойчивый тепловой режим и позволяет свободнее регулировать состав шлаков. При обогащении дутья кислородом и его подогреве с применением природного газа проплав шихты удается доводить до 150 т/м².

Загрузка шихты и уборка продуктов плавки теперь повсюду механизированы. Задача ближайших лет – полная автоматизация управления работой печей, в частности регулирование давления и расхода дутья по датчикам высоты сыпи, температуры и состава отходящих газов.

Содержание меди в штейнах колеблется в пределах 15–25 %; в отдельных случаях при богатых рудах оно достигает 45–50 %. Содержание меди в шлаках 0,12–0,50 %, обычно около 0,3 %. Шлаки шахтной плавки содержат 35–40 % SiO₂, 40–55 % FeO и 7–12 % CaO. Кампания печи длится от 4 месяцев до 1,5 лет, в среднем 10–12 месяцев.

Невозможность предварительного обогащения не позволяет использовать ценные составляющие комплексных руд – цинк, свинец, молибден и другие металлы, все они переходят в шлак и пыль. Отходящие газы сильно разбавлены подсасываемым воздухом, получать из них серную кислоту нельзя. Электрофильтры для улавливания тонкой пыли устанавливают не всегда, и она вместе с сернистым газом загрязняет окружающую среду. Кроме того, с возгонами теряются ценные примеси: селен, теллур, германий.

Наряду с этим для шахтной плавки требуется сравнительно мало топлива и огнеупоров, а производительность ее, отнесенная к единице цеховой площади, далеко опережает достигаемую в других печах.

6.8.2. МЕДНОСЕРНАЯ ПЛАВКА

Так называют один из способов шахтной плавки, позволяющий использовать часть серы и получить ее из руды в элементарном виде. Элементарная сера – ценный продукт для многих отраслей промышленности.

Печи для медносерной плавки несколько выше обычных шахтных печей 8–8,5 м и кессонированы только в нижней половине. Верхняя часть шахты выложена из шамотного кирпича в железном кожухе. Печь не имеет шатра, а перекрывается сводом с герметичным загрузочным устройством в центре его. Поверхность кессонов, обращенная в печь, футерована тонким слоем огнеупорного кирпича.

Расплаивание штейна и шлака происходит в нижней части печи (внутренний горн) (рис. 41) и заканчивается в наружном – переднем горне. Все это позволяет поддерживать нейтральную или слабовосстановительную газовую среду в шахте.

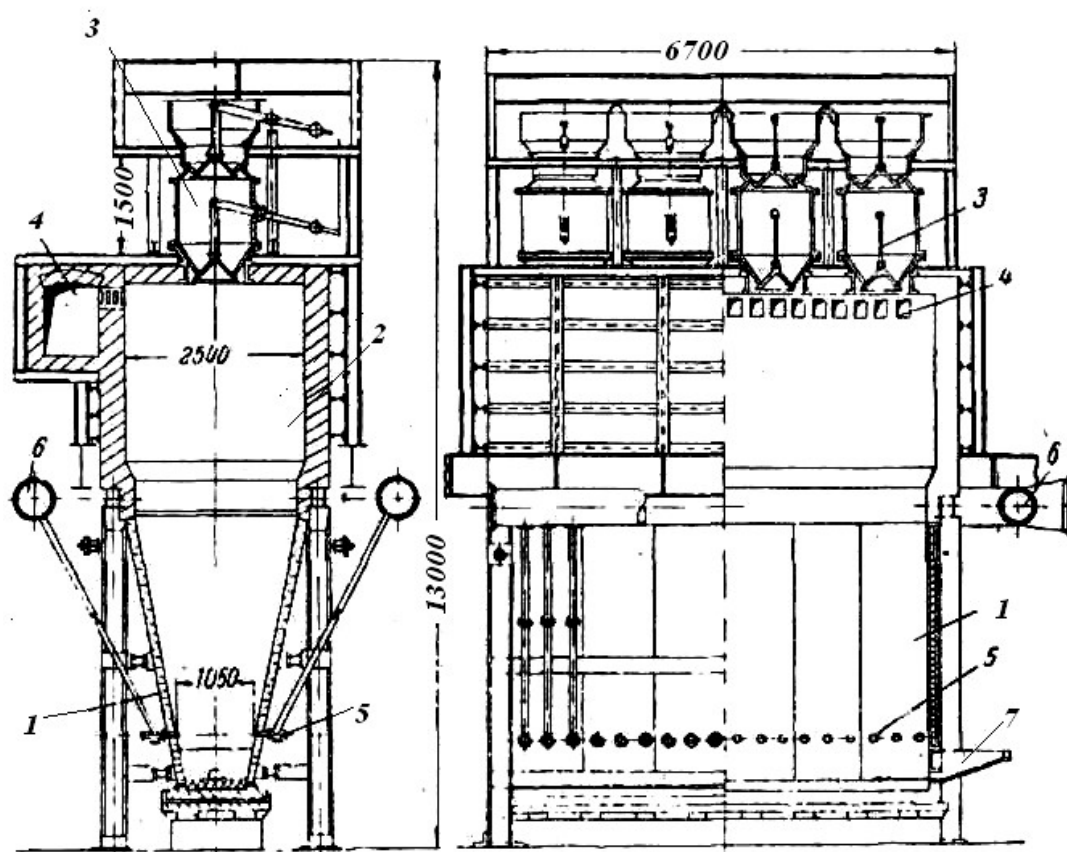
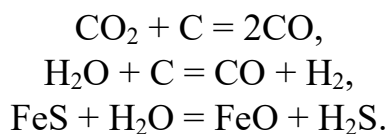


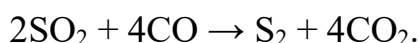
Рис. 41. Шахтная печь для медносерной плавки: 1 – кессоны; 2 – шахта; 3 – загрузочное устройство; 4 – газоход; 5 – фурмы; 6 – воздушный коллектор; 7 – спускной желоб

Процесс медносерной плавки характеризуется такими же химическими реакциями как в шахтной плавке.

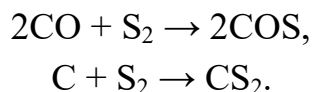
В области фурм углерод кокса сгорает до CO_2 , здесь же выгорает часть серы, внесенной в печь с сульфидами. Газы, содержащие SO_2 , CO_2 , избыток кислорода и азот, поднимаются, пронизывая сыпь; избыток кислорода постепенно расходуется на окисление сульфидов и горение углерода. Углекислота, взаимодействуя с углеродом, частично превращается в CO ; вода, внесенная дутьем и шихтой, либо разлагается углеродом, либо взаимодействует с сульфидами, образуя сероводород:



Таким образом, состав газа по мере движения его вверх изменяется: содержание CO_2 , O_2 и H_2O в нем уменьшается за счет образования оксида углерода, сернистого газа и сероводорода. Часть сернистого газа при движении его вверх по шахте восстанавливается до серы:



Дальнейшее взаимодействие паров серы с углеродом и оксидом углерода частично дает серооксид углерода и сероуглерод:

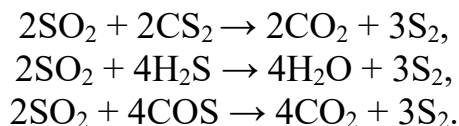


В верхних горизонтах сыпи в газы переходят также пары серы, полученные в результате диссоциации пирита и других высших сульфидов.

Колошниковые газы имеют примерно следующий состав, г/м³: 290 S_2 ; 28 SO_2 ; 20 H_2S ; 19 ($\text{COS} + \text{CS}_2$).

Газы должны выходить из печи при сравнительно высокой температуре (430–450 °С), чтобы их можно было очистить от пыли до начала конденсации паров серы. Газы отводят в газосборник, обеспечивающий перемешивание и постоянство состава. В газосборнике и газоходах осажается основная масса наиболее крупной пыли, окончательная же очистка газов от пыли происходит в электрофильтрах.

Очищенный газ подается в контактные камеры, заполненные пористой массой катализатора, состоящего из глиноземного цемента и гидроокиси алюминия. В присутствии катализатора при температуре около 450 °С между составляющими газовой смеси протекают реакции с образованием паров элементарной серы:



Далее газы направляют под водотрубные котлы. Сера конденсируется на трубках и стекает в сборник; тепло, выделяющееся при ее конденсации, используется для получения пара низкого давления.

При конденсации газы охлаждаются примерно до 120 °С. Для улавливания тонких взвешенных в газе капель серы применяют оросительные башни, в которые газ подается снизу навстречу стекающей по насадке расплавленной сере.

В контактной камере и в оросительных башнях удастся извлечь только часть серы, поэтому газ, охлажденный до 120 °С, вновь подогревают до 450 °С и направляют во вторую аналогичную цепь аппаратов. После этого газы дожигают и получают из них серную кислоту.

Штейны медносерной плавки содержат всего 5–10 % Cu. Для облегчения дальнейшей переработки эти штейны обогащают медью, подвергая их сократительной плавке в обычной шахтной печи. Сократительная плавка подобна рудной полупиритной плавке: железо из штейна окисляется и переходит в шлак, а содержание меди в штейне за счет этого повышается до 25–40 %.

В сравнении с обычной шахтной плавкой медносерная плавка менее производительна и требует большего расхода кокса. Проплав здесь не превышает 35–40 т/м² сечения в области фурм, а расход кокса достигает 10–12 % от массы шихты. Худшие показатели выплавки штейна окупаются за счет получающейся элементарной серы, извлечение которой из газов достигает 88,5 %.

6.9. ВЫПЛАВКА МЕДИ ИЗ ШТЕЙНОВ

Независимо от способа, которым выплавлен штейн из руды или концентрата, дальнейшая переработка его одинакова в медеплавильном конвертере. Разные штейны отличаются друг от друга только содержанием меди и железа, примеры состава штейнов приведены (табл. 11).

Таблица 11

Состава штейнов, выплавленных из руд и концентратов

Способ плавки	Содержание в штейне, %						
	Cu	Fe	S	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Zn
Шахтная	16	49	24	2	–	1	1
Отражательная	25	36,9	24,5	1	1	1	3,9
Электроплавка	30	38	23,9	1,5	0,6	1,8	2,6

6.9.1. УСТРОЙСТВО КОНВЕРТЕРА

Современный медеплавильный конвертер (рис. 42) имеет форму горизонтально установленного цилиндра, по образующей которого расположены фурмы.

Бочка конвертера (кожух) футерована изнутри магнезитовым кирпичом. На бочке установлены два гладких – опорных обода и один зубчатый – ведущий обод. Каждый гладкий обод опирается на две пары роликов, укрепленных на качающихся опорах, зубчатый обод находится в зацеплении с ведущей шестерней – редуктором электромотора, с помощью которого конвертер может поворачиваться в обе стороны на 180 град.

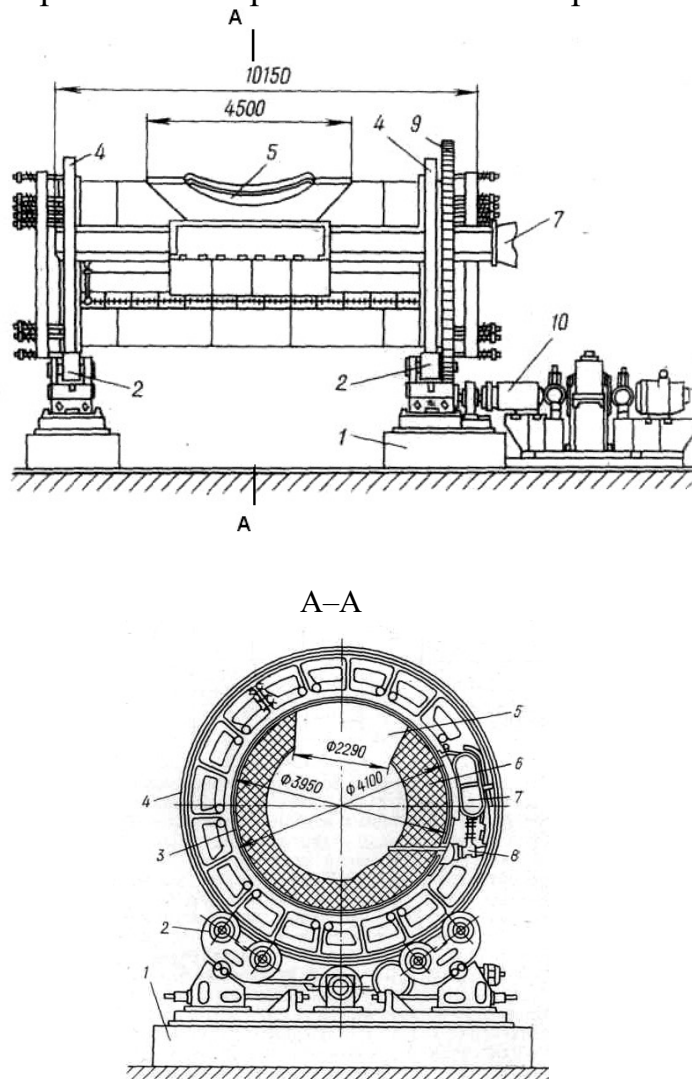


Рис. 42. Конвертер для продувки штейнов: 1 – фундамент; 2 – опорные ролики; 3 – бочка; 4 – опорный обод; 5 – горловина; 6 – футеровка; 7 – воздушный коллектор; 8 – фурма; 9 – зубчатый обод; 10 – привод для вращения бочки

В середине бочки имеется отверстие для заливки расплавленного штейна, слива продуктов плавки и удаления газов – горловина. В рабочем положении горловина направлена вверх и помещается под железным коробом – напыльником, соединенным с отводящими газоходами. Края напыльника имеют вырез по форме наружной поверхности конвертера и плотно примыкают к корпусу, предупреждая лишнее разбавление газов воздухом, подсасываемым из атмосферы. Иногда напыльники для лучшего уплотнения имеют подъемную переднюю стенку и водяное охлаждение.

По одной из образующих бочки установлены фурмы, соединенные с общим коллектором для сжатого воздуха 1–1,2 ат. Фурма имеет шаровой клапан, стальной шарик который в рабочем положении перекрывает выход воздуха наружу, а при прочистки отходит в верхнее гнездо.

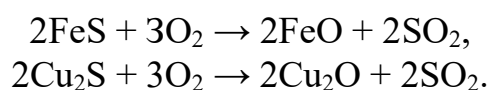
Из горловины через напыльник газы поступают в сборный газоход, из него – в пылевую камеру, потом в электрофильтр, а затем по трубопроводам на производство серной кислоты.

Конвертеры работают периодически, выплавляя за одну операцию до 100 т меди. Наружный диаметр конвертера 2,3–4 м, длина его 4,3–10 м.

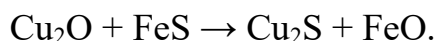
6.9.2. РАБОТА КОНВЕРТЕРА

Продувка штейна в конвертере состоит из двух периодов. В первом из них происходит окисление сульфида железа и ошлакование оксида(II) железа добавляемым в конвертер кварцем, при этом получают белый штейн и шлак. Шлак сливают через горловину, наклоняя конвертер.

Воздух, вдуваемый через фурмы в расплавленный штейн, энергично перемешивает ванну. На поверхности воздушных пузырьков протекают реакции окисления сульфидов:

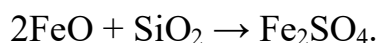


Оксид (I) меди путем обменного взаимодействия с FeS вновь превращается в сульфид:

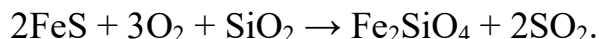


По этой причине в первом периоде окисляется только сернистое железо, а медь остается в виде сульфида.

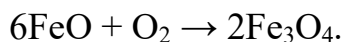
Оксид (II) железа шлакуется добавляемым в конвертер кварцем:



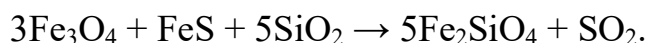
Окисление сульфида железа в присутствии кварца можно выразить суммарной реакцией, служащей в конвертере основным источником тепла:



При недостатке кварца закись железа окисляется до магнетита:



Магнетит может восстанавливаться сернистым железом штейна в присутствии кварца по реакции:



Равномерная подача в конвертер измельченного кварца крупностью 6–12 мм и достаточно высокая температура способствуют восстановлению Fe_3O_4 , получению менее вязких шлаков и снижению механических потерь меди. Ферриты, не восстановленные за время продувки, переходят в шлак главным образом в виде взвешенных твердых частиц, увеличивая вязкость шлака.

Перед заливкой штейна конвертер поворачивают так, чтобы фурмы оказались выше слоя расплава.

Температура заливаемого штейна около 1200 °С. При продувке она быстро повышается вследствие интенсивного окисления сульфидов. Нормальная температура первого периода должна быть в пределах 1250 – 1350° С.

Регулирование температуры необходимо для предохранения футеровки от преждевременного износа и получения достаточно жидкоподвижных шлаков. Для ее повышения увеличивают подачу воздуха и добавляют жидкий штейн, для понижения загружают холодные присадки, например, корки с ковшей, твердый штейн. Загрузку кварца начинают с начала продувки.

Во избежание значительного разбрызгивания, расплавленная масса не должна занимать больше $\frac{1}{3}$ объема конвертера. После продувки и слива шлака в конвертер заливают новую порцию исходного штейна. Набор штейна продолжают до накопления богатого расплава в количестве, необходимом для перехода ко второму периоду плавки.

Конвертерные шлаки суммарно содержат 75–90 % оксидов железа и кремнезема; остальные компоненты переходят в шлаки преимущественно из флюса, средний состав конвертерных шлаков: 17–30 % SiO_2 ; 60–70 % FeO ; 3 % Al_2O_3 ; 1,5–2,5 % Cu .

Кислые шлаки характеризуются меньшими потерями меди из-за меньшего содержания в них магнетита.

Выход конверторных шлаков по массе в 2–3 раза больше выхода меди, и около 5 % ее шлаки уносят в виде раствора и включений штейна.

Отдельная переработка шлака возможна несколькими способами, в том числе флотационным обогащением измельченного затвердевшего шлака, промывкой расплава его в электропечах бедными штейнами или цементацией меди из жидкого шлака железом, либо чугуном, и другими путями.

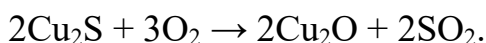
Лучше других изучена и пока чаще применяется флотация, перед которой шлак медленно охлаждают, дробят и измельчают до 0,07 мм.

Флотируют с добавлением по 300 г/т ксантогената и вспенивателя. Содержание меди в концентрате 10–30 %, в хвостах 0,2–0,5 %. Основные затраты связаны с необходимостью тонкого измельчения.

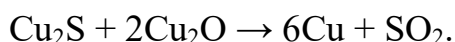
Отдельная переработка конверторных шлаков – важная задача, удачное решение которой позволит не только увеличить извлечение меди, но и повысить производительность плавильных печей на 15–17 %, снизив при этом расход топлива или энергии на 7–13 %.

Продолжительность первого периода зависит от содержания меди в штейне и может колебаться от 6 до 24 ч.

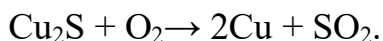
Второй период начинается после окисления железа и слива шлака. Воздух, продуваемый через белый штейн, окисляет сульфид меди по реакции:



Образующийся оксид (I) меди в расплаве реагирует с еще не окисленным сульфидом:



Суммарно химизм второго периода можно описать следующим уравнением:



По окончании плавки черновую медь сливают в ковши, которые отвозят краном к ленточной разливочной машине, где разливают в изложницы. На некоторых заводах жидкую черновую медь подают сразу в рафинировочные печи.

Извлечение меди и благородных металлов из штейна в черновую медь (после переработки конвертерных шлаков) достигает 98,5–99 %; оно тем выше, чем богаче медью штейн.

Черновая медь содержит около 1 % примесей (железо, сера, кислород, цинк, никель, мышьяк, сурьма и другие металлы).

В конвертерных газах первого периода содержится 12–15 % SO_2 и менее 1 % избыточного кислорода, содержание SO_2 в газах второго периода достигает 15–17 %. Конвертерные газы вполне пригодны для получения серной кислоты или серы, однако они еще не везде используются для этой цели из-за периодичности работы конвертеров.

Пыль, выносимая конвертерными газами, состоит из затвердевших капель штейна и меди, частиц флюса и летучих оксидов примесей. С пылью выносятся до 5 % Cu (от всей переработанной) и благородных металлов. Основное количество этих ценных составляющих находится в грубой фракции пыли, легко улавливаемой в простых осадительных камерах или циклонах. Пыль возвращают в конвертер или в шихту отражательной плавки. Тонкая пыль может быть осаждена в электрофильтрах, устанавливаемых после осадительной камеры; в ней концентрируются оксиды свинца, цинка и редких металлов. Ее перерабатывают отдельно.

Во время работы конвертера необходимо периодически прочищать фурмы. До последнего времени эту тяжелую работу делали вручную ломиком и кувалдой. Теперь на заводах введена механизированная фурмовка.

Автоматическое регулирование работы конвертеров (давления дутья и давления в напыльнике) — также внедрена на многих заводах нашей страны. Это регулирование позволяет получать более богатые SO_2 отходящие газы. Автоматическое поворачивание конвертера при снижении давления дутья предупреждает также случайные заливы фурм штейном.

Другой путь усовершенствования конвертерного передела — обогащение дутья кислородом. Оно позволяет сократить продолжительность продувки и уменьшить выход газов, т. е. повысить производительность и содержание SO_2 в конвертерных газах. Обогащение дутья кислородом увеличивает, кроме того, приход тепла вследствие меньших потерь его с газами. За счет этого в первом периоде появилась возможность загружать больше кварца, и получают более кислые шлаки. По той же причине, работая на обогащенном дутье, в конвертере удается получать медь непосредственно из концентратов, минуя выплавку штейна и связанные с этим затраты. Для этого в конвертер, предварительно разогре-

тый продувкой штейна, следует загружать вместе с кварцем гранулированный медный концентрат, получая из него сначала белый штейн, а затем медь. Понятно, что количество перерабатываемых так концентратов ограничено дополнительным приходом тепла от обогащения дутья кислородом.

6.9.3. ВЫПЛАВКА ЧЕРНОВОЙ МЕДИ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

Вторичное сырье – промышленные и бытовые отходы, трудно поддающиеся сортировке или значительно отличные по составу от стандартных сплавов меди, перерабатывают на медь, попутно извлекая другие ценные составляющие. Черновую медь, получаемую из такого сырья, называют вторичной.

Отходы сортируют по крупности, а мелкую фракцию спекают на спекательных машинах. В плавку поступает материал крупностью 100 – 400 мм.

Плавку на вторичную черновую медь проводят в небольших шахтных печах; топливом служит кокс, расход его 12–17 % от массы шихты; в качестве флюсов применяют кварц и известняк.

Оксиды меди восстанавливаются легко, поэтому при плавке необходима лишь слабовосстановительная атмосфера.

Оксиды цинка восстанавливаются в нижних горизонтах сыпи. Цинк и свинец частично испаряются и уносятся газами. Значительное количество этих металлов переходит в шлаки и черновую медь. Выход пыли составляет 3–4 % от массы шихты.

Основная масса примесей из вторичной черновой меди удаляется при продувке ее в конвертере. Необходимая для этого температура создается не только за счет экзотермических реакций окисления примесей, но и в результате сгорания добавляемого в конвертер кокса, расход которого около 5 кг/т меди.

Цинк, свинец и олово, окисляемые при продувке, переходят в шлаки и пыль; выход последней 6–7 % от массы меди. Пыль перерабатывают отдельно.

Конвертерные шлаки охлаждают, дробят на куски и подают в шихту шахтной плавки. Содержание цинка в конвертерных шлаках достигает 18 – 20 %.

6.10. РАФИНИРОВАНИЕ МЕДИ

Черновая медь, выплавляемая из первичного и вторичного сырья, содержит 99,2–97,5 % основного металла и до 2,5 % примесей, главные из которых железо, сера, никель, висмут, сурьма, золото, серебро, селен, теллур и растворенные газы. Многие примеси, в том числе и газы,

значительно понижают механические свойства меди, особенно ее пластичность. Все примеси, исключая благородные металлы, ухудшают электропроводность меди. В черновой меди бывает до 400 г/т Au и до 3000 г/т Ag. Благородные металлы представляют значительную ценность и должны быть выделены при рафинировании.

Сорта товарной меди в нашей стране характеризуются двенадцатью марками согласно ГОСТ 859–2001.

Известны два способа рафинирования меди – огневой и электролитический.

Первым из них можно получить металл с содержанием меди 99,7 %; золото и серебро огневым рафинированием не удаляются. Электролизом получают медь более высокой чистоты и извлекают из нее благородные металлы. Электролитическое рафинирование сложнее и дороже огневого, однако дополнительные затраты в значительной степени окупаются за счет попутно извлекаемых благородных металлов.

В настоящее время при высоких требованиях к чистоте меди почти всю ее рафинируют электролизом. Качество рафинированной меди повышается, а затраты на переработку становятся меньше, если основную массу примесей предварительно удалить огневым способом. Поэтому электролитическому рафинированию меди обычно предшествует огневое рафинирование.

6.10.1. ОГНЕВОЕ РАФИНИРОВАНИЕ

Медь рафинируют огневым способом в отражательных печах (рис. 43).

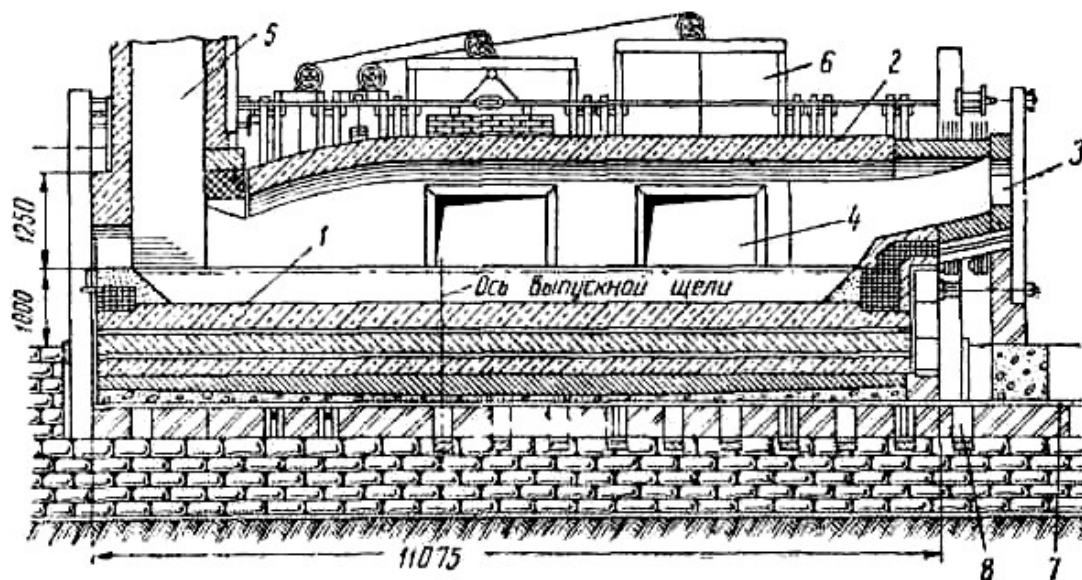


Рис. 43. Печь для огневого рафинирования меди: 1 – лещадь; 2 – свод; 3 – форсуночные окна; 4 – рабочие окна; 5 – газоход; 6 – дверцы рабочих окон; 7 – чугунные плиты; 8 – каналы в кладке

Ванна печи глубиной 900 мм вмещает до 400 т жидкой меди; длина 12–15 м, ширина около 5 м.

Рафинировочные печи отапливаются мазутом, или природным газом. Необходимое требование к указанному топливу – малое содержание в нем серы, так как SO_2 из печных газов загрязняет медь серой.

Ванну печи выкладывают из динасового кирпича или периклазо-шпинелидного кирпича. Стены и подвесной или распорно-подвесной свод набирают из периклазового или периклазохромитового кирпича. В стенах, облицованных снаружи чугунными плитами, выполняют рабочие окна с поднимающимися заслонками.

Отопление современных больших печей автоматизировано: топливо и воздух подают в заданном соотношении; медь загружают механической лопатой, установленной на тележке мостового крана (рис. 44). Лопата захватывает до 3,5 т штыковой меди; жидкую медь заливают ковшами с помощью крана или миксер-вагона, вмещающего до 70 т металла.

Рафинирование слагается из следующих последовательных стадий: расплавление, окисление примесей и сьем шлака, удаление растворенных газов, раскисление меди и разливка. Общая продолжительность его при работе на твердой меди 12–24 ч.

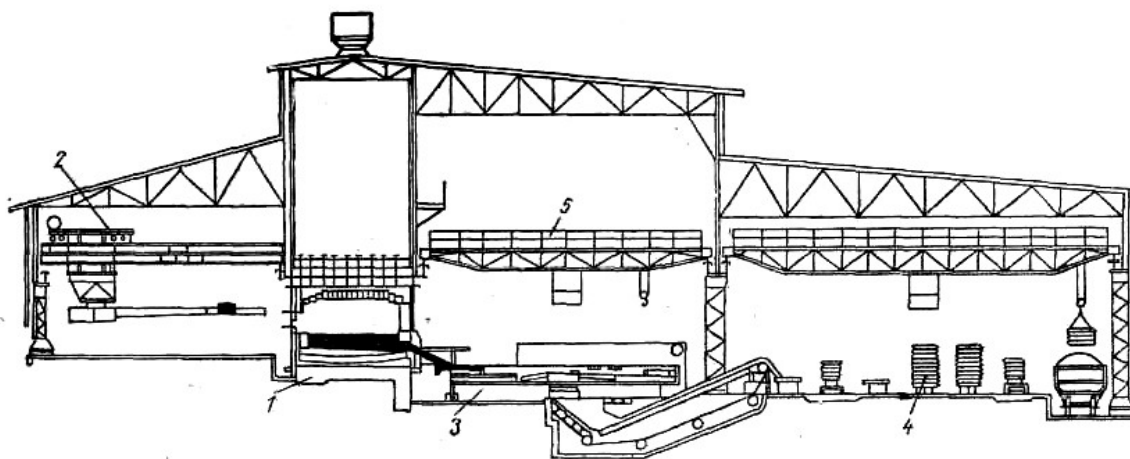
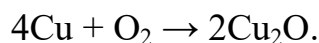


Рис. 44. Цех огневого рафинирования меди: 1 – печь для огневого рафинирования; 2 – мостовой кран с лопатой для загрузки меди; 3 – разливочная машина; 4 – анод; 5 – мостовые краны

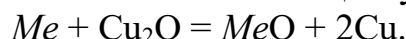
Примеси окисляют воздухом, который вдувают через футерованные железные трубы диаметром 20–40 мм, погруженные в расплавленную медь. Окисление протекает на поверхности воздушных пузырей,

всплывающих в жидком металле. Окисляются медь и все примеси, кроме благородных металлов. Скорость окисления пропорциональна концентрации металлов в ванне, поэтому с наибольшей скоростью окисляется медь по реакции:



Оксид меди (I) растворим в расплавленной меди и быстро распространяется по всему объему ванны.

Окисление примесей можно описать общим уравнением:

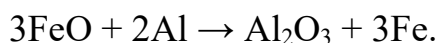


На рис. 4 видно, что примеси Al, Si, Mn, Zn, Sn, Fe, Ni, As, Sb, Pb имеют большее сродство к кислороду, чем медь, поэтому все они окисляются оксидом меди (I).

Оксиды примесей нерастворимы в меди, они всплывают на поверхность ванны, образуя с кремнеземом футеровки печи шлак, удаление которого способствует рафинированию: равновесие реакций окисления при этом сдвигается вправо.

Сурьма и мышьяк полнее удаляются из меди в основных печах с ванной из периклазового кирпича, позволяющих добавлять при рафинировании соду, связывающую кислотные окислы Sb_2O_5 и Al_2O_3 в прочные антимонаты и арсенаты натрия.

Очередность выгорания примесей зависит от их сродства к кислороду и содержания в меди. Менее прочные оксиды отдают кислород более прочным, например,

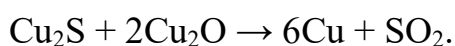


Приблизительно можно считать, что очередность окисления примесей должна соответствовать убыванию сродства их к кислороду, т. е. следующему ряду: Al, Si, Mn, Zn, Sn, Fe, Ni, As, Sb, Pb, Bi.

В действительности все примеси выгорают одновременно, но с разными скоростями, зависящими не только от величины нормального сродства к кислороду, но и от соотношения концентраций, способности ошлаковаться, летучести, скоростей протекания реакций окисления и ряда других причин.

Благородные металлы, имеющие меньшее сродство к кислороду, чем медь, при огневом рафинировании не удаляются. Висмут удаляется в весьма малой степени.

Сера присутствует в меди в виде растворенной Cu_2S , она окисляется по схеме:



Сродство к кислороду у селена и теллура меньше, чем у серы, поэтому при окислительном рафинировании эти элементы остаются в меди в виде Cu_2Se , Cu_2Te и других соединений.

Прием удаления растворенных в меди газов называют дразнением на плотность. В ванну металла, очищенную от шлака, погружают сырое дерево (жерди или бревна); бурно выделяющиеся при этом пары воды и газообразные углеводороды перемешивают медь, способствуя удалению SO_2 и других газов.

Затем для получения пластичной меди необходимо раскисление, так как содержание растворенной Cu_2O после окисления может достигать 12 %. Раскислителями служат продукты сухой перегонки дерева – углеводороды, например,



Для этого ванну покрывают слоем угля, а жерди или бревна погружают в нее на более долгое время. На поверхность ванны всплывают газовые пузыри, медь хорошо перемешивается, и восстановление Cu_2O до остаточного содержания 0,3–0,5 % достигается легко. Раскисление меди на заводах называют дразнением на ковкость. Его можно ускорить вдуванием в медь мазута или природного газа.

В настоящее время древесина полностью заменяется паромазутной смесью или природным газом.

Продолжительность рафинирования зависит от масштабов производства и его механизации. При полной или частичной загрузке в печь расплавленной меди производительность значительно повышается. Плавление занимает около 30 % от общей продолжительности передела и требует дополнительного расхода топлива.

Рафинировочные шлаки перед раскислением меди тщательно удаляют. Если не удалить шлак, то накопленные в нем примеси будут восстанавливаться из оксидов и снова переходить в медь.

Шлаки содержат 15–40 % SiO_2 , 5–10 % Fe в виде силикатов и ферритов, а также оксиды цинка, никеля и других примесей. Меди в этих шлаках содержится 35–45 %. Около $\frac{4}{5}$ ее связано в Cu_2O , а остальная находится в виде неотстоявшихся капель металла. Выход шлаков около 2–3 % от массы меди.

Готовую медь выпускают через вертикальную щель в стенке печи; для этого постепенно сбивают перекрывающую щель плотнику из огнеупорной глины. Медь отливают в аноды, предназначенные для электролитического рафинирования. Применяемая для этого карусельная раз-

ливочная машина представляет собой горизонтальный круг, на котором установлены изложницы для анодов. Круг медленно вращается; чугунные или медные изложницы заполняются медью из ковша, установленного на козлах. Наклоняясь, ковш заполняет сначала одну изложницу, после чего карусель автоматически поворачивается, подставляя под носок ковша следующую и т. д. За время движения по кругу медь затвердевает и охлаждается водой из брызгал. Готовые аноды погружают для полного охлаждения в бассейн с водой, а затем отвозят на склад.

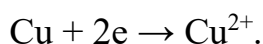
Шлаки подвергают восстановительной плавке в небольших шахтных печах на черновую медь и отвальный шлак, а также перерабатывают в конвертерах при продувке штейнов.

Расход условного топлива на рафинирование меди составляет 10–11 % от ее массы.

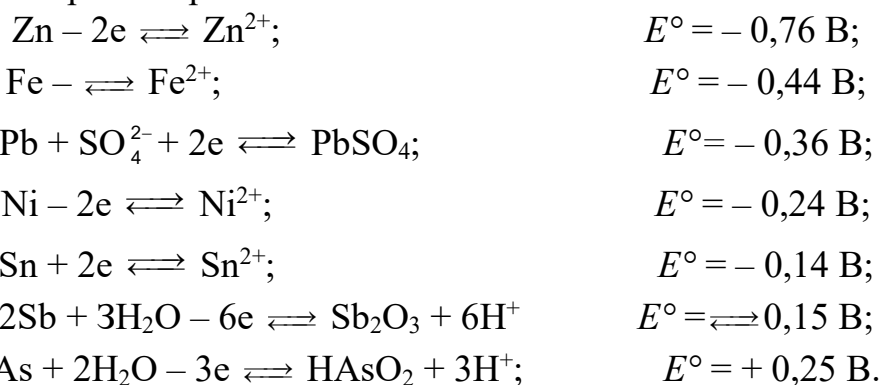
6.11. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ

Медные аноды помещают в ванну с раствором сернокислой меди и серной кислоты. Параллельно анодам подвешивают тонкие листы из чистой меди — катодные основы. Аноды соединяют с положительным, а катодные основы — с отрицательным полюсом источника постоянного электрического тока.

Анодная медь растворяется по реакции:



В результате этого потенциал анода приобретает величину, близкую к (+0,34 В), при которой возможны следующие электрохимические реакции растворения примесей:



Золото и серебро не растворяются на аноде, так как



Нерастворившиеся частицы благородных металлов выпадают в осадок, образуя на дне ванны шлам, в который переходят также примеси серы, селена, теллура, присутствующие в меди в виде Cu_2S , Cu_2Se , Cu_2Te и других нерастворимых соединений. Сурьма и мышьяк в результате гидролиза и окисления кислородом воздуха образуют трудно-растворимые соединения, часть которых выпадает в шлам, а часть остается в электролите в виде взвеси – плавучий шлам.

Из электролита ионы меди восстанавливаются на катоде по реакции:



Возникающие при этом нейтральные атомы образуют кристаллы меди, прочно пристающие к катодной основе. Из данных о потенциалах образования ионов примесей следует, что они не могут осаждаться на катоде вместе с медью. Примеси цинка, железа, висмута, мышьяка, никеля, сурьмы и олова более электроотрицательны, они остаются и накапливаются в электролите.

Загрязнение катодного осадка примесями происходит главным образом в результате захвата электролита и плавучего шлама. Для предупреждения этого часть электролита периодически удаляют из ванн и очищают (регенерируют), а затем снова возвращают в ванны. Иногда выведенный электролит перерабатывают отдельно, а в ванны заливают разбавленную серную кислоту.

Затраты на электроэнергию составляют значительную долю себестоимости электролитического рафинирования. Они выражаются произведением количества тока и напряжения на ванне, отнесенным к одной тонне меди:

$$W = I t V_{\text{кВм}} \cdot \text{ч/т.}$$

Количество тока, необходимое для получения одной тонны катодной меди, легко вычислить по закону Фарадея. Если на выделение из раствора одного грамм-эквивалента меди, т. е. $\frac{63,54}{2} = 31,77 \text{ г}$, требуется $26,8 \text{ А}\cdot\text{ч}$, то на тонну будет израсходовано:

$$(I t)_T = \frac{1 \cdot 10^6 \cdot 26,8}{31,77} = 0,84 \cdot 10^6 \text{ А}\cdot\text{ч},$$

где I – сила тока, А;

t – время, ч;

$(I t)_T$ – теоретическое количество тока, А·ч. В действительности, не весь ток используется на выделение меди, часть его теряется в результате коротких замыканий между электродами, побочных цепей и разря-

да ионов примесей. Коэффициент полезного использования тока – выход по току равен отношению теоретически необходимого количества тока к фактическим его затратам:

$$K_T = \frac{(It)_T}{(It)_{\text{ПР}}}.$$

Таким образом, фактические затраты тока на тонну катодной меди составят:

$$(It)_{\text{ПР}} = \frac{0,84 \cdot 10^6}{K_T} \text{А} \cdot \text{ч}/\text{т}.$$

Для определения расхода энергии количество тока следует умножить на напряжение ванны:

$$W = (It)_{\text{ПР}} V = 0,84 \cdot 10^3 \frac{V}{K_T} \text{кВт} \cdot \text{ч}/\text{т}.$$

Полученный результат убеждает нас в том, что основные условия экономичного проведения электролиза – высокий выход по току и малое падение напряжения на ванне.

Напряжение на ванне – это главным образом работа переноса ионов Cu^{2+} через электролит от анода до катода. Она равна произведению силы тока в амперах на сопротивление слоя электролита в Омах:

$$V = IR.$$

Величина R включает в себя также сопротивление самих электродов и мест контакта их с внешней цепью.

Удельное сопротивление растворов сернокислой меди несколько возрастает с увеличением концентрации CuSO_4 , но резко снижается при подкислении их серной кислотой и повышении температуры.

Стремясь к снижению напряжения на ванне, электролиз ведут в подкисленном электролите, нагретом до 60–65 °С; обычно он содержит 30–50 г/л Cu и 110–200 г/л H_2SO_4 .

Расстояние между электродами должно быть минимальным, однако исключая их замыкание. Кроме того, необходима свободная циркуляция электролита для выравнивания его состава. Обычное расстояние между анодом и катодом от 20 до 50 мм.

Другая составляющая напряжения на ванне – разность потенциалов, необходимая для образования ионов меди на аноде и разряда их на катоде (э.д.с. поляризации). Поляризация возникает потому, что концентрации ионов меди в слоях электролита, прилегающих к аноду и катоду, различны и отличаются от средней концентрации в объеме ванны: на аноде концентрация Cu^{2+} выше, а на катоде ниже. Ионы образуются и разряжаются быстрее, чем они переносятся через электролит сравни-

тельно медленной диффузией; от этого и возникает разность концентраций в при электродных слоях раствора. Она тем больше, чем выше плотность тока – сила тока в амперах, приходящаяся на единицу поверхности электрода.

Средством снижения э.д.с. поляризации служит перемешивание электролита, достигаемое непрерывной циркуляцией его в ваннах. Обычно напряжение на ванне около 0,3 В.

Электролиз желательно проводить при высоких плотностях тока, так как производительность ванн при этом возрастает. Однако одновременно усиливаются падение напряжения в электролите и поляризация, т. е. напряжение на ванне, а, следовательно, и расход энергии. Возрастающую поляризацию приходится компенсировать усиленной циркуляцией электролита, вызывающей взмучивание шлама и загрязнение им катодов.

Оптимальную плотность тока выбирают в пределах от 130 до 260 А/м² на основании технико-экономических расчетов. Она зависит главным образом от состава анодной меди, содержания в ней благородных металлов и скорости циркуляции электролита.

Ванны для электролиза (рис. 45) раньше делали из дерева, а теперь делают чаще из железобетона или собирают из стандартных железобетонных плит, соединенных болтами. Дно ванны набирают из досок. Стены и дно защищают от действия электролита листами винипласта, сваренными в стыках горячим воздухом.

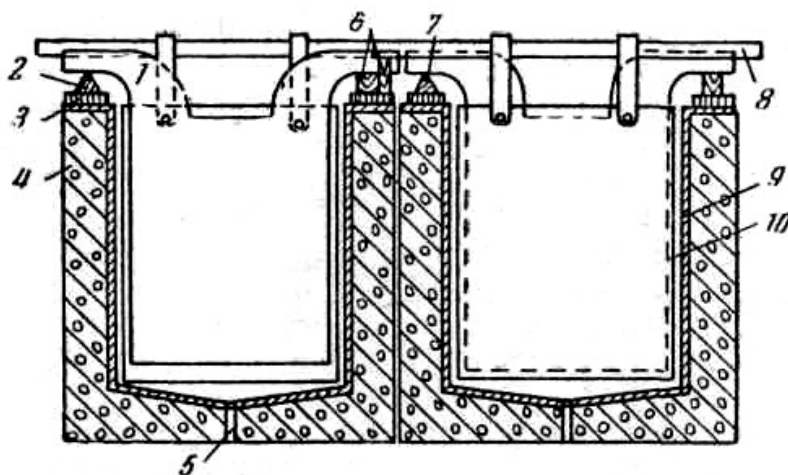


Рис. 45. Железобетонные ванны для электролиза меди: 1 – анод; 2 – медная шина; 3 – изоляция; 4 – стенка ванны; 5 – отверстие для выгрузки шлама; 6 – изоляция; 7 – промежуточная шина; 8 – катодная штанга; 9 – винипласт; 10 – катод

Аноды имеют толщину 40–50 мм и массу от 250 до 350 кг. Катодными основами служат тонкие листы из электролитной меди, получаемые электролизом на матрицах из нержавеющей стали в предназначенных

для этого особых ваннах. Матрицы обычно через сутки вынимают из ванны и снимают с них по два листа осевшей меди толщиной 0,6–0,8 мм.

Катодные основы на 30–40 мм шире и длиннее анодов. К верхнему краю листа приклепаны или приварены ушки, нарезанные из тех же листов. Через эти ушки продевают медный ломик для подвешивания катодов и подвода к ним тока.

Размеры ванны зависят от размеров и числа электродов. В ванне устанавливают до 55 катодов и на единицу меньше анодов; длина ее обычно 3,0–6,0 м, ширина внутри на 120–130 мм больше ширины катодов, т. е. 1–1,1 м, глубина 1–1,3 м.

Ванны устанавливают на железобетонных колоннах высотой до 6 м, это позволяет осматривать и ремонтировать их снизу. Для предупреждения утечек тока кладут между ваннами и опорой стеклянные или фарфоровые изоляторы различной формы

Для экономии материала, а также удобства обслуживания и размещения в цехе ванны соединяют в блоки по 40–50 штук, а иногда и в более крупные. Электроды соседних ванн блока соединены последовательно, для этого концы катодных ломиков наложены на плечики анодов соседней ванны. Схема электрической цепи блока ванн показана на рис. 46.

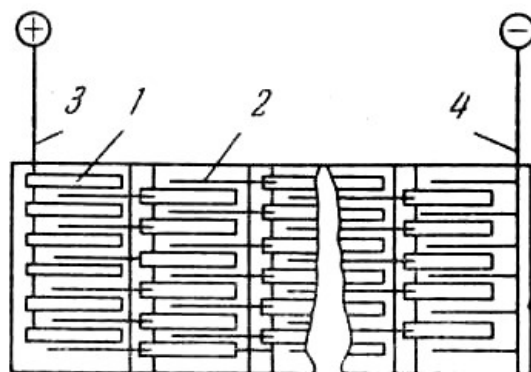


Рис. 46. Схема электрической цепи ванн: 1 – аноды; 2 – катоды; 3 – анодная шина; 4 – катодная шина

Аноды загружают в ванну мостовым краном, к которому подвешена рама с крючьями, называемая бороной.

Растворение анода обычно длится 20–30 дней в зависимости от его массы и режима рафинирования. Анодные остатки, составляющие около 15 % первоначальной массы, переплавляют и отливают в новые аноды.

Электролит непрерывно подается в каждую ванну по общей магистрали, идущей от напорного бака. В баке или по пути от него электролит подогревается паром.

Место ввода электролита находится у одного торца ванны, а сливной патрубком – у противоположного торца. Интенсивность циркуляции выбирают опытным путем; обычно она соответствует обновлению раствора в ванне в течение 3–4 ч.

Для уменьшения потерь тепла поверхность электролита в ваннах иногда покрывают поплавками из пластмассы, пластмассовыми пленками или органическими пенами.

Медь выделяется на катодах в виде прочного осадка; однако равномерность роста его с течением времени нарушается, на поверхности осадка появляются неровности, выступы, шишкообразные наросты. Выступающие части растут быстрее: в местах их возникновения сопротивление между анодом и катодом уменьшается. Неровный и неплотный осадок захватывает большее количество электролита и блуждающего шлама; кроме того, неравномерность отложения меди часто вызывает короткие замыкания между анодом и катодом. Небольшие добавки в электролит некоторых поверхностно активных веществ – столярного клея, желатины, таннина, отходов целлюлозного производства – способствуют получению более ровных и плотных катодов, а также повышению их чистоты.

Расход этих веществ составляет от десятых долей грамма до десятков граммов на тонну меди. На некоторых наших заводах успешно пользуются добавками тиомочевины и желатины.

Катоды, выгруженные из ванн, тщательно промывают водой, а затем плавят в отражательных печах, по устройству подобных печам для огневого рафинирования, либо в индукционных электрических печах. Иногда катоды отгружают без переплавки.

Обслуживание ванны сводится к своевременному устранению коротких замыканий и наблюдению за чистотой контактов, температурой электролита, циркуляцией его и напряжением на ванне.

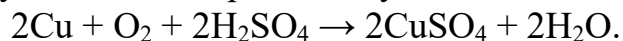
На современных заводах введен автоматический контроль состава электролита и режима электролиза, а управление циркуляцией электролита автоматизировано.

Для питания электролитных цехов постоянным током служат мотор-генераторы, а за последнее время также кремниевые выпрямители, дающие ток силой до 13000 А при напряжении 150–300 В.

Обычный выход по току при рафинировании 93–95 %, расход энергии на одну тонну меди 200–300 кВт·ч.

6.11.1. РЕГЕНЕРАЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТА

Обновление электролита (регенерация) необходимо для предупреждения накопления примесей и удаления избытка меди. Медь накапливается в электролите в результате частичного растворения ее химическим путем при участии кислорода воздуха:



Кроме того, в анодах содержится оксид меди (I), который частично растворим в серной кислоте:



При этом в электролит переходит меди на 0,5–1% больше, чем осаждается на катодах.

Постепенно накапливаемая в растворе сернокислая медь может начать кристаллизоваться; особенно на поверхности анодов.

Если содержание примесей невелико и требуется только удалить избыток меди, электролит подвергают электролизу в ваннах обычного устройства, но со свинцовыми нерастворимыми анодами. Медь из электролита при этом осаждается на катодах, а на свинцовых анодах выделяется кислород, в растворе образуется свободная серная кислота. После выделения части меди раствор можно вернуть в систему циркуляции.

Напряжение на ванне при электролизе с нерастворимым анодом составляет около 2,5 В; расход энергии в этих ваннах примерно в 10 раз больше, чем при электролизе с растворимыми анодами.

Если необходимо не только снизить содержание меди, но и удалить примеси, электролитический способ невыгоден: удалить примеси удается только после выделения электролизом всей меди; из бедных растворов медь осаждается в виде загрязненного примесями рыхлого осадка.

В этом случае выведенную часть электролита нейтрализуют медью при нагревании, продувая электролит воздухом для ускорения растворения меди. Горячий раствор сливают в особые ванны, где выпадают кристаллы медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Маточный раствор выпаривают и вновь кристаллизуют, получая дополнительное количество медного купороса. На некоторых заводах для выпарки и кристаллизации применяются вакуумные аппараты.

Часто пользуются комбинированным способом регенерации, по которому одна порция электролита только обедняется медью в результате электролиза и возвращается в циркуляцию; другую порцию перераба-

тывают на медный купорос, а из конечного маточного раствора удаляют главную массу меди электролизом и выкристаллизовывают никелевый купорос, если никель накапливается в электролите.

6.11.2. ПЕРЕРАБОТКА ШЛАМА

Шлам выпадает на дно ванны, часть его остается в электролите в виде взвеси (плавучий шлам). При периодической очистке ванн шлам из них выгружают и направляют на переработку.

Состав шлама зависит от состава анодов; примерный состав шлама дан ниже, % :

Шлам	Cu	Pb	Bi	Sb	As	Ag	Au	Se	Te
Со дна ванны	15,0	4,0	1,0	5,0	3,0	35,0	2,0	6,0	2,0
Плавучий	1,0	3,0	0,5	50,0	18,0	0,05	–	–	–

Главные ценные составляющие шламов: благородные металлы, селен и теллур. Перед извлечением этих элементов удаляют медь, выщелачивая ее горячим раствором серной кислоты при продувке воздухом. Затем шлам спекают с содой. Селен и теллур образуют при этом растворимые в воде селениты и теллуриды натрия – Na_2SeO_3 и Na_2TeO_3 . Селен также частично улетучивается в виде SeO_2 ; его улавливают из газов пылеуловителями.

Спек выщелачивают водой, а из полученных растворов выделяют селен и теллур. Остаток от выщелачивания плавят с содой и окислителями, получая сплав золота и серебра – металл доре. Его отправляют на аффинажные заводы, где очищают от примесей и разделяют на золото и серебро.

7. МЕТАЛЛУРГИЯ НИКЕЛЯ

7.1. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЯ

Никель – элемент VIII группы; вместе с тем он находится в том же периоде системы Д. И. Менделеева, что и медь, и имеет предшествующий меди порядковый номер – 28. Из этого следует, что химические свойства меди и никеля близки, однако никель более активный металл, чем медь.

Впервые никель получил шведский химик А. Ф. Кронстедт в 1751 г.,

он и предложил название элемента.

Природный никель состоит из пяти стабильных изотопов с атомными массами 58, 60, 61, 63 и 64; итоговая атомная масса его 58,71.

Никель известен в двух модификациях: обычное состояние металла, в котором он ковкий и пластичен, соответствует β -модификации с гранцентрированной кубической решеткой. Вторая, α -модификация может быть получена из химических соединений и сплавов в виде серо-черного порошка; она имеет гексагональную решетку и устойчива при температурах ниже 250 °С.

Согласно положению в периодической системе, максимальная валентность никеля достигает восьми (VIII группа); однако в простых соединениях он обычно двухвалентен. Соединения трех- и четырехвалентного никеля нестойки, более высокие его валентности проявляются только в комплексных ионах.

Электрохимический потенциал никеля указывает на его большую металличность в сравнении с медью:



Никель не окисляется на воздухе, он медленно реагирует с соляной и серной кислотами, выделяя водород, а в азотной кислоте растворяется энергично. Вместе с тем концентрированная азотная кислота пассивирует поверхность никеля и усиливает его стойкость к другим кислотам. В щелочах никель не корродирует.

Сульфид никеля NiS при нагревании до 600–700 °С диссоциирует с образованием твердого раствора постоянного состава:



Эти и другие менее стойкие сульфиды никеля Ni₃S₄, Ni₆S₅ служат катализаторами для ряда переделов в технологии органических веществ. При температурах металлургической переработки стоек только Ni₃S₂, который при окислительном обжиге превращается в NiO, часто через стадию промежуточного образования NiSO₄.

Сульфат никеля NiSO₄ или NiSO₄·7H₂O – никелевый купорос хорошо растворим в воде, растворы его применяют для электролитического никелирования стали и других металлов с целью коррозионной защиты или улучшения внешнего вида.

Оксид NiO (II) – это закись никеля; она в воде нерастворима, но растворима в сильных кислотах. Прокаливание при температурах выше

1000 °С сильно снижает химическую активность NiO. Закись никеля легко восстанавливается до металла углеродом и водородом при температурах 600–700 °С.

При гидролизе водных растворов солей никеля выпадает осадок Ni(OH)₂, легко растворимый в кислотах и водном аммиаке с образованием комплексных ионов Ni(NH₃)₄²⁺ и Ni(NH₃)₆²⁺ синего цвета. Такие же комплексные ионы получают при действии водного аммиака на свежевосстановленный порошок металлического никеля в присутствии окислителей.

Если гидролиз солей никеля проводить при одновременном действии окислителя, например, хлора, выпадает осадок черный гидроксид Ni(OH)₃, применяемый в производстве щелочных аккумуляторов.

7.2. РУДЫ НИКЕЛЯ И ИХ ОБОГАЩЕНИЕ

Рудные минералы никеля – сульфиды и силикаты – образуют сульфидные и окисленные руды.

1. В сульфидных рудах никель представлен минералом пентландитом – изоморфной смесью сульфидов железа и никеля (Ni, Fe)S, а частично и твердыми растворами никеля в пирротине Fe₇S₈. Другие сульфидные минералы его имеют меньшее значение. Никелю в этих рудах сопутствует медь (главным образом в виде халькопирита), кобальт и металлы платиновой группы – платина, осмий, иридий, родий, рутений и палладий.

Содержание никеля в сульфидных рудах колеблется в пределах 0,3–5,5 %, меди 0,6–10 %, кобальта до 0,2 % (табл. 12).

Таблица 12

Состав сульфидных медно-никелевых руд, %

Руда	Ni	Cu	Co	S	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO
1	5,6	1,8	0,16	28	45	10	7	1,5	1
2	1,25	0,6	0,04	6	16	34	6	19	2
3	0,3	0,5	Следы	2	11	41	16	12	10

В сульфидных медно-никелевых рудах никелю сопутствуют пирротин, магнетит и силикаты железа, алюминия, магния. Подобно медным рудам, они подразделяются на сплошные, колчеданные и вкрапленники сульфидов в основных и ультраосновных горных породах.

Медно-никелевые руды обогащают магнитной сепарацией, а также способами коллективной и селективной флотации, получая медно-

никелевый концентрат либо два концентрата – медный и никелевый. Из-за тесного взаимного прорастания минералы часто невозможно достаточно четко разделить флотацией. Медные концентраты обычно почти не загрязнены никелем, а никелевые – часто загрязнены медью.

Отделение никеля от меди при металлургической переработке, так или иначе, неизбежно, поэтому иногда довольствуются получением коллективных медно-никелевых концентратов, не прибегая к более сложному селективному обогащению.

Никельсодержащий пирротин магнитен, его иногда выделяют перед флотацией способами электромагнитного обогащения. В магнитном концентрате содержание никеля достигает 2,5 %, меди 1,5 %; крупность его 25–60 мм.

Хвосты магнитной сепарации или руду, если из нее не выгодно выделять магнитную фракцию, измельчают и подвергают флотации.

Селективную флотацию с получением двух концентратов применяют при сравнительно высоком содержании меди.

На некоторых фабриках сначала флотируют халькопирит, оставляя в пульпе минералы никеля. На других сначала получают коллективный концентрат, который разделяют повторной флотацией. Поднимая в пену халькопирит, флотационные свойства пирротина и пентландита подавляют щелочностью пульпы, добавляя в нее соду.

Коллективную флотацию проводят также в щелочной пульпе; для активирования пирротина применяют сернистый натрий и медный купорос. Собирателем служит ксантогенат, пенообразователем — сосновое масло. Медно-никелевый и никелевый концентраты имеют, например, состав (табл. 13).

Таблица 13

Состав концентратов, %

Концентрат	Ni	Cu	Co	Fe	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
Медно-никелевый	5,5	3,5	0,17	30	20	20,0	1,5	0,5	12
	10	5	0,1	37	27	15	1,0	0,5	3
	3,2	1,8	0,13	—	—	—	—	—	—
Никелевый	12	2	0,3	25	30	28	—	—	—

Извлечение меди и никеля при флотации достигает 90 %, в концентраты извлекается также до 80 % Co.

2. Окисленные руды или руды коры выветривания содержат никель в виде изоморфной смеси гидратированных силикатов никеля и магния типа $n\text{NiSiO}_3 \cdot m\text{MgSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, образующей гарниерит, непуит, ревдинскит и другие подобные минералы. Медь иногда присутствует в этих рудах, но в очень незначительных количествах. Кобальт и здесь сопутствует никелю, оксиды его часто ассоциированы с минералами марганца.

Обычное содержание никеля в окисленных рудах на сухую массу 0,9 – 1,5 %, кобальта до 0,15 %.

Пустая порода окисленных руд состоит из гидратированных оксидов железа, алюмосиликатов, кварца и талька. Руды характерны землистым строением, малой прочностью кусков и значительной гигроскопичностью.

Рентабельные способы обогащения окисленных никелевых руд пока не разработаны, поэтому они поступают сразу на металлургическую переработку. В табл. 14 приведен состав некоторых окисленных руд.

Таблица 14

Состав некоторых окисленных руд, %

Руда	Ni	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃ ,	CaO	Al ₂ O ₃ ,	S
1	1,1	28	0,5	15	3	19	0,1
2	1,0	38	1	18	2	21	0,1
3	1,6	45	16	19	0,5	0,5	

7.3. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ НИКЕЛЯ

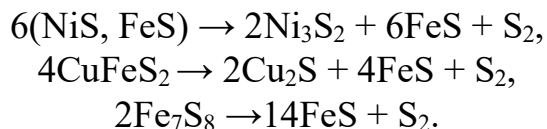
Сульфидные руды (концентраты) и окисленные руды перерабатывают различными пирометаллургическими и гидрометаллургическими способами.

7.3.1. ПЛАВКА НА ШТЕЙН СУЛЬФИДНЫХ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ

Руды с суммарным содержанием больше 2–5% меди и никеля считают богатыми, их плавят без предварительного обогащения.

Руды и концентраты содержат одни и те же минералы, поэтому к ним могут быть применены после необходимой подготовки одни и те же способы переработки.

При нагревании руды до 400–600 °С еще до начала плавления халькопирит и никельсодержащие сульфиды разлагаются:



В результате этих реакций сложная совокупность минералов превращается в смесь простых сульфидов: Ni_3S_2 , Cu_2S и FeS .

При температурах, необходимых для плавления шлака, состоящего из оксидов пустой породы и флюсов, сульфиды меди, никеля и железа неограниченно растворимы друг в друге; они образуют медно-никелевый штейн, отделяемый от шлака в виде более тяжелого жидкого слоя.

Если часть серы при плавке окислена или удалена предварительным обжигом, распределение меди, никеля и железа между штейном и шлаком будет зависеть от сродства этих металлов к кислороду и сере. В условиях плавки сродство к сере, определяющее возможность перехода металла в штейн, у меди больше, чем у никеля, а у никеля больше, чем у железа. Сродство тех же металлов к кислороду убывает в обратной последовательности. При недостатке серы для сульфидирования всех металлов сначала будет переходить в штейн медь, затем никель и, наконец, часть железа. Чем больше железа перейдет в штейн, тем больше полнота сульфидирования меди и никеля, но штейн, разбавленный сернистым железом, будет бедным. Для полного перевода никеля в штейн при плавке руды или концентрата не стремятся к полному ошлакованию железа, оставляя часть его в штейне.

Кобальт по сродству к сере и кислороду занимает промежуточное положение между железом и никелем.

Расплавленный штейн продувают в конвертере воздухом, добавляя кварц; железо, окисляясь, шлакуется кремнеземом.

Основной продукт конвертерного передела – медно-никелевый файнштейн – представляет собой сплав сульфидов меди и никеля, содержащий 1–3 % железа.

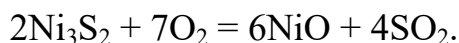
Кобальт при продувке частично шлакуется вместе с железом.

Конвертерный шлак иногда направляют в отдельный передел для извлечения кобальта. Благородные металлы концентрируются почти полностью в файнштейне.

Охлажденный файнштейн дробят, измельчают и подвергают флотации. При этом получают два концентрата: никелевый, состоящий почти из чистого Ni_3S_2 , и медный, содержащий Cu_2S ; последний перерабатывают на медь подобно обычным медным концентратам плав-

кой на штейн и продувкой в конвертере.

Никелевый концентрат обжигают, окисляя его по реакции:



Полученный таким образом серый порошок оксида никеля (II), содержащий оксиды кобальта и платиновые металлы, восстанавливают углем в электропечах до металла, который разливают в аноды.

Никелевые аноды подвергают электролитическому рафинированию, попутно извлекая из электролита кобальт и остаток меди, а из шлама – платиноиды.

Схема выплавки финштейна из сульфидных никелевых руд и концентратов дана (рис. 47).

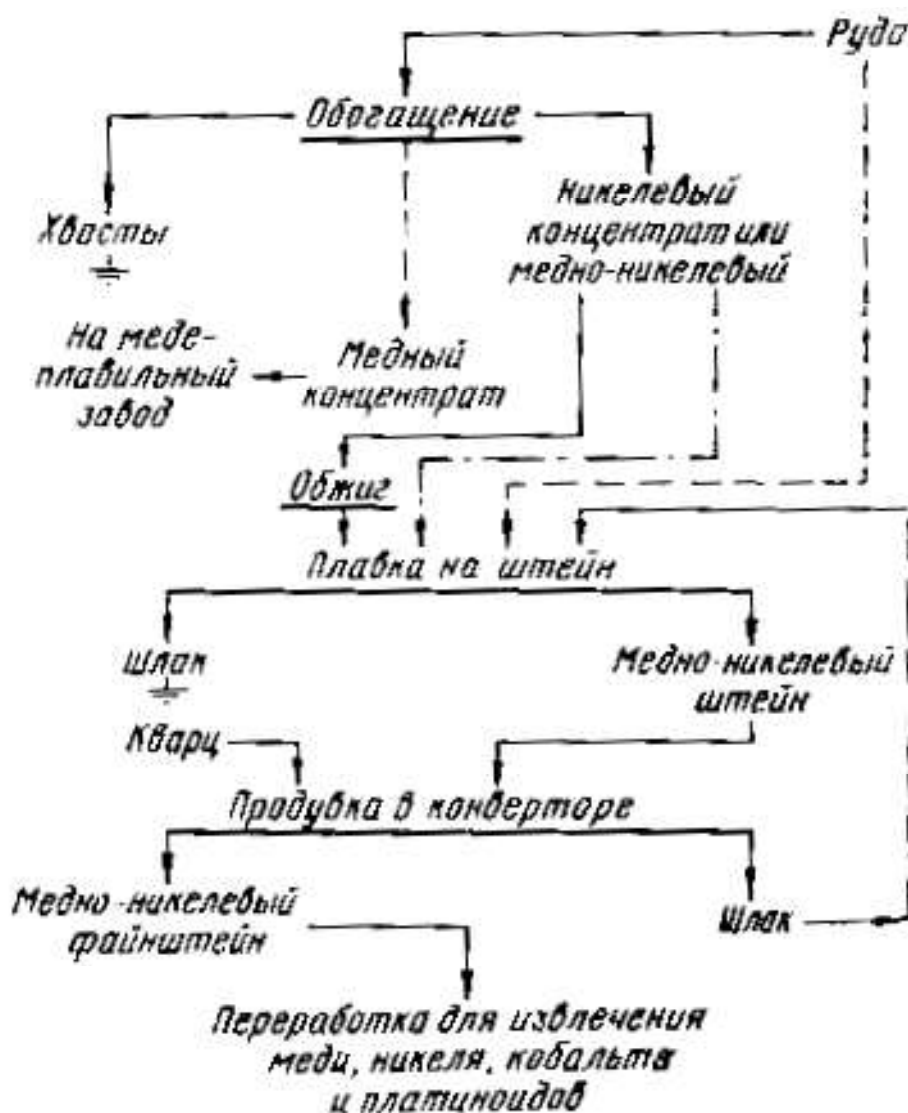


Рис. 47. Схема переработки сульфидных медно-никелевых руд

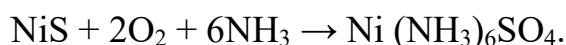
Богатые крупнокусковые медно-никелевые руды плавят на штейн в шахтных печах, если пустая порода этих руд не слишком тугоплавка. В ряде случаев для руд, содержащих много оксида магния или другие тугоплавкие составляющие, приходится прибегать к электроплавке.

Флотационные концентраты и мелкие фракции богатых руд плавят в отражательных или электрических печах; при высоком содержании серы в этих материалах применяют предварительный обжиг.

Выбор способа плавки во многом зависит от состава сырья и местных экономических условий, в частности от наличия того или иного топлива и цены на электроэнергию.

7.3.2. ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ СУЛЬФИДНЫХ РУД

По этому способу измельченную руду или концентрат обрабатывают раствором аммиака и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в автоклавах под избыточным давлением воздуха около 506,7 кПа. Медь, никель и кобальт переходят в раствор в виде комплексных аммиачных солей, например, по реакции:



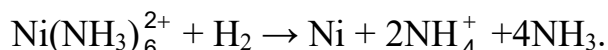
Энергичное окисление сульфидов сопровождается выделением тепла, избыток которого отводят холодильниками, поддерживая в автоклаве температуру 70–80 °С. Сера, входящая в состав концентрата, при этом окисляется до $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ и SO_4^{2-} , а железо выпадает в осадок в виде гидроксида и основных сульфатов.

Отфильтрованный раствор кипятят для осаждения меди по реакции:



После этого частично оставшуюся в растворе медь осаждают сероводородом, а очищенный от нее раствор, содержащий никель и кобальт, обрабатывают в автоклаве водородом при давлении около 2,5 МПа и температуре около 200 °С.

Сначала осаждается основная масса никеля в виде частиц крупностью от 2 до 80 мкм:



Отфильтровав осадок, остаток никеля и кобальт выделяют из раствора сероводородом.

При дальнейшей обработке осадка сульфидов кислородом и аммиаком в автоклаве растворяется кобальт. Нерастворимый осадок, содер-

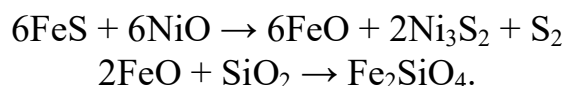
жащий преимущественно сульфид никеля, возвращают на основное выщелачивание, а из раствора действием водорода под давлением выделяют кобальт.

Схема сложна и требует дорогой аппаратуры; однако она позволяет извлекать из комплексных концентратов до 95 % Ni, около 90 % Cu и 50–75 % Co.

7.3.3. ПЛАВКА ОКИСЛЕННЫХ РУД НА ШТЕЙН

Наиболее распространенный в настоящее время способ переработки окисленных никелевых руд плавкой на штейн основан на различии сродства железа и никеля к кислороду и сере.

Никель путем сульфидирования переводится в штейн – сплав Ni₃S₂ и FeS; основная масса железа удаляется со шлаком:

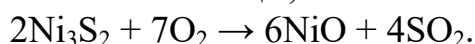


Окисленные руды не содержат серы, поэтому ее приходится вводить, добавляя при плавке пирит или гипс. Гипс, восстанавливаясь до сернистого кальция, сульфидирует железо и никель. Действие гипса при плавке более сложно, чем действие пирита, однако во многих случаях все же пользуются гипсом, а не пиритом, так как гипс дешевле пирита и не дает железистых шлаков.

Наиболее выгодно при переработке окисленных никелевых руд применять местный кобальтсодержащий пирит (если он имеется), в котором очень мало меди и нет благородных металлов.

Никелевый штейн, полученный в результате плавки руды с пиритом или гипсом, содержит до 60 % железа, которое далее отделяют от никеля продувкой жидкого штейна в конвертере. При конвертировании происходит избирательное окисление железа и ошлакование его добавляемым в конвертер кварцем – получается практически чистый от железа никелевый фанштейн. Конвертерный шлак богат никелем, поэтому он является обратным продуктом – его возвращают в рудную плавку либо направляют на отдельную переработку для извлечения кобальта.

Фанштейн разливают в изложницы, затем измельчают и обжигают:



Оксид никеля (II) смешивают с малосернистым восстановителем, например, с нефтяным коксом, и плавят в электрической печи

при 1500 °С, получая жидкий никель. Никель отливают в аноды для электролитического рафинирования либо гранулируют, сливая его тонкой струей в воду. Схема переработки окисленных никелевых руд приведена на рис. 48.

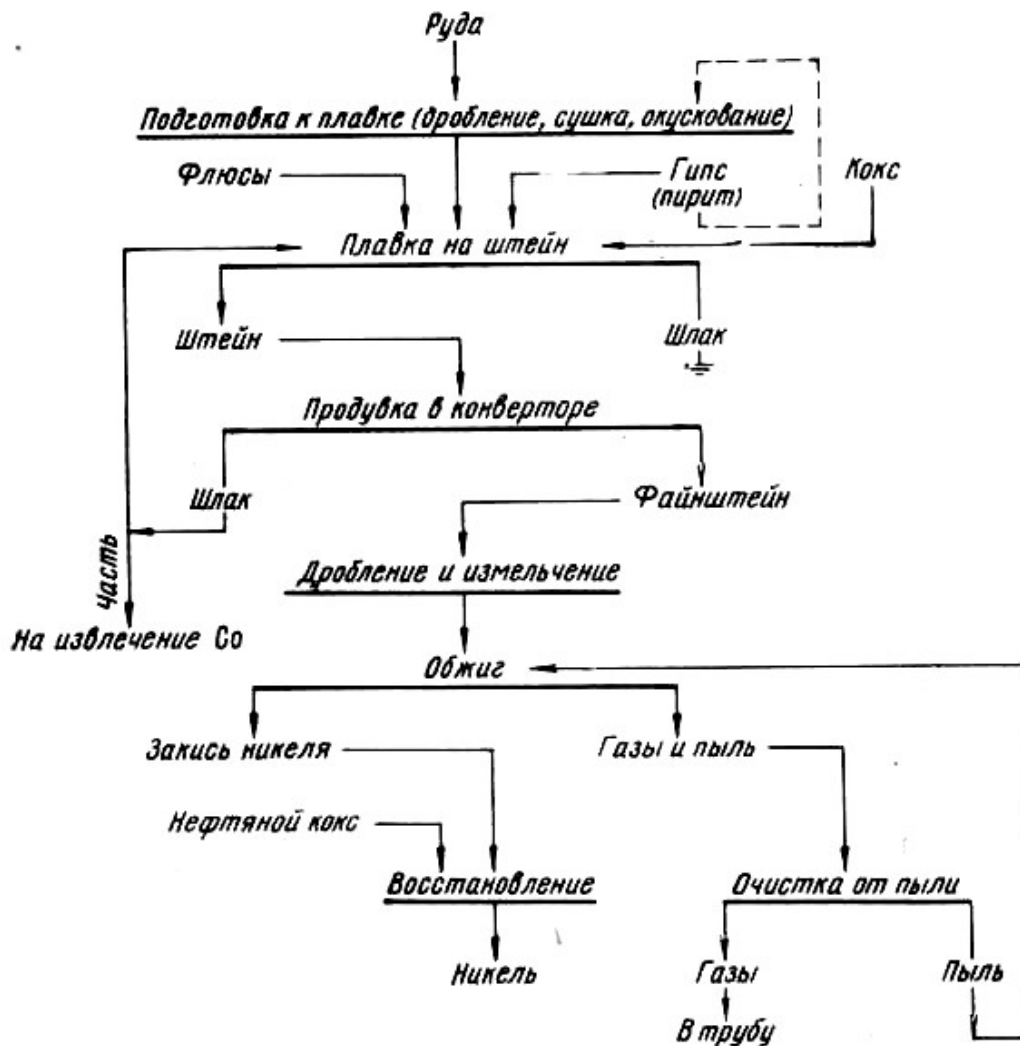


Рис. 48. Схема переработки окисленных никелевых руд

7.3.4. ПЛАВКА ОКИСЛЕННЫХ РУД НА НИКЕЛИСТЫЙ ЧУГУН (ФЕРРОНИКЕЛЬ)

Богатые окисленные руды иногда плавят в электрических печах с углем, восстанавливая из них все железо, никель и кобальт в природнолегированный чугун.

Подобную плавку сравнительно бедных руд проводят и в доменных печах, однако она имеет ограниченное применение.

Несмотря на преимущественное использование никеля в специ-

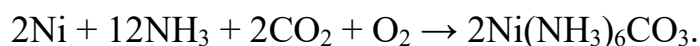
альных сталях, выплавка его в виде сплава с железом не всегда приемлема: в сплав переходят кобальт, марганец, хром и другие примеси, случайные сочетания которых не всегда позволяют использовать ценные свойства этих металлов.

7.3.5. КРИЧНЫЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ОКИСЛЕННЫХ РУД

По этому способу руду, смешанную с углем, нагревают в трубчатых вращающихся печах при температуре около 1050° С, позволяющей восстановить вместе с никелем и кобальтом только часть железа. Восстановленные металлы получают в виде зерен (криц), смешанных с полурасплавленным шлаком. Охлажденный шлак дробят и извлекают из него кричный сплав электромагнитом. Способ не получил широкого распространения по тем же причинам, что и предыдущий – из-за невозможности отдельного использования кобальта.

7.3.6. ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЯ ОКИСЛЕННЫХ РУД

По одному из этих способов, известному в литературе под названием кубинского, измельченную руду подвергают восстановительному обжигу в механических многоподовых печах в среде генераторного газа. При 600–700 °С никель и кобальт восстанавливаются до металлов, а железо – только до оксида(II). Далее руду выщелачивают раствором аммиака в присутствии углекислоты и кислорода воздуха. Никель образует растворимые в воде аммиакаты по реакции:



После отделения пустой породы сгущением и промывкой раствор обрабатывают острым паром. В результате удаления избытка аммиака протекает гидролиз с выделением в осадок основных карбонатов никеля:



Осадок прокаливают в трубчатых печах, получая оксид никеля (II), содержащий CoO. Аммиак из газов поглощают водой и вновь направляют на выщелачивание. Оксид никеля(II) спекают на агломерационных машинах и в виде спека поставляют на сталеплавильные заводы.

7.4. ВЫПЛАВКА НИКЕЛЯ ИЗ СУЛЬФИДНЫХ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ

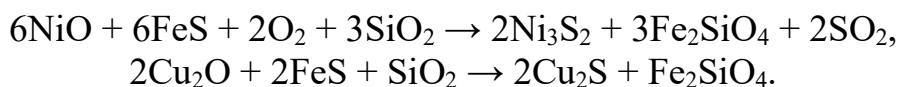
Концентраты и мелкие руды со сравнительно легкоплавкой пустой породой, не требующей много флюсов, плавят в отражательных печах.

Электроплавка применяется для шихт, образующих тугоплавкие шлаки, например, для руд и концентратов с повышенным содержанием оксида магния. Для плавки таких руд и концентратов в отражательных печах нужно много флюсов, в результате чего повышаются потери никеля и меди. В электрических печах можно поддерживать высокую температуру и работать на тугоплавких шлаках. Однако электроплавка выгодна только при дешевой электроэнергии.

Предварительный обжиг перед плавкой в отражательных или электрических печах необходим, когда непосредственная плавка не дает возможности получить богатый штейн из-за высокого содержания в сырье сульфидов железа.

1. Отражательная плавка медно-никелевого сырья мало отличается от медной плавки. Сера выгорает преимущественно за счет кислорода высших окислов железа. При плавке сырых концентратов и руд сера удаляется также в результате диссоциации высших сульфидов.

Основой плавки служат реакции меди и никеля с сульфидом железа, в результате которых медь и никель переходят в штейн, а железо – в шлак:



Распределение меди, никеля и железа между штейном и шлаком зависит от сродства этих металлов к кислороду и сере.

Хорошее извлечение никеля и меди в штейн может быть достигнуто при такой десульфуризации, которая позволяет ошлаковать только часть железа. Кроме того, чем богаче штейн, тем больше потери в шлаке. Поэтому при плавке на штейн не стремятся к полному ошлакованию железа. Кобальт ведет себя при плавке подобно никелю и также концентрируется в штейне.

Устройство отражательных печей для медно-никелевой и медной плавок одинаково; близки и показатели их производительности. Пролав при плавке обожженных медно-никелевых шихт достигает 4,5 т/м² площади пода в сутки, расход условного топлива 11–12 %.

2. Электроплавку проводят в печах прямоугольной формы, например, размером 23,2 х 6 м и площадью 140 м² (рис 49). Через свод в печь опущены в один ряд три или шесть самоспекающихся угольных электродов диаметром до 1200 мм. Концы электродов погружены в жидкий шлак, который служит телом сопротивления.

Температура ванны поддерживается автоматически по заданной силе тока с помощью устройства, перемещающего электроды по высоте. Кроме того,

температуру можно регулировать, изменяя напряжение питания в пределах от 420 до 570 В, а также графиком загрузки шихты и выпуска шлака.

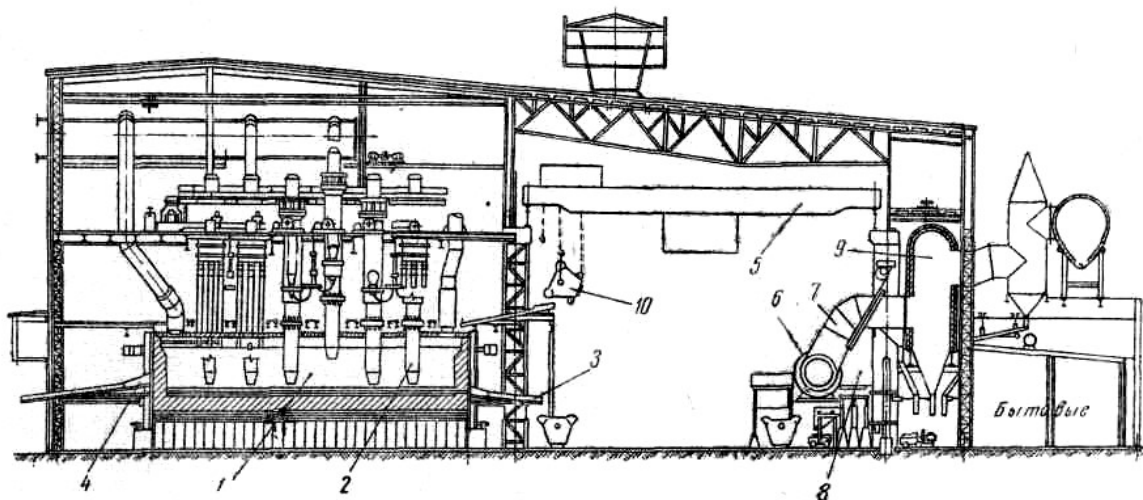


Рис. 49. Разрез цеха электроплавки: 1 – электропечь; 2 – электроды; 3 – лотка для выпуска штейна; 4 – лотка для выпуска шлака; 5 – мостовой кран; 6 – конвертер; 7 – напыльник конвертера; 8 – площадка для чистки фурм; 9 – осадительная камера и газоход; 10 – ковш для заливки конвертерного шлака

Через отверстия в своде шихту загружают близ электродов или «на электрод». Глубину слоя шлака для удобства регулирования температуры поддерживают в пределах 1,4–1,8 м.

Пролав в электрических печах достигает 14 т шихты на 1 м² площади пода в сутки, расход энергии – от 500 до 820 кВт·ч/т шихты. Извлечение в штейн меди, никеля и благородных металлов в связи с малым выходом шлаков и малыми потерями с пылью достигает 96%.

Современные электропечи для медно-никелевой плавки имеют мощность 15–35 МВ·А.

3. Плавка в шахтных печах пригодна для крупнокусковых богатых руд. Она выгодна при дешевом коксе, расход которого достигает 9 – 11 % от массы шихты. Медно-никелевая шахтная плавка подобна медной полупиритной. Из-за значительного содержания пирротина в рудах и повышенного расхода кокса десульфуризация здесь ниже, чем при медной плавке, и штейны получают более бедные.

Путем тщательной сортировки руды по крупности, спекания мелочи и концентратов удастся получать штейны с суммарным содержанием меди и никеля до 15–25 %. Выплавка более богатых штейнов была бы невыгодной из-за возрастающих потерь металлов в шлаках.

Суммарное содержание меди и никеля в шлаках не превышает 0,2–0,4 %. Извлечение меди, никеля и благородных металлов в

штейн из-за высокого выхода шлака на единицу штейна достигает 90 % только при богатой шихте.

Проплав колеблется в широких пределах в зависимости от состава сырья и качества его подготовки. При плавке спека он выше, чем при плавке сырой шихты. Практически проплавляют от 70 до 140 т/м² площади сечения у фурм в сутки.

Примеры состава шлаков плавок сульфидных руд в разных печах приведены (табл. 15).

Таблица 15

Состав шлаков разных плавок

Тип плавки	Состав шлак, %						
	Ni	Cu	SiO ₂	FeO	CaO	Al ₂ O ₃	MgO
Шахтная плавка сульфидных	0,12	—	39	38	7	0,12	12
Отражательная плавка медно-никелевых концентратов	0,20	0,07	36	52	3	0,08	6
Электроплавка сульфидных руд	0,07	0,05	45	25	2	0,06	3

3. Продувка медно-никелевого штейна в конвертерах. Независимо от способа выплавки медно-никелевый штейн представляет собой сплав сульфидов меди, никеля и железа, содержащий растворенные ферриты, сульфид кобальта и платиноиды. В штейнах растворено также некоторое количество оксидов пустой породы. Содержание серы в медно-никелевых штейнах в среднем равно 25 %.

Цель конвертерного передела состоит только в окислении и ошлаковании железа для получения *медно-никелевого файнштейна*. Применяемые для этого конвертеры не отличаются от применяемых конвертеров в металлургии меди.

В соответствии с разностью сродства к кислороду и сере в конвертерный шлак переходит сначала железо, а затем кобальт. Стремясь оставить максимальное количество кобальта в файнштейне, окисляют не все железо, заканчивая продувку до того, как железо полностью перейдет в шлак.

Конвертерные шлаки дважды переплавляют в электропечах на слое бедного штейна, который возвращают в производство, а шлак направляют в отвал. В результате такой переработки в файнштейн извлекается из руды около 60 % кобальта. Учитывая малое его содержание в руде, эту цифру надо считать удовлетворительной.

Далее кобальт и платиновые металлы, которые везде сопутствуют

никелю, отделяются от него при электролитическом рафинировании. Медно-никелевый фанштейн представляет собой сплав сульфидов Ni_3S_2 и Cu_2S , содержащий остаток железа, кобальт и платиноиды; он имеет, например, такой элементарный состав: 45 % Ni; 28 % Cu; 1 % Co; 3 % Fe; 21 % S; 2% прочих.

При медленном охлаждении жидкого фанштейна под слоем песка со скоростью 5–10 град/мин в течение 36–40 ч создаются условия роста кристаллов Cu_2S . После измельчения фанштейна получается смесь частиц Cu_2S , Ni_3S_2 и сплава Ni + Cu, легко разделяемых флотацией.

4. Флотацию проводят в растворе соды при pH=12. Собирателем служит бутиловый ксантогенат, поверхностные пленки которого на сульфиде меди устойчивы, а на сульфиде никеля нестойки. В пену переходит медный концентрат, а Ni_3S_2 и частицы сплавов остаются в пульпе. Первый медный концентрат несколько раз перечищают, а никелевый подвергают контрольным флотациям. Пример выходов и состава продуктов флотации (табл. 16).

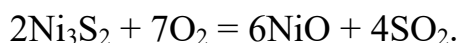
Таблица 16
Состав медно-никелевого фанштейна после флотации

Продукт	Выход, %	Состав, %			Извлечение, %		
		Cu	Ni	Co	Cu	Ni	Co
Фанштейн	100	26	48	1,1	100	100	100
Никелевый концентрат	68	3	68	1,5	8	96	92
Медный концентрат	32	74	4	0,2	91	3	7

Медный концентрат плавят в отражательных или электрических печах, получая почти готовый белый штейн. Этот концентрат можно в виде гранул загружать в конвертер при продувке медных штейнов.

Никелевый концентрат обжигают в печах кипящего слоя, для меньшего пылеобразования при обжиге его предварительно окатывают.

Сульфид никеля окисляется кислородом воздуха по реакции:



В кипящем слое поддерживают температуру около 1000 °С. В пыль переходит до 35% материала, ее улавливают циклонами и электрофильтром, а затем возвращают на обжиг. Огарок содержит около 0,1% серы.

Переработка огарка для восстановления из него оксида никеля (II) (закиси никеля) возможна при низких температурах. Никель необходимо получить в жидком виде, поэтому восстановление его проводят в электрических трехфазных дуговых печах при темпера-

туре около 1500°C . В качестве восстановителя применяют мало-сернистый каменный уголь или антрацит.

Трехфазные печи применяют круглого сечения мощностью 2000 – 5000 кВ•А с кессонированным сводом. Стены и ванна футерованы периклазовым кирпичом, электроды графитированные диаметром 300 мм. Шихту загружают питателем в течение всей плавки через центральное отверстие в своде между электродами. Продолжительность передела с выдачей около 8,5 т никеля 6–8 ч. Расход энергии около 1100 кВт•ч на тонну никеля.

Для шлакования неизбежных, хотя и малых примесей и полного удаления из металла остатков серы добавляют известняк. Кремнезем, глинозем и другие оксиды, попавшие в оксид никеля (II) из-за износа огнеупоров в обжиговых печах, образуют небольшое количество основного известковистого шлака, в который переходит 0,2–0,4 % Ni.

После расплавления садки снимают шлак: углерод, растворенный в никеле, окисляют добавкой небольшого количества NiO, затем металл разливают в аноды для электролитического рафинирования.

7.5. ВЫПЛАВКА НИКЕЛЯ ИЗ ОКИСЛЕННЫХ РУД

Шихта для шахтной плавки должна быть кусковой. Поэтому руды, представляющие собой обычно рыхлую землистую массу, перед плавкой подвергают окускованию. Один из видов окускования – брикетирование – состоит в получении прессованием овальных цилиндрических или иных по форме кусков (брикетов) до 0,2–0,3 кг.

Связующим материалом служит глина, входящая в состав рудной массы. Перед брикетированием руду измельчают и подсушивают, а затем смешивают с гипсом или пиритом. Равномерность состава шихты благоприятно отражается на последующей плавке. Брикеты формуют на валковых (рис. 50) или других прессах.

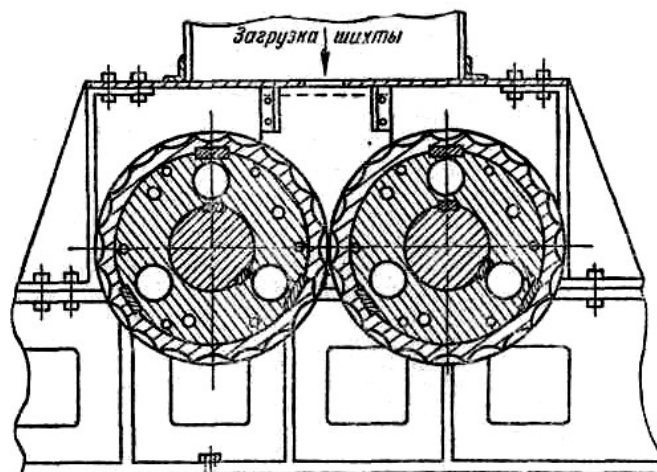


Рис. 50. Валковый брикетный пресс

Брикетирование не всегда дает хорошие результаты, потому что часто брикеты оказываются недостаточно прочными; разрушаясь в печи, они образуют мелочь, затрудняющую ход плавки; отрицательно влияет на плавку также и малая газопроницаемость брикетов.

7.5.1. СПЕКАНИЕ РУДЫ

Окускование руд спеканием на спекательных машинах было впервые введено в практику металлургии никеля в нашей стране. В настоящее время спекательные машины применяются и в металлургии других цветных металлов.

Тележка или паллета – главная деталь спекательной машины показана (рис. 51).

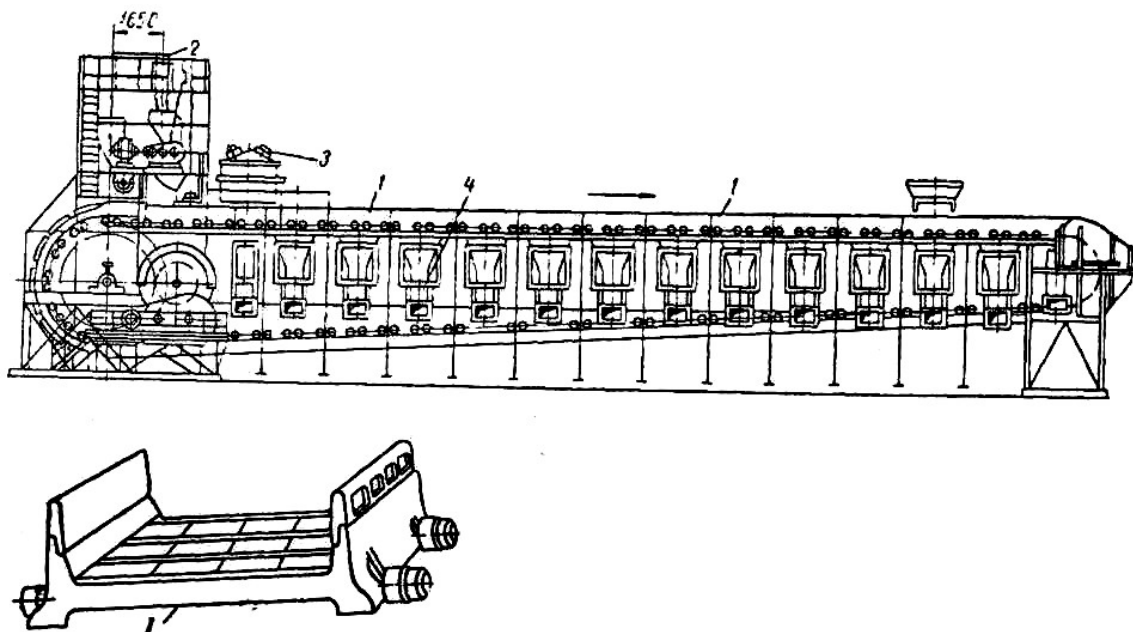


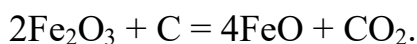
Рис. 51. Спекательная машина:

1 – тележка; 2 – питатель, загружающий шихту на тележки; 3 – зажигательная печь; 4 – камеры всасывания

Стальной или чугунный короб тележки не имеет торцовых стенок, он похож на короткий желоб с днищем из чугунных решеток — колосников. Тележка установлена на рельсах, а края ее плотно прижаты к бортам стальной камеры, соединенной с эксгаустером (вентилятор, отсасывающий газы).

На колосники слоем толщиной 100–250 мм загружают шихту – руду, смешанную с мелким топливом – углем или коксом. Эксгаустер создает в камере разрежение и просасывает воздух через слой шихты. Топливо поджигают сверху, направив на него пламя нефти или газа, и горение распространяется в толщу слоя по ходу просасывания воздуха. Слой шихты разогревается до 1100–1400 °С (в зависимости от содержания в ней топлива). При этом возможны как реакции окисления, так и восстановления. Окислителем служит кислород просасываемого воздуха, а восстановителем – углерод топлива. Когда топлива сравнительно мало, преобладает окисление, а когда много – восстановление.

Чтобы спечь никелевую руду, надо частично восстановить содержащиеся в ней оксиды железа (III) и (IV) (F_2O_3 и Fe_3O_4) до оксида железа (II) (FeO), например, по реакции:



Оксид железа, соединяясь с кремнеземом, образует легкоплавкие силикаты с температурой плавления около 1100 °С. Капли этого распла-

ва появляются в массе твердой шихты и смачивают ее зерна. Когда топливо выгорает, и температура в слое начинает понижаться, силикатный расплав затвердевает, скрепляя твердые частицы. Слой шихты превращается в прочный, пористый спек (агломерат). При опрокидывании тележки агломерат из нее выпадает в виде пористой глыбы.

Тележки спекательной машины установлены на горизонтальном участке рамы из рельсов вплотную одна к другой, образуя сплошной длинный желоб, примыкающий снизу к бортам общей камеры разрежения.

Тележки медленно движутся слева направо. Левая крайняя тележка, начиная свой путь, попадает сначала под бункера, из которых в нее питателями загружается шихта. Далее тележка оказывается над камерой разрежения и одновременно под зажигателем. Шихта загорается и начинается спекание. Топливо выгорает прежде, чем тележка дойдет до последних камер; спекание заканчивается, и просасываемый воздух охлаждает спек. В конце горизонтального пути тележка подходит роликами под закругленный участок рельсов, скатывается вниз, опрокидывается, ударяется о ранее скатившуюся тележку и спек из нее выпадает. Затем по наклонному нижнему участку рельсов тележка скатывается влево, где ролики ее попадают в промежуток между зубьями двух звездочек, вращаемых от мотора. Звездочки поднимают тележку в исходное положение — ставят ее под загрузку.

Скорость движения регулируют числом оборотов звездочек в зависимости от состава шихты и нужной скорости спекания. Над камерой разрежения тележки движутся со скоростью ~ 3 м/мин.

Спекательные машины характеризуются длиной и шириной камеры разрежения, достигающей 200 м^2 , обычно 50 или 75 м^2 . Производительность относят к единице этой площади или, как говорят, к единице площади ленты.

Готовый спек дробят на куски крупностью $70\text{--}100$ мм. Спек сортируют на грохоте с прозорами в 20 мм, мелочь ($20\text{--}40$ % по массе) возвращают в шихту спекания.

Шихту для спекания составляют из руды, мелкого кокса, пыли и возврата. Руду предварительно измельчают до $15\text{--}25$ мм в молотковых дробилках, перед спеканием ее обычно не сушат.

Пористость, газопроницаемость и большая реакционная поверхность спека выгодно отличают его от плотных брикетов. С заменой брикетирования спеканием повысилась производительность шахтных печей, и снизился расход топлива. Расход топлива на спекание обычно не превышает $9\text{--}12$ % от массы шихты.

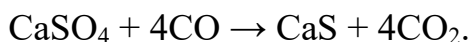
Производительность машин при спекании окисленных никелевых

руд составляет по шихте 25–30 т/м² площади ленты в сутки. Газы, содержащие 0,2–0,3 г/м³ пыли, очищают в циклонах

7.5.2. ПЛАВКА БРИКЕТОВ ИЛИ СПЕКА

При плавке окисленных никелевых руд температура в области фурм достигает 1450–1500 °С, а на колошнике 300–500 °С. Весь столб сыпи, состоящей из спека, пирита (гипса), флюсов и кокса, находится в восстановительной атмосфере; газы надфурменной области в центре печи содержат до 35 % СО, а на колошнике – до 12–16 % СО.

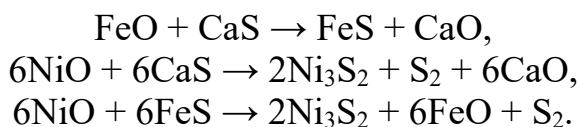
Благодаря высокой температуре и восстановительной атмосфере высшие оксиды железа быстро восстанавливаются до FeO и даже до Fe, а сульфат кальция частично с поверхности восстанавливается до CaS:



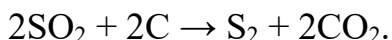
Никель восстанавливается не полно: содержание его в шихте мало, а соединения никеля в спеке или брикетах окружены пустой породой, препятствующей доступу восстановительных газов.

Плавление начинается образованием легкоплавких смесей в системе FeO – SiO₂ – CaO, т. е. при 1050–1150 °С. Силикаты никеля, оксид (II) железа, сульфид железа и сернистый кальций растворяются в стекающем вниз шлаковом расплаве.

В шлаковом расплаве железо и никель сульфидируются сернистым кальцием, никель также сульфидом железа, в результате чего из шлакового расплава выделяется самостоятельная фаза штейнового расплава, состоящая из Ni₃S₂ и FeS:



В сульфидировании железа и никеля принимает участие также сера, выделяющаяся при диссоциации FeS₂ и восстанавливаемая из газов по реакции:



Штейн, получаемый при плавке окисленных никелевых руд, представляет собой сплав сульфидов Ni₃S₂ и FeS, в котором растворены свободные железо и никель. Соотношение количеств сульфидных и металлических составляющих штейна зависит от соотношения скоростей сульфидирования и восстановления металлов при плавке.

Штейн, насыщенный растворенными в нем свободными металлами, при охлаждении выделяет кристаллы твердого раствора никеля и железа – ферроникеля. Температура в области фурм выше, чем в горне. Попадая в горн, штейн охлаждается, и ферроникель выкристаллизовывается из него на лещади и стенках горна. Горн постепенно зарастает ферроникелем, полезный объем его уменьшается, а ход плавки расстраивается. Предупреждая зарастание горна, его не кессонируют, делают неглубоким и быстро выпускают расплав во внешний отстойник, легче очищаемый. Для предупреждения выделения ферроникеля нужно получать штейны, содержащие больше сульфидных и меньше металлических составляющих.

Применение пирита при плавке ускоряет сульфидирование. При достаточном количестве пирита ферроникель в горне печи почти не образуется. В противоположность этому избыток гипса мало влияет на состав штейна, так как в образовании последнего принимает участие только сернистый кальций, растворившийся в шлаке. Избыток CaS окисляется в нижней части печи и оказывается бесполезным.

Шлаки содержат 42–44 % SiO_2 и около 50% суммы FeO, CaO и MgO. Обычно высокое содержание в руде оксида магния позволяет уменьшить расход известняка, сумма CaO и MgO в шлаке не должна превышать 34–35 %. Шлаки никелевой плавки могут быть использованы для литья брусчатки и производства шлаковой ваты. Колошниковые газы уносят из печи до 4–5 % шихты в виде пыли, которую улавливают осадительными камерами и циклонами и возвращают на спекание. Газы обычно направляют в трубу, хотя при герметизации колошника их можно было бы использовать как топливо. Подогрев воздуха, подаваемого в фурмы печи, и обогащение его кислородом значительно улучшают показатели плавки, главным образом ее производительность; снижается и расход кокса. Для подогрева воздуха можно использовать природный газ.

Шахтные печи для плавки окисленных никелевых руд устроены подобно медеплавильным шахтным печам, но имеют несколько иной профиль (рис. 52), приспособленный к условиям восстановительной плавки.

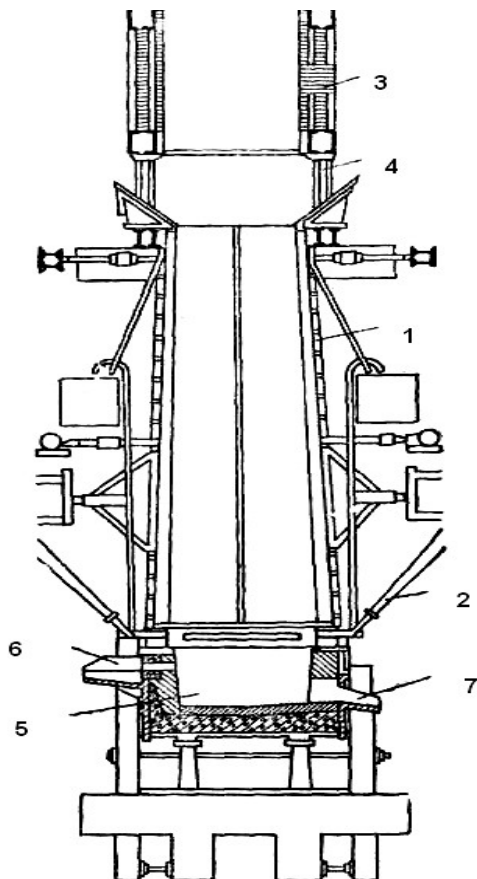
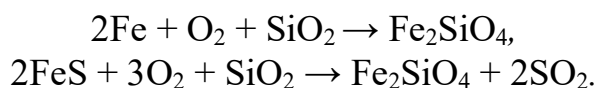


Рис. 52. Шахтная печь для плавки окисленных никелевых руд:
 1 – кессоны; 2 – фурмы; 3 – шатер; 4 – загрузочные окна; 5 – горн; 6 – летка для
 выпуска шлака; 7 – летка для выпуска штейна

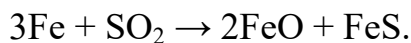
7.5.3. ПРОДУВКА ШТЕЙНА В КОНВЕРТЕРЕ

Для продувки никелевых штейнов применяют обычные конвертеры.

Конвертерный передел характеризуется здесь двумя основными реакциями – окислением и ошлакованием растворенных в штейне железа и сульфида железа:



Для перевода одной единицы массы железа в шлак по первой реакции требуется в три раза меньше воздуха, чем по второй; скорость этой реакции в начале продувки много больше скорости второй. Кроме того, железо может окисляться кислородом сернистого газа:



Практика показывает, что сульфидное железо начинает выгорать

лишь после ошлакования основной массы элементарного железа.

Никель до конца ошлакования всего железа окисляется мало, так как оксид никеля (II), если бы он и образовывался, вновь превратился бы в сульфид по основной реакции никелевой плавки.

Штейн заливают в конвертер ковшами по 4–10 т, каждый раз продувая его при подаче кварца. Таким образом, набирают жидкую массу в количестве, соответствующем емкости конвертера. Сливаемый при этом конвертерный шлак сравнительно беден никелем и кобальтом, так как штейн в конвертере еще содержит много железа. Продолжительность продувок по мере накопления штейна постепенно возрастает с 15 до 45 мин вследствие уменьшения соотношения между свободным и сульфидным железом.

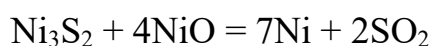
Во время горячего хода конвертера, когда происходит интенсивное ошлакование металлического железа, в конвертер дают холодные присадки ферроникеля, твердого штейна и других никельсодержащих оборотов.

После набора обогащенного штейна завершают продувку, сливают последнюю порцию шлака, а фاینштейн разливают в песочные изложницы: железо он сильно разъедает.

Емкость конвертеров никелевого производства (измеряется по меди) часто не более 20–40 т, продолжительность операции в них от 8 до 12 ч.

Файнштейн – сплав сульфидов и металлов. В Ni_3S_2 теоретически содержится 73,5 % никеля и 26,5 % серы, а в фاینштейне соответственно 75–78 и 20–24 %, из этого видно, что часть никеля (до $1/5$) находится в виде металла. Железа в фاینштейне 0,2–0,5 %, кобальта 0,3–0,6 %, меди до 1 %.

Получить никель из никелевого фاینштейна путем дальнейшей продувки в конвертере не удастся, так как реакцию между сульфидом и оксидом никеля (II)



можно осуществить только при высоких температурах, трудно достигаемых в конвертере даже при дополнительном подогреве.

Расчеты и опыты показывают возможность прямой выплавки никеля из штейна только при температурах выше 1700 °С в электропечах или конверторах на кислородном дутье; пока это не применяют.

Конвертерный шлак состоит в основном из Fe_2SiO_4 и Fe_3O_4 , в нем около 28 % SiO_2 . Никель присутствует здесь преимущественно в виде мелких включений штейна и частично ошлакован, содержание его в последних сливах достигает 2 и кобальта 1,5 %, а в среднем соответ-

ственно около 1 и 0,4 %.

Шлак обедняют в электропечах или конверторах плавкой с бедным штейном. В отведенный для этого конвертор заливают штейн, потом шлак, перемешивают их, продувая воздух, и дают отстояться при подогреве форсункой. В слитом после этого шлаке остается 0,15 % никеля и 0,05 % кобальта, его отправляют в отвал. Штейн перемешивают с новой порцией шлака и повторяют это до накопления в нем 1,3 % Co, затем штейн заменяют.

При отсутствии электролитического рафинирования кобальт продолжают концентрировать в отдельной фракции штейна тем же способом, чередуя продувки и перевод его в шлак с извлечением во все более богатый штейн. В итоге получают «богатую массу», где отношение никеля и кобальта равно 6, а содержание кобальта до 5 %.

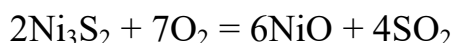
Газы, уносящие из конвертора около 3 % штейна и флюсов в виде пыли, имеют переменный состав. В начале продувки, пока горит железо, содержание в них сернистого газа не более 1%, остальное – азот, а в конце – до 14 %. Пыль улавливают в осадительных камерах и направляют в оборот, а сернистый газ не используют: периодичность его выделения здесь еще больше, чем в медеплавильных конверторах.

7.5.4. ВЫПЛАВКА НИКЕЛЯ ИЗ ФАЙНШТЕЙНА

Файнштейн, вылитый из конвертера в изложницы, после охлаждения дробят и измельчают, дальнейшая переработка его зависит от содержания платиноидов и меди. Если платиноиды имеются в достаточном количестве либо примеси меди много и необходим электролиз, переработка файнштейна не отличается от описанной переработки на стр. 137.

При отсутствии платиноидов и умеренном содержании меди, позволяющем выдать товарный никель без электролиза требуется переработка файнштейна по особой схеме.

Файнштейн дробят и измельчают до – 0,5 мм для обжига по реакции



и последующего восстановления NiO в электропечах. В оксиде никеля (II) не должно оставаться более 0,02 % серы. Также обжигают никелевый концентрат после флотации медно-никелевого файнштейна; однако здесь содержание серы не ограничивают столь жестко, в анодах для электролиза ее может быть до 2,0 %. Обжиг проводят в печах КС автономно – без затраты топлива.

Сульфид никеля плавится при 780 °С, а с металлом дает еще более

легкоплавкую эвтектику ($t_{пл.} = 645 \text{ }^\circ\text{C}$). Чтобы избежать оплавления или спекания, измельченный фэйштейн смешивают с оборотной пылью. Для никелевого концентрата эта предосторожность излишняя; однако, и в этом случае пыль оборачивают, а шихту перед обжигом иногда окатывают для меньшего ее выноса газами.

В кипящем слое, глубина которого достигает 4 м, поддерживают температуру 1000–1050 $^\circ\text{C}$, регулируя загрузку и выпуск огарка. Пыль (до 40 % от массы шихты) улавливают в циклонах и электрофильтрах.

Второй обжиг, если необходимо полное окисление серы, проводят во вращающихся трубчатых печах (рис. 60).

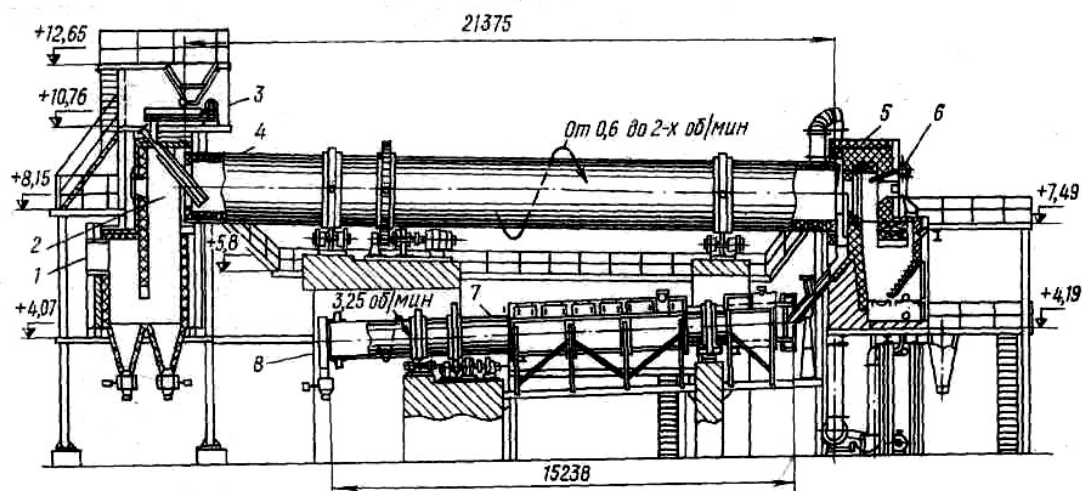


Рис. 53. Установка для второго обжига никелевого фэйштейна: 1 – газозаход; 2 – верхняя (загрузочная) головка; 3 – загрузочный бункер с питателем; 4 – трубчатая печь; 5 – нижняя (разгрузочная) головка; 6 – окно для горелки (форсунки); 7 – холодильник; 8 – выгрузка охлажденного огарка

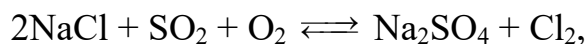
Пламя мазута или газа направляют навстречу огарку, температура которого постепенно повышается от 750 до 1300 $^\circ\text{C}$. При достаточном избытке воздуха (10 % O_2) выгорание серы до 0,02 % достигается за 2–3 ч. Из разгрузочного конца трубы огарок пересыпается во вращающийся наклонный холодильник, футерованный только в первой половине. Сюда добавляют мелкий нефтяной кокс, в смеси с которым при охлаждении оксид никеля (II) (закись никеля) почти полностью восстанавливается до металла. Охлажденный металлизированный материал плавят в электропечах после дополнительного добавления к нему мелкого нефтяного кокса или древесного угля.

Плавка огарка печей КС, получаемого обжигом флотационного никелевого концентрата, отличается возможностью применения более дешевого восстановителя – бессернистого угля или антрацита. Металл, выплавленный из фэйштейна, обычно готовый продукт, направляет-

мый потребителю, а полученный из флотационного концентрата подвергают еще и электролизу для дополнительной очистки с выделением кобальта и платиноидов.

При отсутствии платиноидов и при содержании меди более 0,45 %, проводят дополнительную очистку от нее огарка по особой схеме. Горячий огарок печей КС, нагретый до 700 °С, пропускают через необогреваемый реактор в смеси с 10–15 % сильвинита (KCl·NaCl). Реактор устроен подобно трубчатой печи (см. рис. 53).

Труба реактора длиной 12 м и диаметром 1,6 м в головной половине футерована шамотным кирпичом. Здесь в присутствии паров воды протекают главные реакции передела, цель которых – перевод примесей меди в водорастворимые соли CuSO₄ и CuCl₂ (образуется преимущественно сульфат):

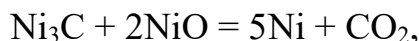


Все эти реакции выделяют тепло, отчего температура повышается до 750 °С. В хвостовой части реактора шихта охлаждается и поступает из нее на выщелачивание водой, извлекающей в раствор CuCl₂ и CuSO₄ вместе с Na₂SO₄ и остатком хлоридов щелочных металлов.

Выщелачивание проводят способом просачивания (перколяцией); из растворов медь цементируют железным скрапом.

В очищенном от меди огарке обычно не более 0,45 % Cu и он поступает для дополнительного удаления серы в трубчатые вращающиеся печи, из которых выходит с содержанием серы около 0,02 %

Для плавки оксида никеля (II) применяемые трехфазные дуговые сталеплавильные печи. Восстановленный никель при плавке науглероживается, эвтектический сплав его с Ni₃C (2,22 %C) плавится при 1318° С. После полного расплавления садки металл обезуглероживают и очищают от серы добавками огарка и известняка:



Содержание углерода снижают до 0,1–0,3 %, руководствуясь внешним видом излома проб.

Оксид кальция с сульфидом кальция и избытком оксида никеля образует небольшое количество тугоплавкого шлака, его возвращают в конверторный передел.

Никель, в котором менее 0,45 % меди и нет платиновых металлов, гранулируют и выпускают. Жидкий металл сливают тонкой струей в бассейн с водой, где предварительно установлена поднимаемая краном

проволочная корзина. Гранулы сушат и отправляют потребителю.

В металле, поступающем на электролитическое рафинирование, присутствие небольшого количества серы даже полезно: она улучшает литейные свойства и позволяет получить аноды с ровной гладкой поверхностью.

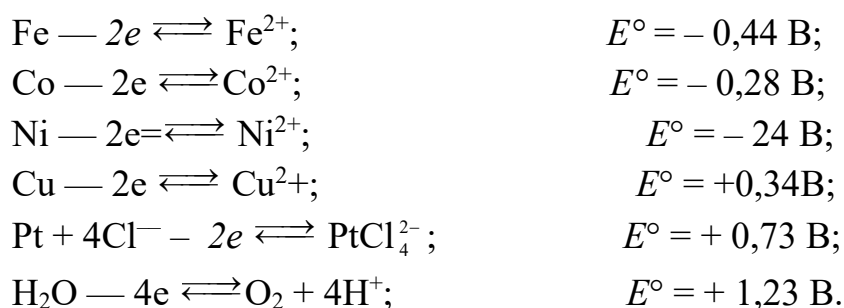
Извлечение никеля в гранулы или аноды более 98 % при плавке на 1 т металла затрачивают 1200 кВт·ч электроэнергии и 16 кг графитовых электродов.

7.6. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ НИКЕЛЯ

Электролитическое рафинирование применяется для получения металла высших марок ГОСТ 849, содержащего 99,8 – 99,99 % (Ni + Co) и выделения из черного никеля благородных металлов, селена, теллура и кобальта.

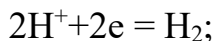
Электролиз проводят в растворе сульфата или смеси сульфата и хлорида никеля с некоторыми токопроводящими добавками.

Основные примеси черного никеля – медь, железо, кобальт, кремний, платиновые металлы, сера, селен и теллур. При растворении анода из черного никеля можно ожидать следующие электрохимические реакции:



Из сопоставления величин E° ясно, почему практически из анодов в раствор переходят только железо, никель, кобальт и часть меди. Остальная медь и все платиноиды при растворении анодов выпадают в шлам. Потенциал анода недостаточен для разложения воды, однако при образовании оксидов металлов это возможно, вследствие чего анод пассивируется, растворение его замедляется и сменяется бурным выделением кислорода (электролит кипит). Добавка в электролит хлористого натрия предупреждает пассивирование анодов.

На катоде те же электрохимические реакции должны протекать в обратной последовательности. В связи с этим здесь следует ожидать первичного разряда ионов Cu^{2+} , затем водорода:



$$E^\circ = \pm 0,00 \text{ В.}$$

и только в последнюю очередь – никеля и кобальта.

Учитывая это, ванны снабжают диафрагмами, т. е. пористыми перегородками, отделяющими анод от катода. Диафрагмы делают из синтетических тканей на основе полиэтилена или из брезента. Ткань натягивают на каркас из деревянных реек. Каждый катод помещают внутри такой диафрагмы, изготовленной в виде плоской коробки (рис. 54).

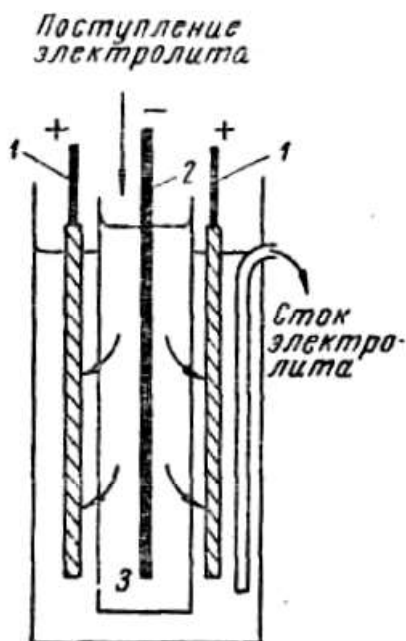


Рис. 54. Схема ячейки электролитной ванны для электролиза никеля:
1 – аноды; 2 – катод; 3 – диафрагма

Электролит, находящийся внутри диафрагмы, называют католитом, а вне ее – анолитом.

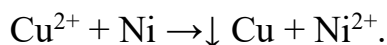
Анолит содержит медь и другие примеси, поскольку в него непрерывно поступают ионы примесей из растворяющихся анодов. Католит не должен содержать примесей, загрязняющих катодный осадок.

Анолит непрерывно выводится из ванны и поступает на очистку от примесей. Очищенный раствор непрерывно заливают внутрь диафрагм, регулируя подачу его так, чтобы уровень католита был всегда примерно на 50 мм выше уровня анолита. Благодаря этому католит просачивается через поры диафрагмы и поступает в анодное пространство, а анолит не может проходить через диафрагму и загрязнять католит.

7.6.1. ОЧИСТКА АНОЛИТА

Медь из анолита удаляют цементацией специально приготовлен-

ным для этого активным порошком никеля по реакции:

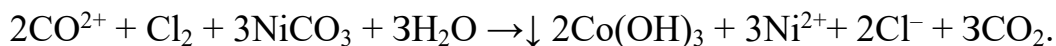


Очищенный раствор содержит менее 2–5 мг/л меди. Осадок цементной меди перерабатывают особо.

Для удаления железа в раствор загружают углекислый никель и продувают воздух. Сначала получается карбонат оксида железа (II), который затем в результате окисления кислородом воздуха и гидролиза превращается в основные соли железа, например, $\text{Fe}(\text{OH})\text{CO}_3$ или $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ и далее при $\text{pH} = 3,6\text{--}4,2$ – в гидрат оксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Очистку от железа ведут в пневматических мешалках (пачуках), подробно описанных при получении цинка. Снижение содержания железа до 0,5–1,0 мг/л достигается через 2–3 ч перемешивания раствора с карбонатом никеля при 60–70 °С. Карбонат никеля готовят, осаждая никель из части раствора кальцинированной содой.

Кобальт удаляют, действуя одновременно газообразным хлором и карбонатом никеля:



Осадок, содержащий 4–6 % гидроксида кобальта, направляют на извлечение части никеля, а затем в кобальтовое производство для извлечения кобальта.

Очищенный анолит пригоден для подачи в диафрагмы: он становится католитом.

7.6.2. РЕГУЛИРОВАНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА

В электролите всегда присутствуют ионы водорода, равновесный потенциал разряда которых, как известно из ряда напряжений, положительнее, чем никеля.

Если руководствоваться только рядом напряжений, следует признать, что восстановление ионов никеля на катоде в растворе, содержащем водородные ионы, невозможно. В действительности же никель из таких растворов успешно осаждают электролизом, потому что электродные процессы с выделением газов протекают со сравнительно малыми скоростями. Тем не менее, для получения высокого выхода никеля по току необходимо ограничить концентрацию ионов водорода в электролите – повысить его pH.

При $\text{pH} \approx 6$ может начаться гидролиз сульфата никеля, который сопровождается отложением на катоде основных солей, делающих осадок металла неоднородным, слоистым. Учитывая это, католит подают

$pH = 2,5$, а для ограничения возможности повышения pH при электролизе в католит добавляют буферное вещество – борную кислоту.

Для большей электропроводности в электролит вводят сульфат натрия и хлористый натрий, последний к тому же предупреждает пассивирование анодов. Состав анолита и католита дан в табл. 17.

Таблица 17

Примерный состав анолита и католита при электролизе никеля

Раствор	Содержание, г/л						
	H_3BO_3	Na_2SO_4	$NaCl$	Ni	Cu	Fe	Co
Анолит	4,7	58	58	65	0,59	0,34	0,26
Католит	4,7	58	58	65	0,005	0,0005	0,020

Электролитные ванны (рис. 55) делают из бетона и футеруют кислотоупорным кирпичом или керамической плиткой. Примерные размеры ванны, мм: длина 5600–9000, ширина 860–1100, глубина около 1400.

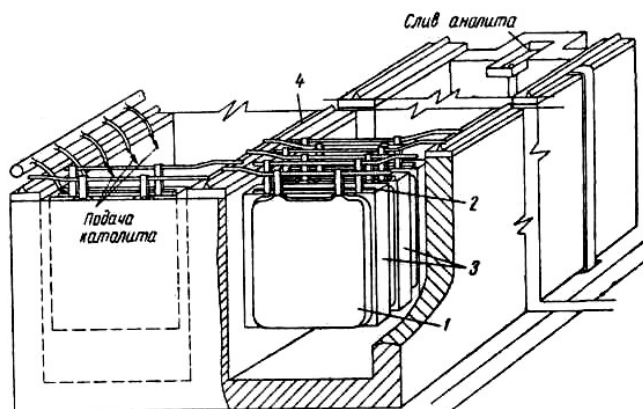


Рис. 55. Ванна для электролиза никеля: 1 – анод; 2 – катод; 3 – диафрагма; 4 – промежуточная шина

Аноды из чернового никеля отливают в виде прямоугольных плит по 200–250 кг и 850x750x45 мм. Катодные основы по ширине и длине на 50 мм больше анодов, они получают электролизом очищенного раствора в отдельных матричных ваннах на матрицах из нержавеющей стали или титана. В ванне устанавливают 30–45 катодов и 31–46 анодов. Электролиз ведут при 55–65 °С и плотности тока от 150 до 350 А/м². Выход никеля по току достигает 96 % при напряжении на ванне 2,4–2,5 В. Расход энергии постоянного тока колеблется в пределах от 2900 до 3300 кВт·ч/т никеля. Никелевые катоды, имеющие толщину 6–12 мм, во избежание загрязнения часто не переплавляют, а разрезают на плитки и в таком виде

отправляют потребителю.

Шлам, выпадающий на дно ванны, получается в количестве около 5% от массы анодов. Он содержит медь, никель, серу, углерод, шлаковые включения и платиновые металлы. Шлам высушивают, обжигают и переплавляют в аноды для вторичного электролиза. Вторичный шлак более богат платиновыми металлами, поэтому его направляют на аффинажные заводы.

Значение платины и ее спутников, извлекаемых попутно с никелем, трудно переоценить, если учесть, что в капиталистических странах этим путем извлекают около 30 % всей платины и платиноидов

8 МЕТАЛЛУРГИЯ КОБАЛЬТА

По промышленной классификации кобальт относят к младшим металлам; однако в нашей стране более 80% его получают попутно с никелем из никелевых руд, поэтому описание металлургии кобальта помещено в этом разделе.

Ежегодное мировое производство кобальта почти в 15 раз меньше, чем никеля, и он в три раза дороже никеля. Несмотря на весьма близкие химические свойства этих металлов, кобальт имеет многие ценные особенности, а поэтому и особое применение.

8.1. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ КОБАЛЬТА

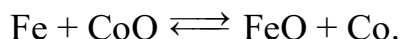
Промежуточное положение кобальта в триаде металлов железо – кобальт – никель указывает на сходность его свойств со свойствами железа и никеля, особенно никеля. Атомная масса кобальта 58,94, электрохимический потенциал его



Кобальт образует оксиды: CoO , Co_2O_3 , Co_3O_4 и сульфиды: CoS , Co_2S_3 , Co_3S_4 и CoS_2 . Сродство его к кислороду и сере имеет величины, промежуточные в сравнении с железом и никелем; сродство кобальта к кислороду выше, чем к сере.

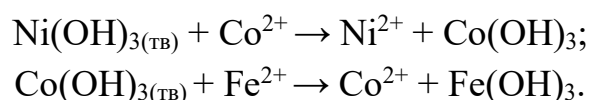
При действии окислителя на сульфидные или металлические расплавы, содержащие железо, кобальт и никель в равных концентраци-

ях, сначала окисляется железо, например по реакции:



Различием в средстве объясняется переход кобальта в конвертерные шлаки после основной массы железа и первичное восстановление его при действии восстановителей на шлаковые расплавы, содержащие равные концентрации FeO и CoO.

Окислительная способность Co(OH)₃ выше, чем у Fe(OH)₃, но ниже, чем у Ni(OH)₃, поэтому в водных средах возможны реакции:



Из множества минералов кобальта основное значение для его производства имеют следующие: кобальтин CoAsS, линнеит Co₃S₄, смальтин CoAs₃S₂, эритрин Co₃(AsO₄)₂•8H₂O и асболан *m*(Co, Ni)O•MnO₂•*n*H₂O.

Кобальт существенно повышает жаростойкость и жаропрочность сталей, в том числе хромоникелевых; качества быстрорежущих сталей, содержащих вольфрам, хром и молибден, улучшаются от добавок кобальта.

Кобальт является необходимой составляющей твердых сплавов на основе карбида вольфрама. Из сплавов кобальта делают постоянные магниты с высокой магнитной энергией. К числу таковых относится, например, сплав алнико-24 (50 % Fe, 24 % Co, 14 % Ni, 9 % Al и 3 % Cu). Сплав, содержащий 75 % Co, 13 % Si, 7 % Cr и 3 % Mn, корродирует в сильных кислотах меньше платины. Известны и многие другие ценные сплавы кобальта.

Кобальт применяется также в виде солей и оксидов в качестве катализаторов для ряда органических синтезов, сушки лаков и масляных красок (сиккативы), а также для изготовления весьма стойких эмалей и красок. Радиоактивным изотопом Co⁶⁰ пользуются в медицине для лечения злокачественных опухолей. Небольшие количества солей кобальта необходимы для нормального развития растений и животных.

8.2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОБАЛЬТА

1. При переработке сульфидных медно-никелевых руд кобальт, сопутствуя никелю, концентрируется в медно-никелевом фанштейне, а после флотации его переходит преимущественно в никелевый концентрат, затем в аноды для электролитического рафинирования никеля. При очистке электролита кобальт выделяют в виде кобальтового кека, содержащего 4–6 % Со.

Кеки растворяют в серной кислоте в присутствии восстановителя, необходимого для восстановления $\text{Co}(\text{OH})_3$ например по реакции:



Получаемые растворы содержат примеси железа, марганца, меди никеля и других элементов; переработка их описана далее (см. стр. 158).

2. При переработке окисленных никелевых руд кобальт также сопутствует никелю. Из никелевого фанштейна его выделяют при рафинировании в конвертерах (стр. 147) и переводят в отдельный штейн, называемый также анодной массой, которая содержит 8–10 % Со, 58–64 % Ni, 20–24 % S.

Анодную массу разливают в аноды и подвергают электролизу в растворе NaCl 100–120 г/л в парах с чугунными катодами. На аноде никель и кобальт вместе с примесями железа и других металлов переходят в раствор в виде двухзарядных ионов, которые тотчас гидролизуются и образуют осадок основных солей – «зеленых гидратов», сера выделяется в виде элементарных частиц. На чугунных катодах выделяется водород. Осадок зеленых гидратов растворяют в серной кислоте и, отфильтровав от серы, получают растворы для дальнейшей переработки. Этот передел сложен и дорог из-за высокого расхода электроэнергии (4000 кВт·ч/т) и реагентов, однако применяется на некоторых заводах.

Упрощенная схема извлечения кобальта из растворов показана на рис. 56.

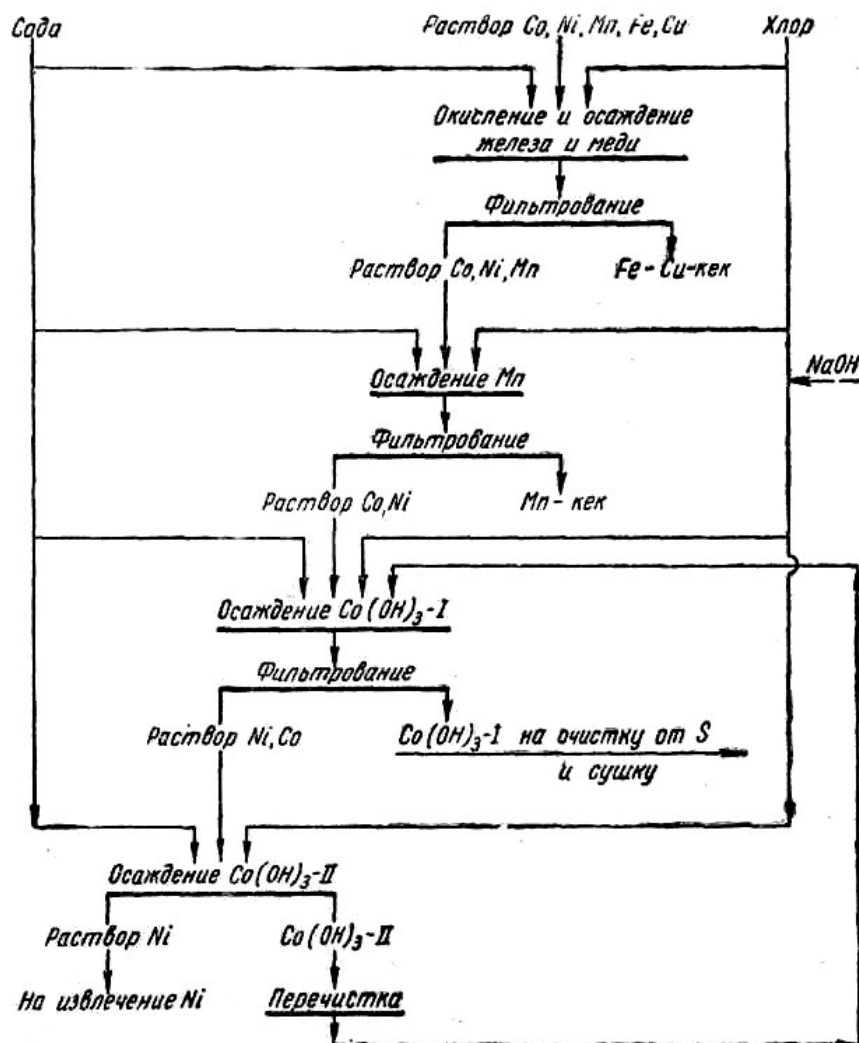


Рис. 56. Упрощенная схема переработки растворов, содержащих кобальт

3. При переработке цинковых концентратов кобальт, которого здесь очень мало, постепенно накапливается в электролите и периодически осаждается из него в виде ксантогенатного кека, содержащего около 4–5 % Co и 0,5 % Ni. Кеки обжигают первый раз для удаления органических веществ, затем второй раз – в смеси с серной кислотой для образования сульфатов и выщелачивают водой; кобальт переходит в раствор.

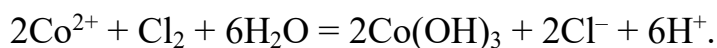
4. Из пиритных концентратов, в которых, например, 0,5 % Co и 0,5 % Si, остальное в основном пирит кобальт извлекают сульфатохлорирующим обжигом с последующим выщелачиванием огарка водой. Обжиг проводят в кипящем слое с добавкой сильвинита. Огарок выщелачивают просачиванием в перколяторах.

Существуют и многие другие приемы извлечения кобальта, применяемые для переработки различных видов сырья в нашей и

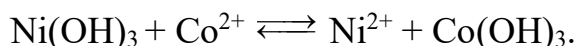
зарубежной практике. Всеми этими способами, как и описанными выше, получают водные растворы, в которых кобальту сопутствуют часто преобладающие количества примесей железа, никеля, марганца, меди и др. Никеля в растворах часто в 5–10 раз больше, чем кобальта, и его необходимо извлечь в виде никелевого купороса $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или других соединений.

Железо окисляют хлором и осаждают в виде основных солей, добавляя известняк или соду. Этот осадок сорбирует примеси мышьяка, сурьмы и висмута. Медь цементируют порошком кобальта или никеля, а иногда также осаждают содой. Марганец удаляют, продувая раствор хлором или добавляя в него гипохлорит натрия NaOCl . По мере окисления марганец выпадает в осадок в виде $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Из очищенного раствора, содержащего только кобальт и никель, кобальт осаждают хлором или гипохлоритом натрия по реакции:



Попутное подобное осаждение никеля предупреждается обменным взаимодействием:



Если никель все же переходит в осадок гидроокиси кобальта, а это наблюдается при высоком отношении $\text{Ni} : \text{Co}$, первичную гидроокись переосаждают тем же способом после растворения ее по реакции



Конечную гидроокись кобальта смешивают с содой, прокаливают и промывают водой для удаления примеси серы в виде Na_2SO_4 . После вторичного прокаливания, но уже без соды, полученная таким образом Co_3O_4 содержит 70–72 % Co , 0,2–0,3 % Ni и сотые доли процента других примесей.

Кобальт выплавляют из оксида в электрических печах в присутствии малосернистого восстановителя, рафинируют в расплаве от углерода и серы, а затем разливают в изложницы.

Особо чистый кобальт получают электролитическим рафинированием черного металла.

9. МЕТАЛЛУРГИЯ СВИНЦА

9.1. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВИНЦА

Свинец – элемент IV группы периодической системы. Подобно уг-

лероду, кремнию, германию и олову, также элементам четвертой группы, свинец способен отдавать четыре электрона. Однако, имея наибольшую в этой группе атомную массу, свинец характеризуется значительно более металлическими свойствами; оксиды же его амфотерны.

Свинец известен с древних времен, применение его в пятом – седьмом тысячелетиях до н. э. вполне достоверно. Раннему знакомству человечества со свинцом способствовала легкость восстановления этого металла из руд, а также легкоплавкость и мягкость, облегчавшие его обработку.

Природный свинец с атомной массой 207,21 состоит из четырех стабильных изотопов: Pb^{204} , Pb^{206} , Pb^{207} и Pb^{208} . Благодаря сравнительно низкой температуре кипения свинец при металлургической переработке значительно летуч, давление паров его при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ уже около 133 Па, при $1170\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 1330 Па, а при $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 26660 Па. Летучесть не только нежелательна из-за потерь металла с газами, но и опасна в связи с токсичностью паров свинца, вызывающих острые или хронические отравления. Ядовиты и соли свинца. Предполагается, что низкий средний возраст жизни древних римлян, не превышавший 32 лет, можно объяснить хроническими отравлениями при широком использовании свинца для изготовления пищевой посуды и водопроводных труб.

Обычная валентность свинца – два. Соединения двухвалентного свинца в большинстве солеобразны, они диссоциируют с образованием катиона Pb^{2+} , однако известны и плюмбиты – соли металлов, в которых анионом служит PbO_2^{2-} . Производные четырехвалентного свинца редко встречаются в области металлургии – это плюмбаты с анионами PbO_3^{2-} , PbO_4^{4-} или другие комплексные анионы четырехвалентного свинца. Известен и катион Pb^{4+} , входящий в состав $PbCl_4$, $Pb(SO_4)_2$ и других солей.

Нормальный окислительно-восстановительный потенциал свинца:

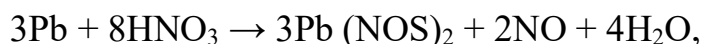


Вследствие малой отрицательной величины потенциала и малой скорости выделения водорода на свинце (высокого перенапряжения водорода) металл слабо растворим в соляной, серной и плавиковой кислотах. Устойчивости свинца против этих кислот способствуют и образующиеся на металле плохо растворимые в воде поверхностные пленки $PbSO_4$, $PbCl_2$ или PbF . Серная кислота концентрации выше 80 % растворяет свинец, так как образуется сравнительно легко растворимая кислая соль $Pb(HSO_4)_2$.

Коррозионная стойкость свинца против кислот, щелочей и многих

других соединений способствовала широкому применению его для изготовления или защиты аппаратуры химических производств, когда еще не были известны нержавеющие стали и пластмассы.

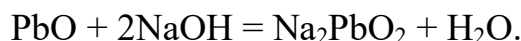
В азотной кислоте свинец растворяется энергично по реакции:



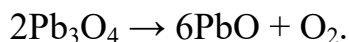
причем в концентрированной кислоте хуже, чем в несколько разбавленной, из-за трудной растворимости $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в крепкой кислоте.

Сульфид свинца PbS с температурой плавления 1114°C встречается в природе в виде минерала галенита (свинцовый блеск). На воздухе при температурах выше 500°C он быстро окисляется, образуя сульфат, основные сульфаты $\text{PbSO}_4 \cdot n\text{Pb}(\text{OH})_2$ и оксид свинца PbO .

Оксиды PbO , Pb_3O_4 , Pb_2O_3 , PbO_2 получают нагреванием металла или его сульфида на воздухе. При обычных температурах окислению свинца препятствует покрывающая его тонкая пленка оксидов. Жидкий свинец при температурах выше 500°C энергично окисляется до PbO , называемого глетом. В расплавленных щелочах глет растворяется, образуя плюмбит:



Отделенный от свинца глет окисляется кислородом воздуха до Pb_3O_4 (сурик), который применяют для изготовления свинцовых аккумуляторов, красок и замазок. При температурах выше 550°C сурик разлагается:



Оксид свинца (IV) (двуокись свинца) PbO_2 можно получать окислением сурика азотной кислотой и другими окислителями, а также электролизом кислых растворов азотнокислого свинца. Применяется PbO_2 в производстве аккумуляторов и как сильный окислитель при химических синтезах.

Силикаты свинца получают сплавлением глета с кремнеземом. Из этих соединений наиболее легкоплавки $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ (705°C), Pb_2SiO_4 (740°C) и их смеси.

Оксиды и силикаты свинца легко восстанавливаются до металла оксидом углерода при $600\text{--}700^\circ\text{C}$.

9.2. СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СВИНЦА. ОБОГАЩЕНИЕ СВИНЦОВЫХ РУД

Сырьем для получения свинца служат руды и промышленные отходы. В рудах он встречается в виде множества различных ми-

нералов, важнейший из которых – свинцовый блеск, или галенит PbS. Перерабатывают и руды окисленных минералов свинца – церуссита PbCO₃ и англезита PbSO₄. Однако преобладающее количество металла получают из сульфидных руд.

Свинцовые руды, как правило, комплексные: главнейшие спутники свинца в них цинк, медь и серебро; содержание цинка часто превышает содержание свинца. Свинцово-цинковые руды составляют главную сырьевую базу для производства свинца и цинка.

В сульфидных рудах цинк находится в виде минералов сфалерита и вюрцита ZnS, называемых также цинковой обманкой; железо – в виде пирита FeS₂, реже – пирротина Fe₇S₈, а серебро представлено преимущественно аргентитом Ag₂S. В окисленных рудах цинк находится в виде смитсонита ZnCO₃, а серебро – в виде металла или AgCl.

Медь часто присутствует в свинцово-цинковых рудах в промышленно ценных концентрациях. В сульфидных рудах – в виде сульфидов, а в окисленных – в малахите и азурите.

В полиметаллических рудах обычно встречаются золото, серебро, висмут, сурьма, мышьяк, кадмий, олово, галлий, таллий, индий, германий, селен и теллур.

Пустая порода сульфидных свинцово-цинковых руд состоит из кварца, барита, кальцита и небольших количеств силикатов алюминия, железа, магния и кальция. Руды залегают сплошными массами или представляют собой вкрапленники, чаще всего в кварцитах и кремнистых сланцах.

Примеры состава свинцово-цинковых руд приведены ниже, %:

Руда	Pb	Zn	Cu	Fe	S
1	1,2	1,35	0,6	5,0	5,0
2	2,3	2,5	1,0	1,8	6,2
3	1,6	4,0	0,5	8,5	16,0

Необходимость в комплексном использовании свинцовых руд и сложность их состава обусловили широкое применение для их переработки флотационного обогащения. Непосредственно из руд свинец теперь нигде не выплавляют. Флотация позволяет обогащать даже очень бедные руды, содержащие всего 0,3–0,5 % Pb.

Флотационное обогащение свинцово-цинковых или медно-свинцово-цинковых руд состоит из следующих циклов. Сначала выделяют свинцово-медный коллективный концентрат, затем цинковый концентрат и пиритный концентрат. Свинцово-медный концентрат разделяют повторной флотацией на медный и свинцовый концентраты. Пиритный концентрат выделяют из этих руд для производства серной кислоты или

для извлечения золота и серебра, ассоциированных с пиритом. Иногда выгоднее прямая селективная флотация, когда, пользуясь разными флотореагентами, из пульпы руды последовательно выделяют свинцовый, медный, цинковый и пиритный концентраты.

Сульфидные минералы меди и свинца флотируются легче, чем сфалерит и пирит. Первые поднимаются в пену действием небольших количеств ксантогената (собиратель). При повторной флотации медные минералы депрессируют цианидом натрия, а в пену поднимают галенит. Реагируя с поверхностью минералов меди, NaCN образует на ней пленки, не воспринимающие собиратель, в то время как с галенитом этого не происходит, и он сохраняет флотируемость.

Для разделения сфалерита и пирита флотацию ведут в щелочной среде (в присутствии извести). Флотируемость пирита этим подавляется, а сфалерит активируют добавками медного купороса.

В табл. 18 приведен примерный результат обогащения полиметаллической руды.

Таблица 18

Примерные результаты флотационного обогащения полиметаллической руды

Компоненты руды	Выход, % от массы руды	Cu	Pb	Zn	Au	Ag
		%			г/т	
Медный концентрат	9,44	27,8	2,3	4,86	3,67	163,0
Свинцовый концентрат	1,41	3,7	47,2	14,5	6,6	73,4
Цинковый концентрат	11,45	2,47	0,8	48,1	0,84	32,3
Пиритный концентрат	15,0	0,84	0,18	1,0	0,79	27,7
Отвальные хвосты	62,7	0,1	0,1	0,98	0,01	0,05
Исходная руда	100,00	3,14	–	6,96	0,72	37,0

Из таблицы видно, что основная масса благородных металлов распределена между медным и свинцовым концентратами. Часть золота и серебра ассоциирована с пиритом, что и вызывает в данном случае необходимость выделения пиритного концентрата. Если медный концентрат при флотации не выделяют, благородные металлы обычно переходят в медно-свинцовый концентрат и сравнительно мало их переходит в цинковый концентрат. Характерен также преимущественный переход висмута в свинцовые концентраты и кадмия в цинковые концентраты; это очень существенно для их последующего извлечения попутно со свинцом и цинком.

Характер распределения кадмия и рассеянных элементов между продуктами селективного обогащения свинцово-цинковых руд

представлен в таб. 19.

Таблица 19

Распределение кадмия и рассеянных элементов между продуктами обогащения свинцово-цинковых руд, %

Элемент	Концентраты				Хвосты
	свинцовый	медный	цинковый	пиритный	
Кадмий	2–12	–	39,9–74,1		5–56
Индий	2–6	–	2,3–66,0	–	4–93
Таллий	7,1–100	–	До 5	До 12	До 90
Галлий	1,4–2	–	3,6–5,2	–	91–98
Германий	До 20	–	–	–	74–98
Селен	24	19	–	20	30–87
Теллур	32	10	–	13	30–87

Свинцовые концентраты, получаемые из свинцово-цинковых руд, имеют такой состав: 39–78 % Pb; 2–15 % Zn; 0,3–4 % Cu; 2–7 % Fe; 14–20 % S; 1–4 % SiO₂; 0,3–2,3 % CaO; 0,1–0,6 % Al₂O₃.

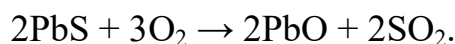
Вторичным сырьем служат различные отходы свинца и свинцовых сплавов. Вторичное сырье имеет большое значение: 30–40 % всего свинца выплавляют теперь из вторичного сырья.

9.3. СПОСОБЫ ВЫПЛАВКИ СВИНЦА ИЗ КОНЦЕНТРАТОВ

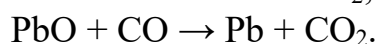
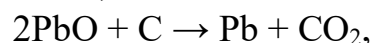
9.3.1. ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ПЛАВКА

Среди применяемых теперь способов получения свинца из концентратов наибольшее распространение в производстве имеет восстановительная шахтная плавка. Перед плавкой свинцовый концентрат подвергают обжигу со спеканием для превращения сульфидов в оксиды и получения агломерата.

Галенит окисляется по реакции:



Агломерат плавят с коксом, чтобы восстановить свинец:



Сродство к кислороду у свинца меньше, чем у железа. При плавке

выбирают такие условия, при которых железо восстанавливается только до FeO и переходит в шлак.

Примеси с большим сродством к кислороду собираются в шлаке, а с малым сродством – восстанавливаются до металлов и растворяются в свинце. Получаемый при плавке загрязненный примесями черновой свинец в жидком виде отделяют от более легкого шлака и направляют на рафинирование.

Восстановительную плавку проводят в шахтных печах, для которых нужен кусковой материал, поэтому одновременно с обжигом концентрат спекают. В шихту обжига вводят флюсы, необходимые при плавке. Переделы свинцовой восстановительной плавки показана на рис. 57

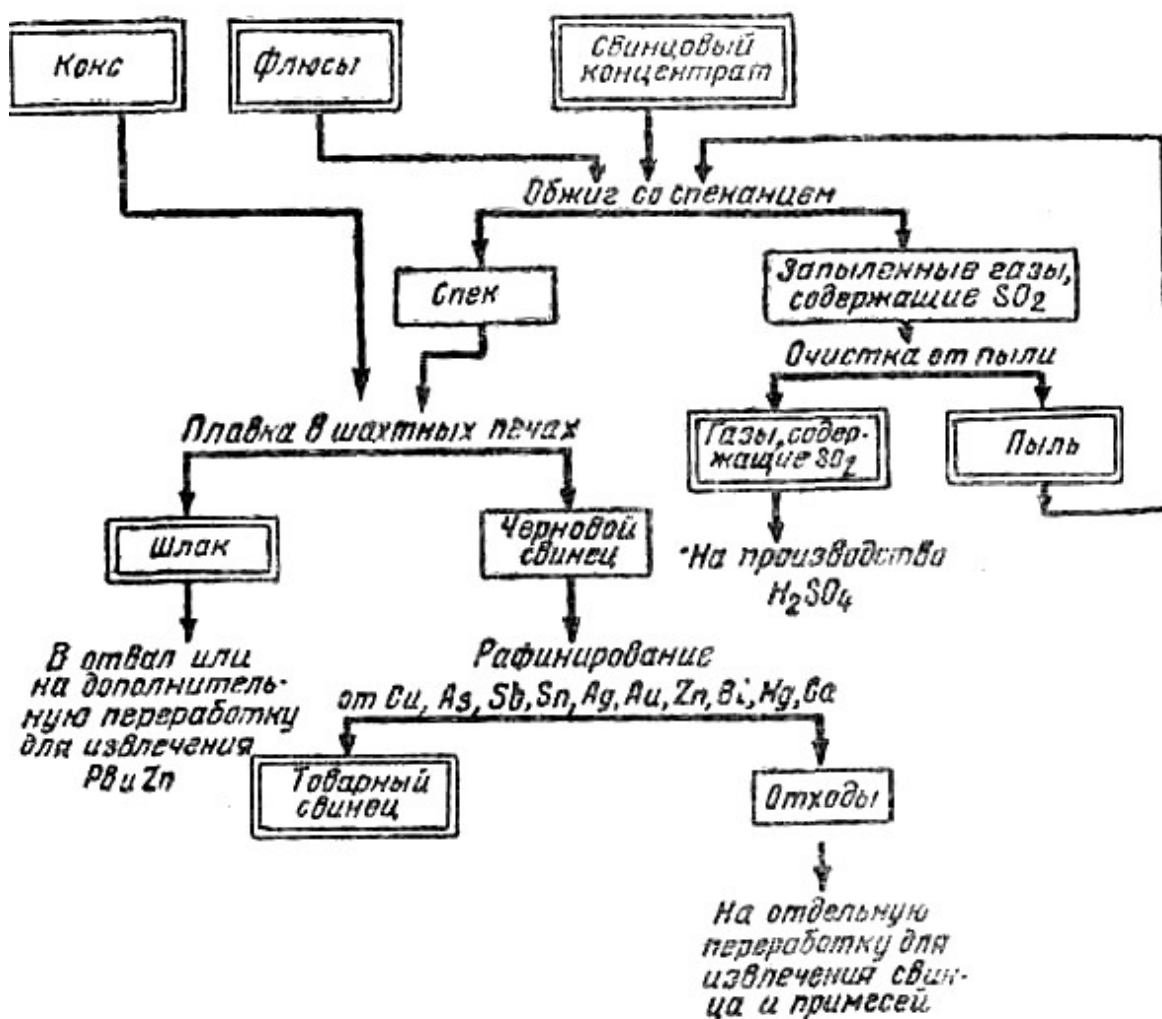


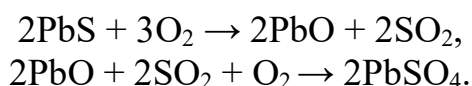
Рис. 57. Схема свинцовой восстановительной плавки

9.3.2. ГОРНОВАЯ ПЛАВКА

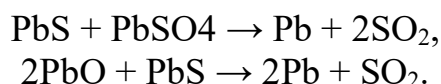
Этот способ, известный с древних времен, теперь применяют для переработки очень богатых концентратов, содержащих 75–78 % Pb.

В шихту, состоящую из почти чистого свинцового блеска и извести,

вдувают воздух; сернистый свинец окисляется:



Окисление протекает медленно. Остаток сульфида взаимодействует с оксидами и сульфатом, выделяя свинец:



Последние две реакции эндотермичны, поэтому для компенсации тепловых потерь к концентрату добавляют небольшое количество мелкого угля или кокса.

Реакции горновой плавки возможны уже при температурах 700–800 °С, недостаточных для плавления шихты, которая в течение всего передела остается твердой. Капли восстановленного свинца выделяются из сыпучей шихты неполно, кроме того, реакции между сульфидами и оксидами прерываются из-за разбавления реагирующих веществ примесями. В итоге свинец извлекается неполно, отход передела – серый шлак – содержит до 30% Pb и его требуется дополнительно перерабатывать.

Горн для выплавки свинца показан на рис. 58.

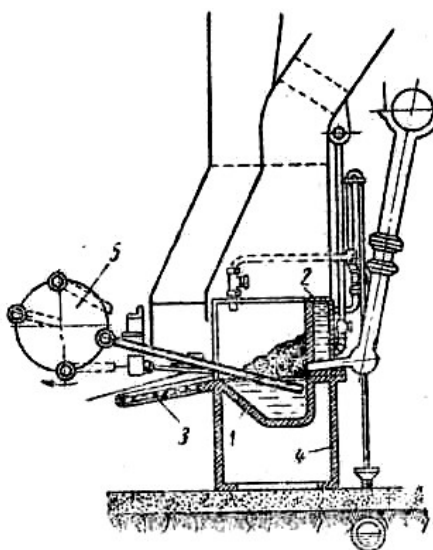


Рис. 58. Горн для выплавки свинца 1 – корыто; 2 – кессон; 3 – наклонная плита; 4 – станина; 5 – механизм для перегребания

Ванной горна служит продолговатый чугунный ящик длиной около 2,5 м, шириной 0,5 м и глубиной 0,25 м при толщине стенок 50 мм. Горн установлен на кирпичной кладке или станине; печное пространство ограничено тремя кессонами, а с фасада – шторой из листового железа, не достигающей до ванны и образующей проем над ней высотой 500 мм

по всей длине переднего борта.

К переднему борту ванны примыкает наклонно поставленная чугунная плита с желобком по ее внешнему краю. В заднем кессоне имеются фурмы, расположенные в одну линию несколько выше борта ванны.

Пуск горна начинается с разогрева ванны и заполнения ее жидким свинцом. На поверхность свинца загружают шихту, состоящую из свинцового концентрата, извести и мелкого кокса или угля. Количество извести составляет 2–3 % от массы концентрата; расход угля 3–8 % от массы шихты. Известь предварительно смешивают с концентратом.

Загрузку располагают так, чтобы она образовала скат от задней стенки к переднему открытому борту ванны; фурмы оказываются под слоем загруженной шихты.

Во время плавки шихту перемешивают ломиком, который приводится в действие механизмом, движущимся по подвесным путям вдоль переднего открытого борта ванны. Конец ломака, погруженный в шихту, совершает движения в вертикальной плоскости и одновременно перемещается вдоль горна.

Рабочий, обслуживающий горн, периодически выгребает часть шихты на наклонную чугунную плиту, сортируя ее по внешнему виду. Недостаточно прореагировавшую шихту он сбрасывает в горн, а серый шлак удаляет. Отделившиеся при этом капли свинца стекают в канавку на внешнем крае плиты.

Газы из печного пространства направляются по газоходу в пылеуловители. До 25–30 % шихты уносится газами в виде пыли, поэтому тщательное пылеулавливание – необходимое условие горновой плавки. Грубая пыль оседает в газоходах и осадительной камере, а тонкая улавливается мешочными фильтрами или электрофильтрами.

При переработке 70–75 %-ных концентратов прямое извлечение в черновой свинец достигает 70 %, а полное извлечение с учетом выхода металла при переработке серого шлака и пыли составляет 95–97%.

Распределение свинца между продуктами горновой плавки характеризуется следующими цифрами; в черновой свинец переходит 65–70% металла, в серый шлак 15 %, в пыль 15–20%. Эти данные показывают, что в современных условиях горновую плавку можно рассматривать только как вспомогательный процесс, позволяющий извлечь из богатых концентратов часть свинца за одну операцию при небольших затратах топлива и флюсов.

Производительность горнов составляет 6–10 т концентратов в сутки на каждый метр длины ванны. Ванны длиной более 2,5 м не делают из-за трудности их обслуживания.

Горновая плавка – вспомогательный, сравнительно дешевый пе-

редел, выгодный при богатых концентратах; однако так выплавляют до 12 % первичного свинца.

9.3.3. РЕАКЦИОННАЯ ПЛАВКА

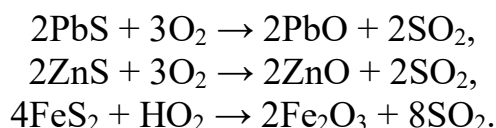
Плавку, подобную по химизму горновой, иногда проводят в электропечах. Свинцовый исходный концентрат, содержащий 65–70 % Pb, окатывают в смеси с измельченным оборотным агломератом и пылью. Окатыши спекают на спекательных машинах при 800 °С. Агломерат, в котором остается 5–6 % S, плавят в электропечах при 1350 °С. В черновой свинец и возгоны извлекается до 98 % Pb и только около 1,5 % его теряется в шлаках. Выход шлаков из-за малого расхода флюсов невелик, а возгоны возвращают на спекание. Расход энергии составляет около 600 кВт·ч/т шихты. Главным достоинством этого способа считают высокий проплав и лучшие условия труда, чем при шахтной или горновой плавке.

9.4. ОБЖИГ И СПЕКАНИЕ СВИНЦОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Чтобы получить огарок в виде кускового спека, пригодного для восстановительной шахтной плавки, свинцовые концентраты в смеси с флюсами обжигают на спекательных машинах.

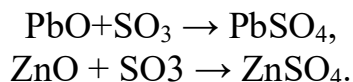
Сульфиды воспламеняются на поверхности шихты в потоке топочных газов зажигателя. Далее при движении тележки над камерами всасывания загораются и нижележащие слои шихты.

Реакции окисления сульфидов экзотермичны:



Сульфиды сурьмы, мышьяка, меди также превращаются в оксиды.

Сернистый газ частично окисляется до SO₃ и образует сульфаты:



По подобным реакциям возможно также образование сульфатов меди и серебра. Наиболее устойчив сульфат свинца, для разложения его необходима температура выше 1000 °С

Оксид мышьяка (III) частично испаряется и уносится потоком газов, а частично окисляется до слаболетучего оксида мышьяка (V). Сурьма

окислается при обжиге до оксида сурьмы (III),(IV) и (V), причем только низший оксид сурьмы: обладает заметной летучестью.

Кислотные оксиды металлов реагируют с основными оксидами, образуя силикаты, ферриты, арсенаты и антимонаты свинца, железа, цинка и других металлов. По этой причине сурьма и мышьяк частично остаются в спеке.

Оксиды свинца, кадмия, сульфиды свинца, сурьмы, олова и металлический свинец при температурах обжига имеют заметные давления паров (табл. 20); они частично улетучиваются и уносятся газами.

Таблица 20

Приближенные данные о летучести некоторых металлов и их соединений

Металлы и соединения	Давление пара, Па, при температуре, °С	
	750–850	1000–1100
Свинец	3,5	666,5–799,8
Оксид свинца	13,3	533,2–1999,5
Сернистый свинец	266,6	2266,1
Сернистая сурьма	1200	17329
Оксид мышьяка (III)	10131	–

Спекание происходит вследствие образования легкоплавких соединений и сплавов. Силикаты свинца и сплавы их с оксидом свинца плавятся в пределах температур 670–883 °С; эвтектики в системе SiO₂ – FeO – CaO имеют температуру плавления 1030–1050 °С, сульфиды и их сплавы плавятся в интервале температур 800–1100 °С.

Преждевременное спекание нежелательно, так как легкоплавкие составляющие будут обволакивать частицы не успевших окислиться сульфидов, прекращая доступ воздуха к их поверхности; в полученном спеке останется неокисленная сера. Однако для разложения сульфатов и хорошего окускования обжиг необходимо заканчивать при 1000–1100 °С.

Преждевременному спеканию материала препятствуют смешанные с концентратом измельченные флюсы, необходимые при последующей плавке, а также возврат (мелкий спек, непригодный для плавки); они разделяют частицы концентрата. Кроме того, вводимый в качестве флюса известняк диссоциирует при обжиге на CaO и CO₂ с поглощением тепла, препятствуя резкому повышению температуры. Таким же регулятором температуры в момент зажигания служит вода, которой увлажняется шихта перед загрузкой на спекательную машину.

Увлажнение способствует слипанию частиц концентрата в комочки, которые в слое лежат менее плотно, чем порошок, а также предупреждает распыление шихты при загрузке. Влажность шихты достигает 8–10 %.

Чтобы полнее выжечь серу, шихту разбавляют 2–3 частями ранее полученного мелкого спека, по крупности непригодного для плавки, либо обжигают дважды (двойной обжиг). Тот или иной способ выбирают в зависимости от состава сырья и местных условий. Количество серы, выжигаемое на 1 м² площади ленты в сутки, от этого почти не зависит; оно колеблется в пределах 0,7–1,2 т.

За последнее время в технике переработки порошкообразных материалов получило распространение окатывание (грануляция). Увлажненный порошкообразный материал перемешивают, пересыпая его в медленно вращающемся барабане или на дне наклонной вращающейся тарели. При этом он комкуется и окатывается, образуя шаровидные окатыши (гранулы) диаметром до 20 мм. Окатыши во многих случаях выгоднее обжигать на спекательных машинах, чем порошок. Тарельчатый (чашевый) гранулятор показан на рис. 59.

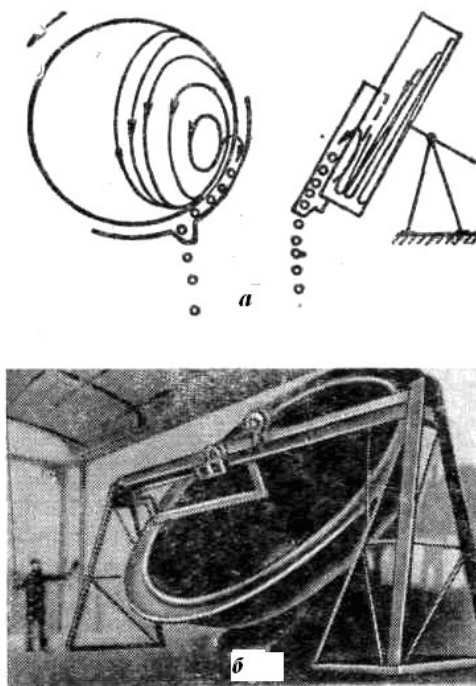


Рис. 59. Чашевый гранулятор:

а – схема окатывания; *б* – общий вид гранулятора

При диаметре 4,2 м он имеет производительность 20–50 т/ч.

Частицы свинцовых концентратов в основном мельче 0,1 мм. Такое же тонкое измельчение флюсов и оборотного спека способствовало бы однородности шихты, но при этом понижается ее газопроницаемость и удорожается передел. Поэтому флюсы измельчают только до 6 мм, а

оборотный спек – до 8 мм. Для измельчения флюсов служат щековые и конусные дробилки, а для спека – валковые.

На спекательную машину шихта загружается пластинчатым питателем через увлажнитель, из которого она подается в маятниковый питатель, качающийся в направлении, перпендикулярном продольной оси машины (рис. 60).

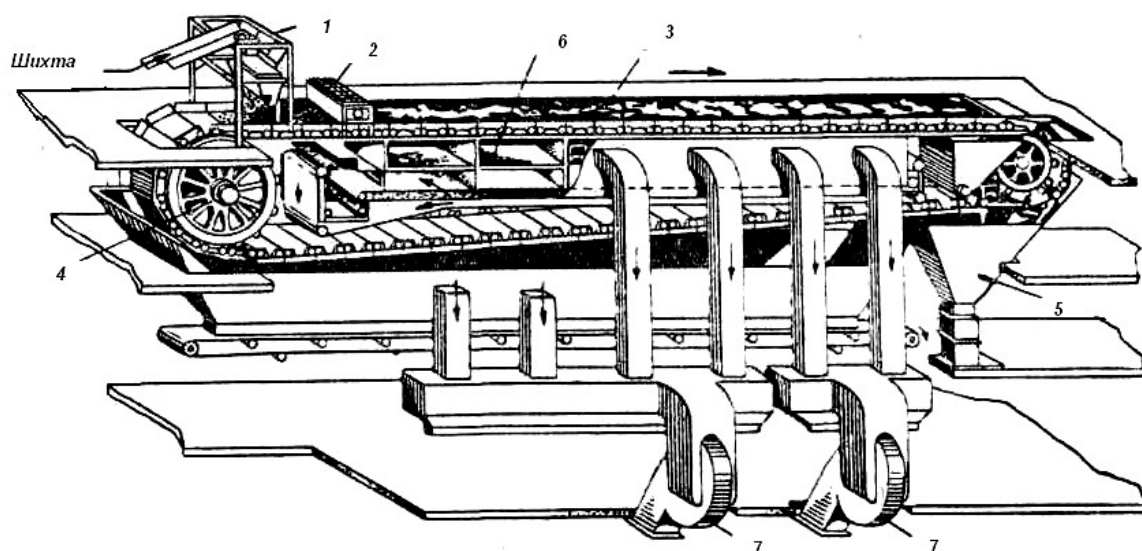


Рис. 60. Спекательная машина: 1 – питатель; 2 – зажигательная печь; 3 – слой шихты на тележках; 4 – ведущие звездочки; 5 – бункер для спека; 6 – камеры всасывания; 7 – эксгаустеры

Маятниковый питатель рассыпает шихту по всей ширине тележки, при движении тележки слой шихты разравнивается неподвижно установленным ножом. Толщину слоя шихты выбирают в зависимости от газопроницаемости материала в пределах 200–300 мм.

Полнота окисления сульфидов зависит от продолжительности пребывания тележки над всасывающими камерами. Скорость движения ее 0,6–1,5 м/мин. Скорость горения сульфидов и температура, развиваемая в слое материала, зависят от количества просасываемого воздуха и регулируются изменением разрежения во всасывающей камере.

Обжиговые газы содержат SO_2 , пары летучих соединений и пыль. Пыль улавливают пылеуловителями, а очищенные газы могут быть использованы для получения серной кислоты, но только в том случае, если содержание SO_2 в них выше 4 %. Наиболее концентрированный газ получается в начале обжига – в первых камерах всасывания. По мере выгорания серы концентрация SO_2 в газах убывает. Для предупреждения разбавления богатых газов бедными, всасывающая камера составлена из нескольких отделений. Для повышения концентрации SO_2 в га-

зах и более полного использования серы практикуется возврат бедных газов на поверхность шихты, находящейся над головными отсеками всасывающей камеры, и повторное просасывание через слой шихты (рис. 61).

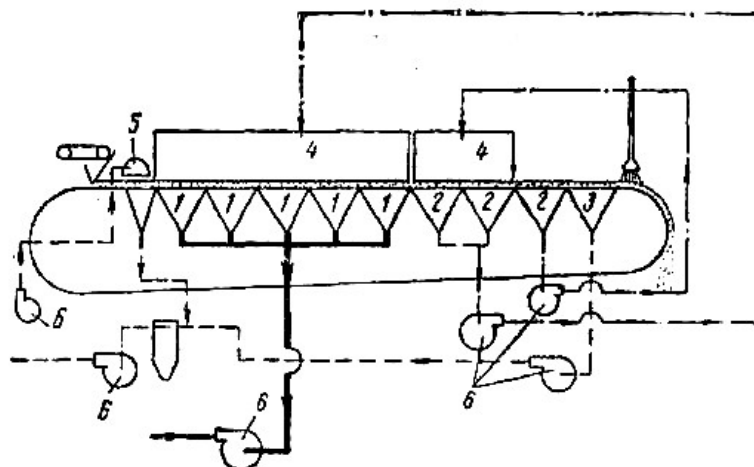


Рис. 61. Схема оборачивания газов при спекании: 1 – камеры богатого газа; 2 – камеры оборотного газа; 3 – камера бедного газа; 4 – зонты над тележками; 5 – зажигательная печь; б – вентиляторы, подающие газы

В последнее время большое внимание уделяют обжигу с дутьем снизу. При этом камеры всасывания спекательной машины превращаются в воздухораспределительные коробки; в них создается не разрежение, а давление. Воздух пронизывает слой шихты снизу вверх. Этим предупреждается быстрое разрушение колосников тележек и облегчается оборот обжиговых газов.

Для улавливания пыли из обжиговых газов применяют рукавные фильтры, представляющие собой мешки диаметром 160–220 мм и длиной 2,8–3,5 м из хлопчатобумажной, шерстяной, синтетической ткани или ткани из стекловолокна. Рукавные фильтры работают по принципу фильтрования запыленного газа через ткань.

Запыленный газ поступает по трубе под горизонтальную перегородку, имеющую патрубки для плотного крепления к ним открытых концов мешков. Закрытые концы мешков подвешены на раме, соединенной со встряхивающим механизмом. Газ просасывается через ткань мешков эксгаустером и выводится по трубе. Пыль остается на внутренней поверхности мешков. Рама, поддерживающая верхние концы мешков, периодически встряхивается механизмом 5; при этом автоматически перекрывается задвижка б и движение газа прекращается. Пыль, осевшая в мешках, при встряхивании падает в бункера 7, откуда затем выгружается шнеком 8 (рис. 62).

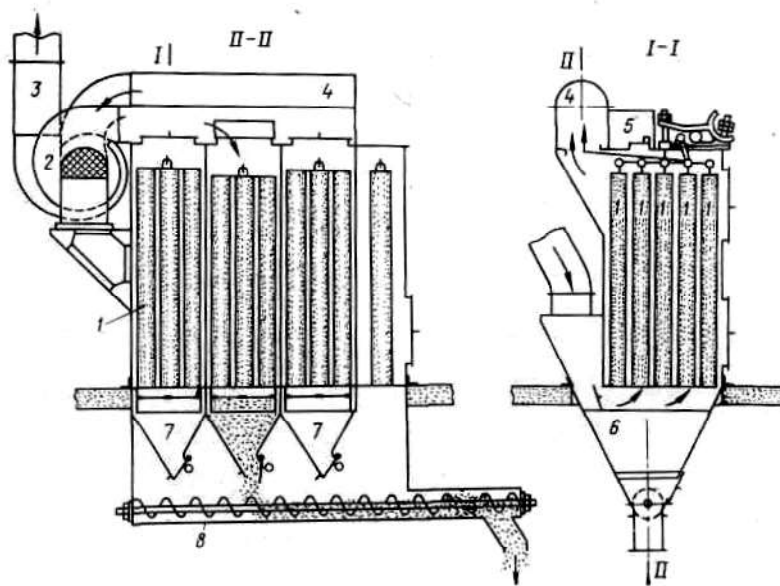


Рис. 62. Рукавный фильтр: 1 – рукава (мешки); 2 – эксгаустер; 3, 4 – газоходы; 5 – встряхивающий механизм; 6 – задвижка, автоматически перекрываемая на время встряхивания; 7 – бункера для пыли; 8 – шнек

Полнота улавливания пыли в рукавных фильтрах достигает 90 %, затраты на их обслуживание невелики. Недостаток этих пылеуловителей – малая пропускная способность ткани, составляющая всего 1–2,5 м³ на 1 м² в минуту.

Устройства для очистки больших количеств газа оказались бы весьма громоздкими, поэтому рукавные пылеуловители пригодны преимущественно в небольших производствах; в частности они нашли применение в металлургии свинца, где количество очищаемых газов сравнительно невелико.

Температура газов, подаваемых в пылеуловитель, не должна быть выше 100 °С, иначе мешки сгорят. В то же время газы должны быть нагреты выше точки росы водяных паров: при конденсации воды на поверхности мешков забиваются поры ткани.

Рукава очищаются от пыли не только механическим встряхиванием, но и воздухом, периодически продуваемым в направлении, обратном движению газа. Для этого несколько секций отключают от общей системы и продувают воздухом для удаления пыли, застрявшей в порах ткани.

В настоящее время в металлургии свинца рукавные фильтры часто заменяют электрофильтрами – более производительными, хотя и хуже улавливающими тонкие частицы окислов свинца и цинка.

9.5. ВЫПЛАВКА ЧЕРНОВОГО СВИНЦА

9.5.1. ТЕХНОЛОГИЯ ПЛАВКИ

Спек плавят в шахтных печах, похожих на печи для плавки медных или окисленных никелевых руд (рис. 63).

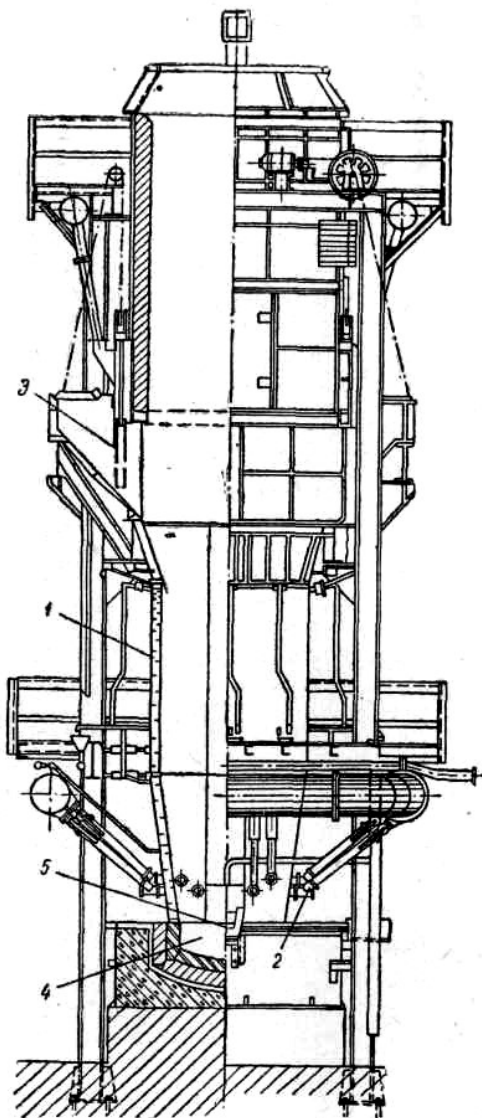


Рис. 63. Шахтная печь для свинцовой плавки: 1—кессоны; 2—фурмы; 3—загрузочные окна; 4—горн; 5—летка для выпуска штейна и шлака

Плавильные печи имеют внутренний горн, выложенный из огнеупорного кирпича на бетонном фундаменте в виде корыта глубиной около 600 мм. Стены горна выложены внутри магнезитовым, а снаружи шамотным кирпичом. Они укреплены железным кожухом и обвязкой из стальных балок.

Для непрерывного выпуска свинца служит сифон – канал сечением 250 x 250 мм, входящий одним концом в горн у лещади, а другим концом в плоскую чашу со сливным желобом. При заполнении горна избыточный свинец вытекает через сифон в чашу, а из нее – в ковш. В случае закупорки сифона для выпуска металла служат летки, расположенные на уровне лещади. Сифон примыкает к середине одной из длинных сторон горна.

Кессоны сделаны, как у печей медной плавки, но по высоте они меньше и установлены в два ряда, один над другим. Нижний ряд кессонов, опирающийся на горн, имеет уклон наружу 5–7 град., в торцах печи кессоны стоят вертикально. Торцовые кессоны имеют проемы для выпускных кессонов – металлических плит с залитыми в них водяными змеевиками и с отверстиями для выпуска шлака и штейна – летками.

Фурмы устроены так же, как и в печах медной плавки. Обычно диаметр их 100–125 мм.

Колошниковое устройство для загрузки шихты и отвода газов в целях оздоровления атмосферы цеха герметизировано.

Длина шахтных печей свинцовой плавки до 8 м; ширина их в области фурм 1,4–1,6 м, высота от фурм до колошника 5–6 м

В печь загружают спек, уже содержащий флюсы, необходимые для образования шлака, и кокс. Иногда часть флюсов, лучше золотосодержащих, задают непосредственно в печь, избегая дорогого измельчения.

Крупность основной массы шихты до 100 мм; содержание мелочи (размер куса меньше 25 мм) не должно превышать 10–15 %. Загрузку регулируют сходом сыпи, поддерживая уровень ее на колошнике постоянным.

Главная масса кокса сгорает в области фурм; температура здесь достигает 1250–1300 °С, а на отдельных участках и 1550 °С. Продукты горения устремляются вверх, пронизывая шихту и передавая ей свое тепло. Температура в горне ниже, чем в фурменной области (900–1200 °С); температура отходящих колошниковых газов 250–400 °С.

Состав газа по высоте печи изменяется. В области фурм углерод кокса сгорает до CO_2 . Угольный ангидрид, проходя вместе с другими газами в вышележащие слои раскаленного кокса, превращается в окись углерода. При дальнейшем движении газов содержание CO в них снижается, а содержание CO_2 возрастает главным образом в результате восстановления окислов металлов.

Еще при спекании основная масса свинца связывается в силикаты, имеющие температуру плавления около 700 °С. Вскоре после загрузки в шахтную печь силикаты начинают плавиться и растворять в себе оксиды других металлов. Поэтому восстановление оксидов свинца, железа и других металлов при свинцовой шахтной плавке происходит главным

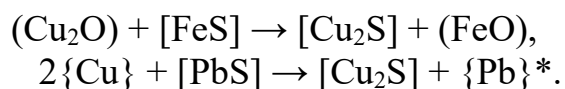
образом из силикатного расплава, стекающего вниз, навстречу потоку горячих восстановительных газов.

Сродство железа к кислороду значительно выше, чем свинца. При плавке можно поддерживать температуру и концентрацию CO в газах, при которых будет восстанавливаться практически весь свинец, а железо в виде FeO переходить в шлак.

При частичном восстановлении железа оно не загрязняет свинец, так как нерастворимо в жидком свинце. Несмотря на это, стараются, чтобы железо не восстанавливалось: оно дает в печи настывшие, осложняющие плавку, а обедненный закисью железа шлак теряет некоторые нужные свойства.

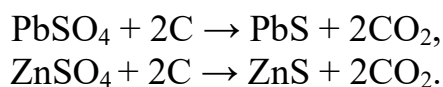
Примеси меди, висмута, сурьмы, мышьяка и других металлов восстанавливаются попутно со свинцом и растворяются в расплавленном свинце.

Сульфиды свинца, меди и железа, не окислившиеся при обжиге, сплавляясь, образуют штейны с температурами плавления 950–1100° С. Независимо от того, с каким металлом была связана сера в спеке, в штейн переходят металлы, имеющие наибольшую разность сродства к сере и кислороду, т. е. прежде всего медь, свинец и железо. Окончательный состав штейна устанавливается в итоге взаимодействия его со шлаками и с черновым свинцом:

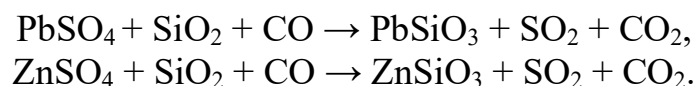


* (Здесь, как и прежде, круглыми скобками показаны концентрации в шлаке, квадратными – в штейне, фигурными – в металле).

Сульфаты свинца, цинка и других металлов восстанавливаются до сульфидов, например:



Возможно также разложение сульфатов под действием кремнезема или силикатов:



Практика показывает, что восстановление сульфатов совершается быстрее, чем разложение, поэтому десульфуризация при свинцовой плавке не превышает обычно 20–40 %, остальная сера переходит в штейн.

1. Штейны свинцовой плавки имеют плотность в пределах 4800–5200 кг/м³. В горне они располагаются между свинцом и шла-

ком, образуя отдельный жидкий слой.

Благородные металлы присутствуют в спеке в элементарном состоянии (серебро также в виде Ag_2S). Жидкие свинец и штейн хорошо растворяют золото и, серебро, поэтому благородные металлы концентрируются в этих продуктах плавки. Для извлечения золота, серебра и свинца из штейнов необходимы дополнительные переделы, сопряженные с потерями металлов и затратами. Поэтому получение штейнов нежелательно. Образование штейна может быть оправдано только при плавке медистых концентратов. Если такой концентрат обжечь до полного удаления серы, медь при плавке восстановится до металла и растворится в свинце. В горне печи, где температура ниже, чем около фурм, медь может выкристаллизовываться, закрывая сифон, и давать настыли на стенах горна, постепенно уменьшая его вместимость. Поэтому при обжиге медистых концентратов оставляют в спеке серу, необходимую для образования штейна. В этом случае основная масса меди переходит при плавке в штейн и настыли на горне не образуются.

Оксид цинка при свинцовой плавке восстанавливается до металла, пары которого уносятся газами, снова окисляясь в них до оксида. Часть оксида цинка растворяется в шлаке. Сернистый цинк распределяется между штейном и шлаком. В шлаке он мало растворим, и присутствует в виде взвеси, повышающей вязкость шлака. Из-за этого цинковистые концентраты лучше обжигать намертво – до полного удаления серы.

При совместном присутствии меди и цинка также предпочитают полный обжиг, так как сернистый цинк для плавки опаснее, чем медь, с выделением кристаллов которой можно бороться, повышая температуру в горне.

Выход штейна при свинцовой плавке невелик. Отдельный выпуск его из печи труден из-за малой толщины слоя, поэтому шлак и штейн выпускают вместе в обогреваемый передний горн. По мере накопления штейн из переднего горна выпускают через летки и направляют на отдельную переработку. Примеры состава штейнов приведены ниже, %:

Штейн	1	2	3	4
Cu	10,2	19,5	28,8	35,0
Fe	38,8	37,1	19,8	15,0
Pb	17,8	11,6	17,7	15,0
Zn	5,4	5,5	7,0	7,0
S	21,0	21,7	20,0	20,0

2. Колошниковые газы над уровнем сыпи содержат значительное количество оксида углерода, но обычно они разбавлены воздухом и в качестве горючего непригодны.

Пыль, выносимая газами, частично оседает в газоходах, а наиболее тонкие фракции ее улавливают электрофилтрами или рукавными

фильтрами. Пыль из газоходов возвращают в шихту обжига. В тонкой пыли концентрируются кадмий и рассеянные металлы, пары летучих соединений которых выносятся из печи потоком газов. Эту пыль направляют на переработку отдельно для извлечения ценных составляющих.

Ниже приведен примерный состав пыли, улавливаемой из газов свинцовой плавки электрофильтрами и рукавными фильтрами, %:

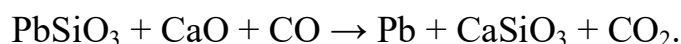
Пыль	1	2	3
Cd	0,40	1,57	2,30
Pb	77,8	63,83	57,58
Zn	2,51	13,20	8,80
As	0,045	0,34	0,54.

Наиболее ценная составляющая пыли – кадмий; его извлекают отдельной переработкой.

3. Шлаки, удовлетворяющие условиям свинцовой плавки, должны плавиться при 1150–1200 °С. Слишком легкоплавкие шлаки быстро стекают в горн, восстановление окиси свинца из них неполное. При слишком тугоплавких шлаках обязателен перерасход топлива.

Основное назначение шлака – связать и удалить из печи оксиды железа и кремнезем; однако шлаки, состоящие только из FeO и SiO₂, имеют высокую плотность и плохо отделяются от штейнов. Кроме того, достаточно легкоплавкие сплавы этих окислов содержат много FeO, что способствует восстановлению железа при плавке до металла.

Оксид кальция понижает плотность шлака и способствует полноте восстановления свинца, вытесняя его из силикатов, так как сродство оксида кальция к кремнезему больше, чем оксида свинца:



При плавке шихт с повышенным содержанием цинка следует предусматривать возможность растворения в шлаках значительных количеств его оксида, возрастающую с повышением содержания FeO и убывающую с увеличением содержания SiO₂ и CaO.

Ниже приведены составы шлаков, наиболее выгодные для плавки цинковистых шихт, %:

Шлак	1	2	3	4
SiO ₂	30,6	23,5	19,8	16,3
FeO	38,3	39,2	39,9	40,1

CaO	16,1	12,3	9,9	8,6
ZnO	5,0	15,0	20,0	25,0.

Свинца в шлаках бывает от 0,9–1,5 %, меди 0,2–1,0 %. Часть свинца присутствует в виде неотстоявшихся капель металла и штейна, поэтому полезно отстаивание шлаков в обогреваемых отстойниках, где они к тому же, накапливаясь, усредняются перед дальнейшей переработкой. Отстойники подобны электропечами: через свод в шлак опущены три угольных электрода. Протекающий через слой шлака электрический ток нагревает его, поддерживая в жидком состоянии.

9.5.2 ВОЗГОНКА СВИНЦА И ЦИНКА ИЗ ШЛАКОВ

Свинец и цинк, растворенные в шлаке в виде оксидов и силикатов, извлекаются возгонкой в шлаковозгоночных печах. Такую печь собирают из кессонов на охлаждаемой водой чугунной плите. Печь имеет сечение от 2,5 x 3,5 до 3 x 7 и высоту от 3 до 10 м. На длинных сторонах ее имеется 11–36 фурм диаметром до 100 мм. Выше уровня их заливают жидкий шлак. Через фурмы вдувают угольную пыль, служащую топливом и восстановителем. В полости всплывающих воздушных пузырей уголь сгорает до СО, который восстанавливает оксиды свинца и цинка из шлака. В восстановлении участвуют и частицы угля, всплывающие в шлаке главным образом с помощью возникающих на них газовых оболочек из смеси СО и СО₂.

При температуре в печи около 1300 °С восстановленные металлы и сульфид свинца испаряются; пары их, вынесенные на поверхность шлака, окисляются газами и увлекаются ими в виде тонкой пыли, содержащей 15–25 % PbO и 60–75 % ZnO. Газы охлаждают, используя тепло их в паровых котлах и для подогрева воздуха, и затем пыль улавливают в рукавных фильтрах. После продувки полезно еще раз выдержать шлак в обогреваемом отстойнике.

Этим способом удается извлекать из шлаков до 90 % Zn и 95–98 % Pb. Пыль перерабатывают в цинковом производстве.

Шлаковозгоночные печи действуют периодически, перерабатывая за один прием 40–50 т шлака в течение 2 ч. Расход угля – около 20 % от массы шлака. Установка для возгона цинка и свинца из шлаков показана на рис. 64.

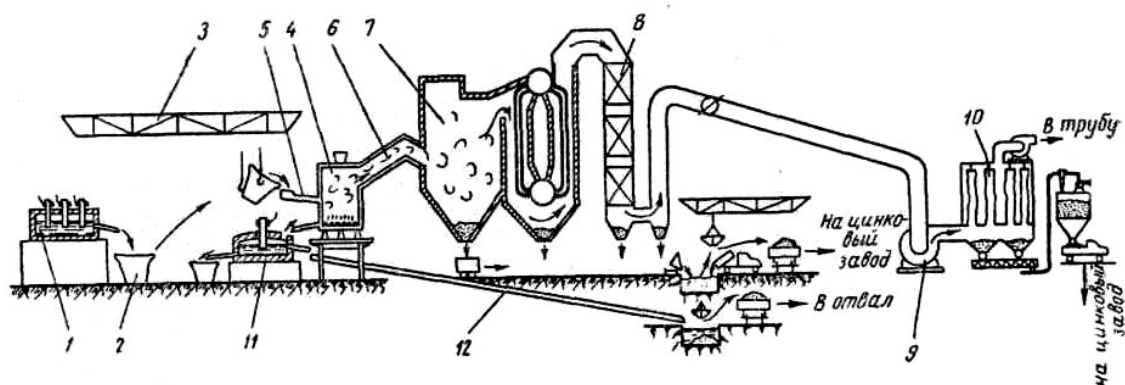


Рис. 64. Схема установки для возгонки свинца и цинка из шлаков: 1 – электрообогреваемый отстойник; 2 – ковш со шлаком; 3 – мостовой кран; 4 – шлако-возгоночная печь; 5 – желоб для заливки шлака; 6 – газоход; 7 – камера для дожигания СО и паровой котел; 8 – нагреватель для воздуха; 9 – вентилятор; 10 – рукавный фильтр; 11 – электрообогреваемый отстойник; 12 – желоб, ведущий в бассейн для грануляции шлака

9.5.3. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ СВИНЦОВОЙ ПЛАВКИ

Производительность шахтных печей свинцовой плавки (проплав) колеблется в пределах от 40–80 т/м², в зависимости от состава шихты и качества спека. Однородный по крупности прочный спек, легко проницаем для газов, поэтому он способствует равномерному горению топлива и лучшему его использованию. С этими же условиями связан расход дорогого топлива – кокса, который колеблется в пределах 8–17 % от массы шихты. Снижению затрат на кокс может способствовать подогрев воздуха в рекуператорах при сжигании природного газа, а также обогащение воздуха кислородом. Добавление к воздуху чистого кислорода до содержания его около 25 % снижает расход кокса на 5–9 %, повышает проплав и уменьшает на 20–25% вынос пыли.

Извлечение свинца в черновой свинец зависит от состава сырья, выхода побочных продуктов и способов их переработки. Из концентратов, в которых мало меди и цинка извлекается до 95% Pb и благородных металлов, а при значительном содержании этих примесей – только около 90 %.

9.6. РАФИНИРОВАНИЕ ЧЕРНОВОГО СВИНЦА

Черновой свинец имеет обычно такой состав: 96–99 % Pb; 0,05–2,4 %

Cu; до 0,45 % As; 0,6–0,9 % Sb; до 0,2 % Sn; 0,005–0,07 % Bi; до 0,6 % Ag.

По ГОСТ 3778 предусмотрено шесть марок свинца, содержащих не менее свинца, % от 99,99954 до 99,9.

Задача рафинирования состоит в удалении примесей и повышении содержания свинца до уровня стандартных норм. Попутно из свинца извлекают благородные металлы, медь, висмут, мышьяк, олово и сурьму в виде отходов, пригодных для последующего выделения металлов в чистом виде. Схема рафинирования показана на рис. 65.

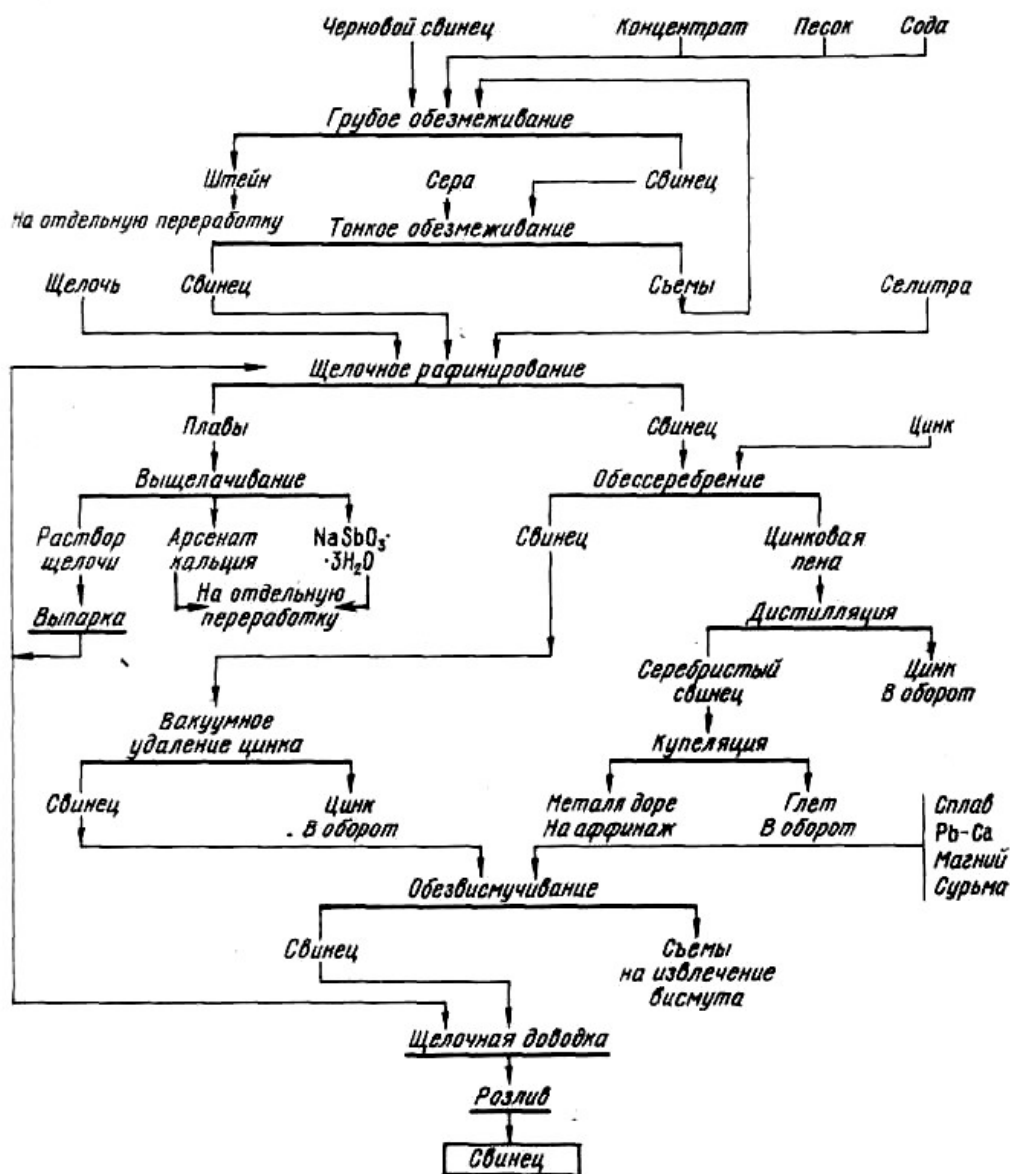


Рис. 65. Схема рафинирования черного свинца

Основным аппаратом для работы по этой схеме служит чугунный или стальной котел, обогреваемый мазутом, газом или электричеством. Котлы устанавливают в кирпичной кладке, как это показано на рис. 66. Топоч-

ные газы проходят по кольцевому каналу, окружающему котел, и отводятся в дымовую трубу. Емкость котлов по жидкому свинцу 100–150 т, иногда она достигает 350 т. Котлы заполняются и откачиваются центробежными насосами, переносимыми мостовым краном из котла в котел. Для перемешивания свинца служат переносные мешалки (рис. 66, б). Вращаясь со скоростью 100–160 об/мин, мешалка направляет ток свинца сверху вниз, образуя воронку на поверхности жидкого металла. Реагенты, подаваемые в эту воронку, увлекаются током свинца, хорошо распределяясь по всему объему котла.

Автоматическое регулирование температуры значительно упрощает рафинирование свинца и удешевляет производство, наиболее удобен обогрев котла электричеством.

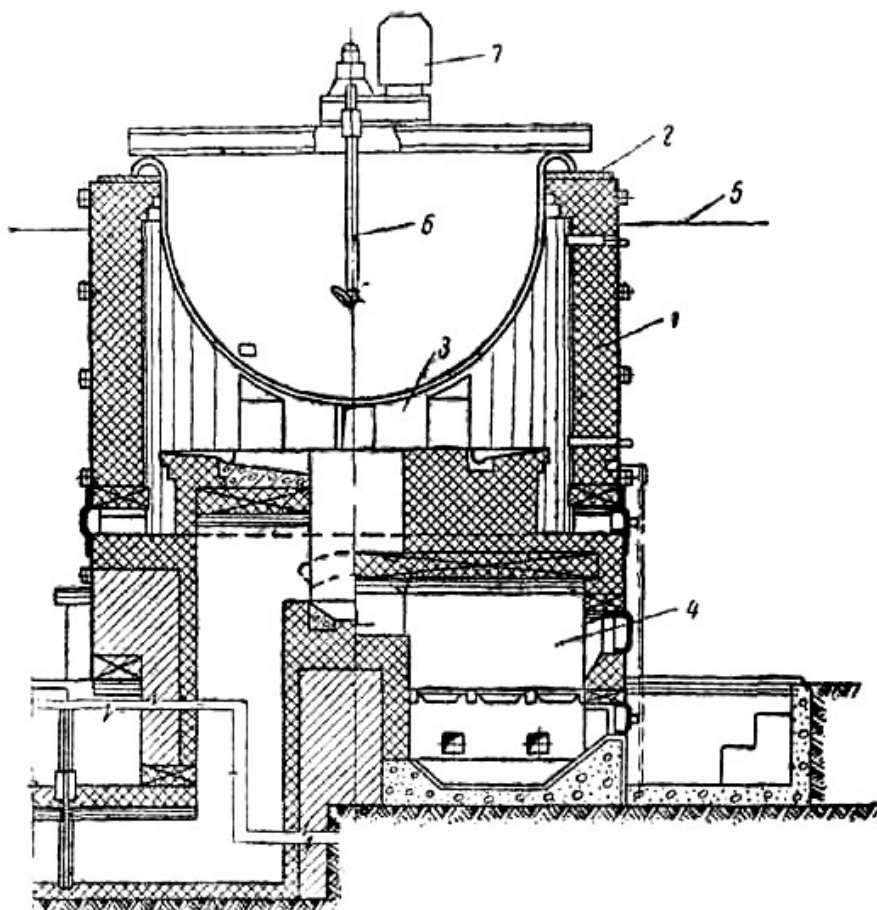


Рис. 66. Котел для рафинирования свинца: 1 – кирпичная кладка; 2 – стальное опорное кольцо; 3 – донные опоры; 4 – топка; 5 – рабочая площадка; 6 – мешалка; 7 – мотор и редуктор

9.6.1. УДАЛЕНИЕ МЕДИ

Этот передел называется также обезмеживанием. Растворимость ме-

ди уменьшается с понижением температуры. При охлаждении свинца из него выкристаллизовывается твердый раствор свинца и меди плотностью около 9. Плотность жидкого свинца около 10, и кристаллы твердого раствора всплывают на его поверхность.

Степень удаления меди тем больше, чем ниже температура охлаждения ванны. Однако с понижением температуры возрастает вязкость жидкого свинца, всплывание твердых частиц в нем замедляется, и съемы механически удерживают в себе много жидкого свинца.

Чтобы захватить возможно меньше свинца, котел сначала медленно охлаждают до 450–500 °С и удаляют «сухие» съемы. Для этого применяют ковши с дырчатым дном, переносимые мостовым краном. При 500 °С съемы порошкообразны и увлекают с собой сравнительно мало свинца.

Затем свинец перекачивают в другой такой же котел и охлаждают до 330–340 °С, получая в съемах вязкую массу, пропитанную жидким свинцом. Такие «жирные» съемы возвращают на первое рафинирование.

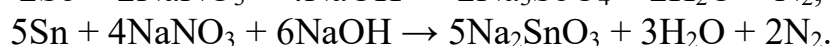
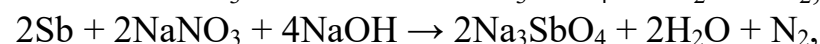
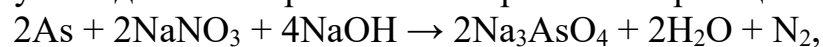
Описанные выше операции называют грубым рафинированием. Оно позволяет снизить содержание меди только до 0,2–0,3 %. Для дальнейшего тонкого рафинирования в свинец при 330–350 °С вмешивают элементарную серу. Медь образует с серой не растворимую в свинце полусернистую медь, всплывающую при отстаивании в виде твердых частиц. Съемы тонкого рафинирования состоят из Cu_2S и PbS . Перед снятием их температуру повышают до 370 °С для уменьшения механического захвата свинца. После обработки серой в свинце остается не более 0,003 % Cu .

Сульфидные съемы, содержащие, например, 95 % Pb и 3 % Cu , поступают в оборот: их вместе с жирными съемами добавляют в первый котел при обработке следующей порции свинца.

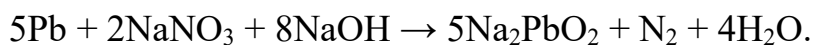
Переработка сухих медистых съемов – это самостоятельный передел.

9.6.2 УДАЛЕНИЕ ОЛОВА, МЫШЬЯКА И СУРЬМЫ

Эти примеси имеют большее сродство к кислороду, чем свинец. Для удаления их жидкий свинец обрабатывают при температуре 420–450 °С жидким расплавом едкого натра и селитры. Селитру добавляют постепенно, предупреждая ее непроизводительное разложение. Иногда, стремясь сэкономить щелочь, сохранив прежний объем плава, добавляют хлористый натрий, который, однако, повышает вязкость и затрудняет переработку отходов. Селитра окисляет примеси по реакциям:



Попутно окисляется и небольшое количество свинца с образованием пловбита натрия:



Хлористый натрий не участвует в процессе, а служит только для увеличения объема солевого расплава.

Аппарат для этого передела (рис. 67) снабжен насосом, подающим свинец из котла в реакционный цилиндр на слой расплавленных солей. Струя свинца разбивается на мелкие капли, имеющие суммарно большую поверхность, необходимую для быстрого окисления примесей. Пройдя в виде капель через слой солевого сплава, свинец вытекает в котел, откуда вновь забирается насосом и так циркулирует через реакционный цилиндр до достижения необходимой полноты очистки.

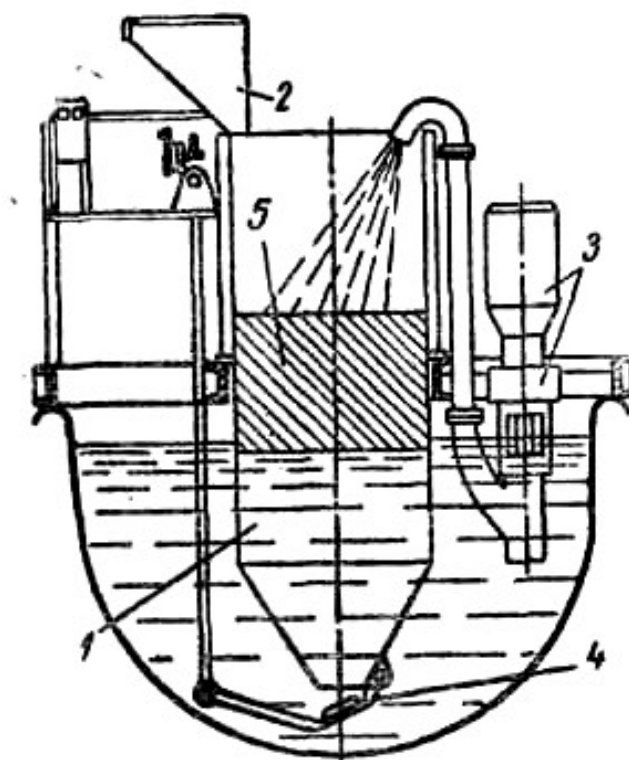


Рис. 67. Аппарат для щелочного рафинирования свинца: 1 – реакционный цилиндр; 2 – бункер для селитры; 3 – насос и мотор к нему; 4 – клапан; 5 – слой солевого расплава

Соли, образованные примесями, остаются в сплаве в виде суспензии. По мере накопления их щелочной сплав густеет – это признак необходимости его заменить. Клапан перекрывают, и свинец, накапливаясь в цилиндре, вытесняет сплав в поставленный для него ковш, а в аппарат заливают свежую порцию щелочного сплава.

Насыщенный примесями сплав перерабатывают гидрометаллургическим способом, получая из него арсенат кальция, применяемый в сельском хозяйстве, антимонат натрия, годный для выплавки сурьмы, а также щелочь, которую вновь используют для рафинирования свинца. Примеси олова в свинце обычно мало, и оно редко накапливается в плавах; однако способ извлечения соединений олова также известен.

9.6.3. УДАЛЕНИЕ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА

Для удаления серебра и золота – обессеребрения в расплавленный свинец при температуре около 450 °С добавляют цинк, образующий с серебром и золотом химические соединения, температуры плавления которых таковы, °С:

Ag_2Zn_3	665;
Ag_2Zn_5	636;
AuZn	725;
Au_3Zn_5	664;
AuZn_5	475.

Кроме того, цинк дает с серебром и золотом многочисленные твердые растворы, точка плавления которых выше точки плавления свинца. Химические соединения и твердые растворы цинка с благородными металлами имеют меньшую плотность, и они всплывают над свинцом, образуя на его поверхности корку серебристой или цинковой пены.

Цинк ограничено растворим в свинце, избыток его также всплывает над свинцом в виде насыщенного раствора свинца в цинке. Таким образом, пена на поверхности свинца представляет собой сложный продукт, содержащий благородные металлы, свинец и цинк. Примеси мышьяка, сурьмы и олова увеличивают расход цинка и затрудняют отделение пены, поэтому они должны быть предварительно удалены.

Для удаления из свинца благородных металлов служат те же стальные котлы. Цинк вводят в несколько приемов, вмешивая его мешалкой. При этом последовательно снимают несколько пен: первые из них богаты, а последние бедны благородными металлами; бедные пены – продукт обратный.

Первой добавкой при 500 °С служит бедная пена от предыдущего передела. После полного расплавления содержимое котла перемешивают мешалкой 20–30 мин, затем охлаждают до 450–480 °С и снимают первую пену. Так же поступают после следующих добавок.

Вторую и последующие добавки цинка дают в соответствии с ана-

лизами проб металла на серебро и золото. Перед каждой очередной добавкой свинец разогревают до 450–480 °С, а перед съемом пены охлаждают до 340–350 °С. Обычно для удаления серебра до 3 г/т достаточно трех добавок цинка.

На весь передел, включая разогрев и охлаждение свинца, затрачивается 10–12 ч. Расход цинка зависит от состава перерабатываемого свинца и обычно составляет 1–1,5 % (по массе), расход топлива – около 3 % от массы свинца.

Богатая пена после вытапливания из нее части свинца (ликвации) или отжатия под прессом имеет, например, такой состав: 10 % Ag, 25 % Zn и 65 % Pb.

9.6.4 ПЕРЕРАБОТКА ЦИНКОВОЙ ПЕНЫ

Цинк из пены удаляют дистилляцией, пользуясь большей его летучестью по сравнению со свинцом и благородными металлами. Для отгонки пену нагревают в графитовой реторте (рис. 68) в течение 5–8 ч при 1100–1200 °С.

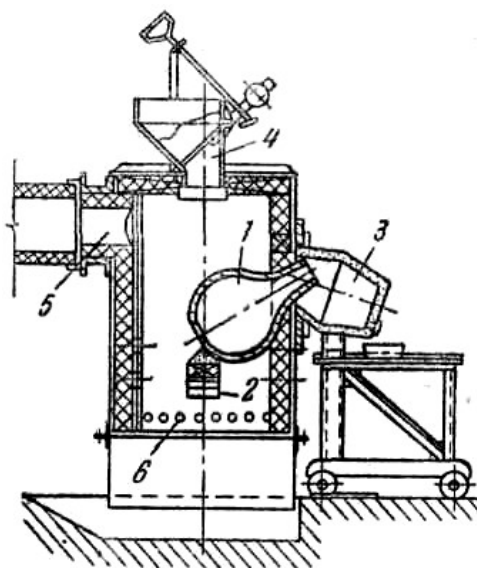


Рис. 68. Ретортная печь для дистилляции цинка из пены: 1 – реторта из графита; 2 – опора; 3 – конденсатор на тележке; 4 – загрузочный бункер для кокса; 5 – дымоход; 6 – колосниковая решетка

Пары цинка отводят из реторты и конденсируют. Чтобы избежать окисления цинка, в реторту вместе с пеной загружают 3–4 % древесного угля или мелкого антрацита.

На некоторых заводах цинк из пены отгоняют в небольших круглых электропечах, пары его не конденсируют в металл, а сжи-

гают, получая окись. Пена в печи находится под слоем шлака, служащего телом нагрева; в него погружены опущенные через свод угольные электроды.

Электропечной способ позволяет проводить дистилляцию при $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ и достигать лучшего извлечения благородных металлов в сплав со свинцом (до 95 %), а цинка – в оксид (до 93 %); однако оксид цинка приходится подвергать отдельной гидрометаллургической переработке, в то время как цинк из ретортной печи можно сразу направлять на рафинирование свинца от серебра и золота.

Серебристый свинец, полученный тем или иным способом, подвергают купеляции – окислению свинца до глета PbO в небольших отражательных печах при $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и энергичной подаче воздуха (рис. 69).

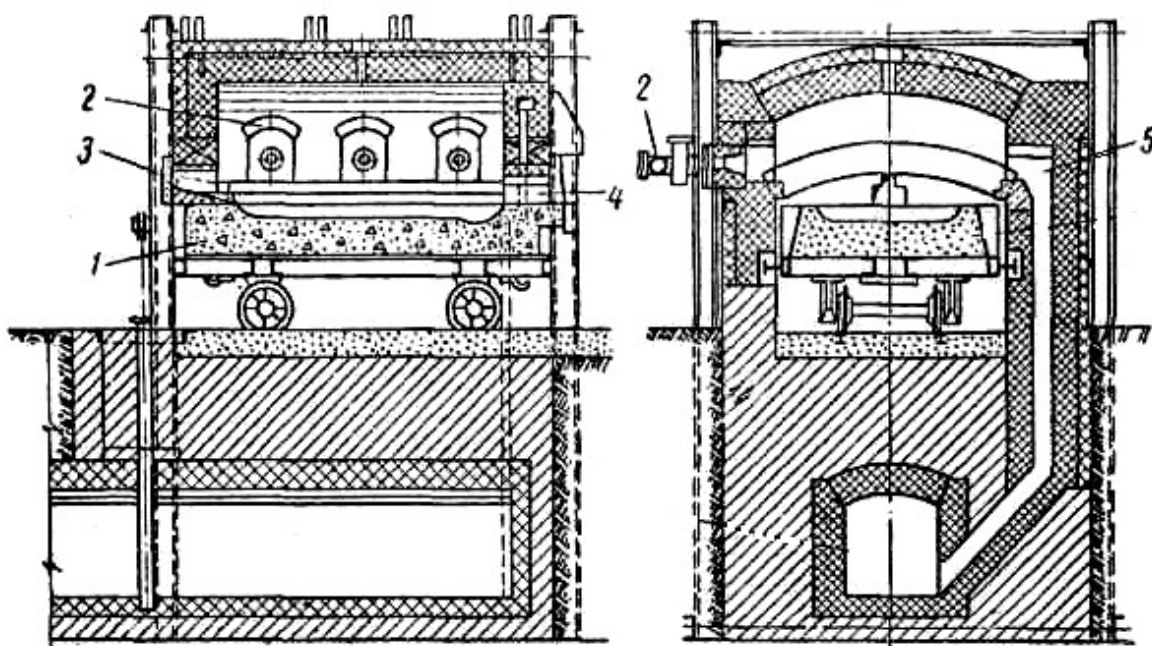


Рис. 69. Купеляционная печь: 1 – купель на тележке; 2 – форсунки; 3 – устройство для подачи воздуха; 4 – отверстие для выпуска глета; 5 – дымоход

Ванну купеляционной печи – купель выкладывают из периклазового кирпича в железном кожухе и устанавливают на тележке, стенки защищают кессонами. Жидкий глет, всплывающий на поверхность сплава, постепенно выпускают, а в ванну загружают новые порции серебристого свинца, накапливая в ней золото и серебро.

После наполнения ванны золотосеребряным сплавом окончательно окисляют остатки свинца. Образующиеся при этом небольшие количества глета впитываются в стенки купели. Сплав золота с серебром (металл доре) разливают в изложницы и отправляют на аффинажные заводы для рафинирования и разделения на золото и серебро.

9.6.5 УДАЛЕНИЕ ЦИНКА

После обессеребрения в свинце остается избыток введенного цинка, составляющий около 0,7 % от массы свинца.

Для удаления цинка известно несколько способов, из них частое применение теперь находит отгонка в вакууме.

Предназначенный для этого аппарат (рис. 70) переносят краном и устанавливают на обычном котле. На раме аппарата укреплен перевернутый стальной стакан с охлаждаемым водной водой днищем; он сообщается с вакуум-насосом. По оси стакана проходит стальная труба, в ней – вал свинцового насоса. От насоса вверх отходят трубки с разбрызгивателями и стальными дисками на концах. При 600 °С и остаточном давлении в стакане около 6,66 Па включают свинцовый насос.

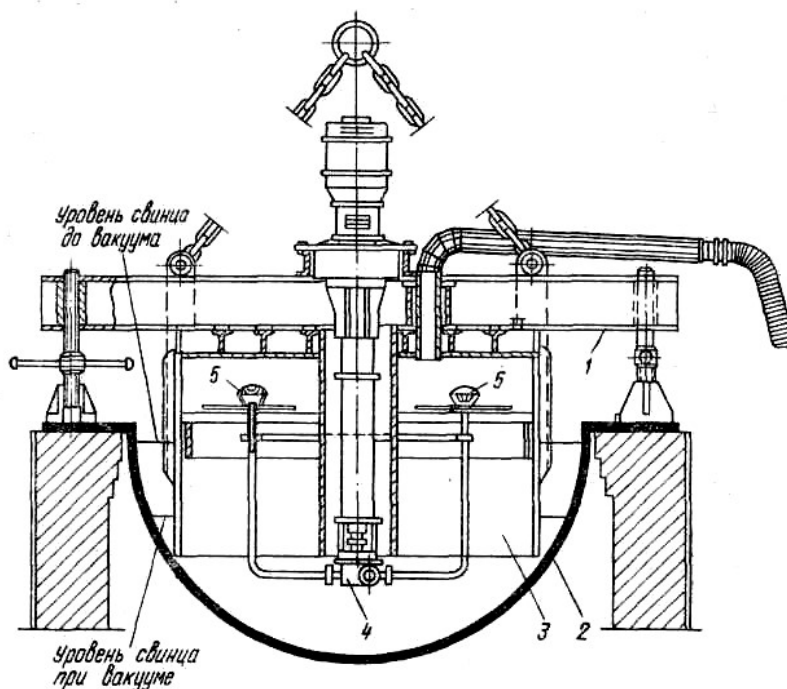


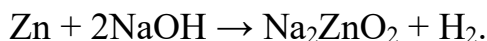
Рис.70. Аппарат для вакуумного обесцинкования свинца: 1 – опорная рама; 2 – котел; 3 – стальной стакан с охлаждаемым днищем; 4 – насос для свинца; 5 – разбрызгиватели свинца с отбойными дисками

Свинец, забираемый насосом из котла, подается в боковые трубки и разбрызгивается в вакуумном пространстве, а падающие капли его дополнительно разбиваются на стальных дисках. Большая суммарная поверхность капель способствует быстрому испарению цинка.

Пары цинка конденсируются вместе с некоторым количеством свинца в виде крупных кристаллов на дне стакана. После пятичасовой рабо-

ты аппарата в свинце остается около 0,3–0,5 % Zn. Аппарат снимают и скалывают с его днища конденсат, содержащий 60 % Zn и 40 % Pb. Этот конденсат пригоден для обессеребрения свинца.

На многих заводах цинк удаляют также щелочным способом, подобно олову, мышьяку и сурьме, однако селитра здесь не требуется: цинк хорошо окисляется щелочью по реакции



Отработанные плавы выщелачивают водой для извлечения оксида цинка и регенерации щелочи.

Вакуумное рафинирование лучше щелочного тем, что оно позволяет выделить часть цинка в виде сплава со свинцом, пригодного для удаления благородных металлов. Вместе с тем вакуумное рафинирование не обеспечивает получения товарного свинца, и остаточный цинк после него приходится удалять щелочным способом.

9.6.6 УДАЛЕНИЕ ВИСМУТА

Для удаления висмута в свинец при температуре около 350 °С добавляют магний и кальций, образующие с висмутом химические соединения и твердые растворы, нерастворимые в металлическом свинце и всплывающие на его поверхность. Температуры плавления некоторых таких соединений даны ниже, °С:

Bi_3Ca	507;
Bi_2Ca_3	928;
Bi_2Mg_3	715.

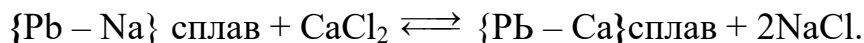
При работе только с кальцием удается понизить содержание висмута до 0,05 %; при совместном действии кальция и магния – до 0,008 %. Последующая небольшая присадка сурьмы снижает содержание висмута до 0,004–0,006 % вследствие образования нерастворимых в свинце интерметаллических соединений типа Bi_mSb_n

Магний вводят в свинец в виде чушкового металла, а кальций – в виде 3%-ного сплава со свинцом. Магний и кальций вмешивают в свинец в два приема: сначала $\frac{3}{4}$ расчетного количества, а потом остаток. После 30-минутного перемешивания снимают богатые висмутовые съемы, из которых затем извлекают висмут; съемы от второй присадки поступают в оборот. Далее, тщательно очистив поверхность свинца от съемов, вмешивают измельченную сурьму.

Висмутовые съемы переплавляют и отливают в аноды для электролиза. Висмут при электролизе переходит в анодный шлам, из

которого затем его выплавляют.

Свинцовокальциевый сплав, необходимый для рафинирования свинца от висмута, готовят на месте. При непосредственном сплавлении значительная часть кальция окисляется, поэтому сначала готовят сплав свинца с натрием, который потом обрабатывают расплавленным хлористым кальцием при температуре около 700 °С:



Такое приготовление сплава обходится дешевле, чем сплавление металлов.

9.6.7. УДАЛЕНИЕ МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ

После очистки от висмута в свинце остаются избытки магния, кальция и сурьмы, а также небольшое количество цинка, оставшегося после вакуумного рафинирования. Все эти примеси удаляют щелочным способом, окисляя их небольшим количеством селитры. Окончательно очищенный свинец разливают в изложницы.

Описанный в этом параграфе многостадийный пирометаллургический способ рафинирования свинца сложен и трудоемок. До 25% свинца переходит в отходы, а прямое извлечение его в товарный металл не превышает 75%. Несмотря на это, пирометаллургический способ рафинирования остается основным в современной металлургии свинца.

9.6.8. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ СВИНЦА

Электролитическое рафинирование свинца выгоднее огневого: оно позволяет получить чистый металл в результате одного передела – электролиза с извлечением 96–98 % РЬ. Однако все примеси собираются в одном продукте – шламе весьма сложного состава, полная комплексная переработка которого пока еще затруднительна. Широкому применению электролиза препятствует также отсутствие вполне пригодного электролита; известные электролиты либо дороги, либо ядовиты.

Кремнефтористый электролит, состав которого 18 % PbSiF_6 и 8 % H_2SiF_6 , позволяет успешно рафинировать свинец после грубого обезмезивания огневым путем; при этом получается металл с содержанием свинца 99,992 % с выходом по току 97–98 %. К сожалению, для приготовления этого электролита требуется ядовитая и весьма агрессивная к материалам плавиковая кислота. Ядовиты и пары, выделяемые электролитом во время электролиза. На некоторых заводах кремнефтори-

стые растворы применяют для электролиза переплавленных висмутовых съёмов. Висмут переходит в шлак, где содержание его повышается до 60–70 %. Из шламов получают висмут.

Электролит, содержащий сульфаминовую кислоту HNH_2SO_3 , также требует предварительного грубого обезмеживания свинца. Он не ядовит, позволяет очистить свинец от всех примесей и получить металл с выше указанным содержанием.

Электролиз проводят в железобетонных ваннах, защищенных внутри асфальтом или винипластом. В каждой ванне по 20 анодов из свинца, каждый по 190 кг и размером 767 x 667 мм. Катоды делают из листов чистого свинца толщиной около 1 мм.

Состав электролита, г/л: 130 Рb, 5 сульфаминовой кислоты, 6 фенола, 3 желатины, 5 коллигнеола. Катодная плотность тока 120 А/м², напряжение на ванне 0,5 В, выход по току 96 %, расход энергии около 100 кВт·ч/т.

Шлак содержит: 15 % Рb; 5 % Ag; 10 % Cu; 30 % Sb; 10 % As. При плавке шлама в металл извлекается только 80 % Ag, остальное серебро распределяется между шлаком и пылью. Распределение висмута между продуктами плавки еще менее удовлетворительное.

10. МЕТАЛЛУРГИЯ ЦИНКА

10.1. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИНКА

Цинк находится во второй группе периодической системы. Подобно другим элементам этой группы, он двухвалентен и имеет явно выраженные металлические свойства. Но как металл цинк уступает в активности бериллию, магнию и щелочноземельным металлам, представляющим главную подгруппу той же второй группы.

Порядковый номер цинка 30, в четвертом ряду он находится на рубеже между никелем и медью, с одной стороны, и галлием, германием и мышьяком, с другой. Такое переходное положение между типичными металлами и неметаллами объясняет проявление у цинка неметаллических свойств, выраженных в амфотерности его оксида.

Цинк известен с древних времен в сплавах с медью. Имеются сведения о применении его в Индии и Китае в V в.; однако промышленное производство цинка началось только в XVIII в. в Англии.

Точки плавления и кипения цинка соответственно равны 427 и 907 °С. Сравнительно низкая температура кипения, по-видимому, была причи-

ной, задержавшей развитие производства цинка. Привычные способы выплавки металлов нагреванием смеси руды и угля не давали результата из-за летучести цинка, который уходил из печного пространства с дымовыми газами в виде паров. Позднее научились конденсировать пары, что породило существующий до наших дней дистилляционный способ получения цинка.

Природный цинк с атомной массой 65,37 состоит из пяти изотопов: Zn^{64} , Zn^{66} , Zn^{67} , Zn^{68} , Zn^{70} .

Электрохимический потенциал цинка:

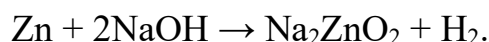


Большая отрицательная величина потенциала характеризует высокую активность цинка. Однако он не разлагает холодную воду; причина тому не только покрывающая металл тонкая пленка основных углекислых солей, но и медленный разряд ионов водорода на цинке – высокое перенапряжение на нем водорода.

Примеси железа, меди и других более электроположительных металлов значительно ускоряют растворение цинка в кислотах.

Для защиты железа от коррозии его покрывают слоем цинка. При местном разрушении покрытия защита продолжается: обнаженные участки железа не разрушаются, они становятся местами выделения водорода за счет растворения цинка.

В сильных кислотах (HCl , H_2SO_4) цинк растворяется с выделением водорода, а в растворах щелочей – с образованием анионов цинковой кислоты, цинкатов:



Оксид цинка ZnO – рыхлый белый порошок, получаемый сжиганием паров цинка на воздухе, его широко применяют для производства масляных и других малярных красок. Чистый белый цвет и высокая кроющая способность сделали цинковые белила необходимым материалом в малярном деле.

Оксид цинка – вещество неплавкое: при температурах выше $1800^{\circ}C$ она испаряется без плавления. Температура начала восстановления цинка из оксида углеродом около $950^{\circ}C$.

Сульфид цинка ZnS также неплавок и при температуре выше $1180^{\circ}C$ заметно летуч. При нагревании на воздухе ZnS окисляется до основных сульфатов – $ZnO \cdot nZnSO_4$, сульфата $ZnSO_4$ и оксида ZnO .

10.2 СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИНКА

Цинковые минералы, из которых добывают цинк, немногочисленны; это прежде всего сульфид цинка, называемый сфалеритом (по гречески сфалерос – обманчивый) или цинковой обманкой, карбонат цинка – смитсонит $ZnCO_3$ и силикат состава $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$ – каламин. Другие минералы встречаются редко и промышленного значения не имеют.

Цинковые руды содержат 2,0–12 % Zn, а также медь, свинец и ряд других ценных металлов. Характеристика полиметаллических свинцово-цинковых руд дана ранее. Здесь мы ограничимся только сведениями о цинковых концентратах, получаемых при селективной флотации полиметаллических руд.

Цинковые концентраты содержат 47–60 % Zn, 1,5–2,5 % Pb, до 3,5 % Cu, 3–10 % Fe, до 0,25 % Cd и 29–33 % S, а также таллий, индий, галлий, германий, селен и теллур. Примерный минералогический состав цинкового концентрата (47,66% Zn), %:

Сфалерит	70,3;
Галенит	5,2;
Халькопирит	3,1;
Пирит и другие сульфиды железа	11,3;
Силикаты и карбонаты	10,1.

Цинковые концентраты представляют собой порошки, 50–95 % частиц которых тоньше 0,07 мм, а содержание зерен крупнее 0,6 мм не превышает 0,1–0,3 %.

При обогащении окисленных руд получают концентраты, содержащие цинк преимущественно в виде смитсонита и каламина.

10.3 СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИНКА

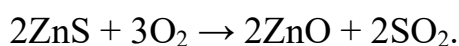
В настоящее время для извлечения цинка применяют два способа: пирометаллургический (дистилляционный) и гидрометаллургический (электролитный). Первый из них был освоен значительно раньше второго. Пока еще в зарубежном мире около половины всего цинка получают дистилляционным способом.

Развитие металлургии цинка в нашей стране шло преимущественно по пути применения электролитного способа, который стал у нас основным.

10.3.1. ДИСТИЛЛЯЦИОННЫЙ СПОСОБ

10.3.1.1. Дистилляция в горизонтальных ретортах

Цинковый концентрат обжигают для превращения сульфидов в оксиды, сфалерит окисляется по реакции:



Смесь обожженного цинкового концентрата с мелким антрацитом или коксовой мелочью загружают в реторты из шамота (рис. 71), горизонтально установленные в печи, нагретой до 1400 °С.

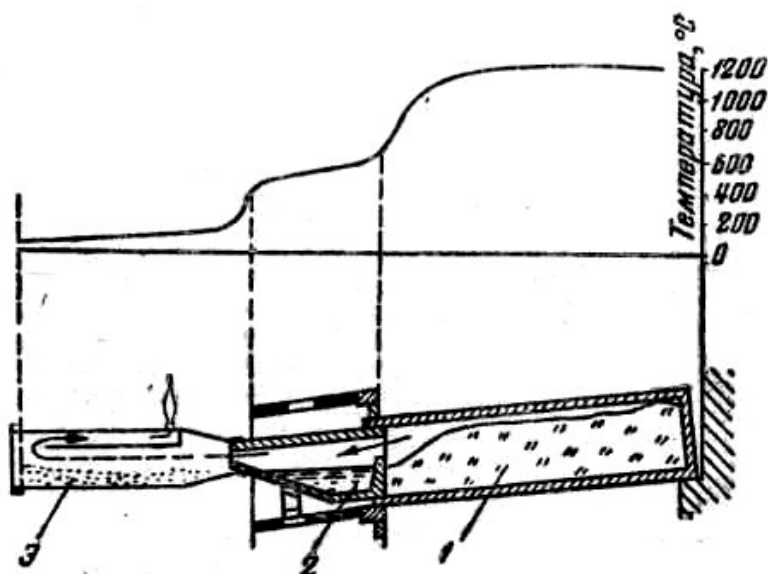


Рис. 71. Установка для дистилляции цинка в горизонтальной реторте: 1 – реторта; 2 – конденсатор; 3 – алонжа

В реторте цинк восстанавливается по реакции:



К устью реторты примыкает конденсатор из огнеупорной глины; жидкий цинк из него по мере накопления вычерпывают. Однако в конденсаторе не все пары цинка успевают сконденсироваться, часть их уходит в железную алонжу, надетую на устье конденсатора. В алонже цинк улавливается в виде тонкой пыли – пусьеры.

В реторте могут восстанавливаться и другие металлы, содержащиеся в шихте, например, кадмий, свинец, медь. Однако только кадмий и свинец испаряются в значительной мере и могут загрязнять цинк. Зависимость давления паров металлов от температуры показана на рис. 72.

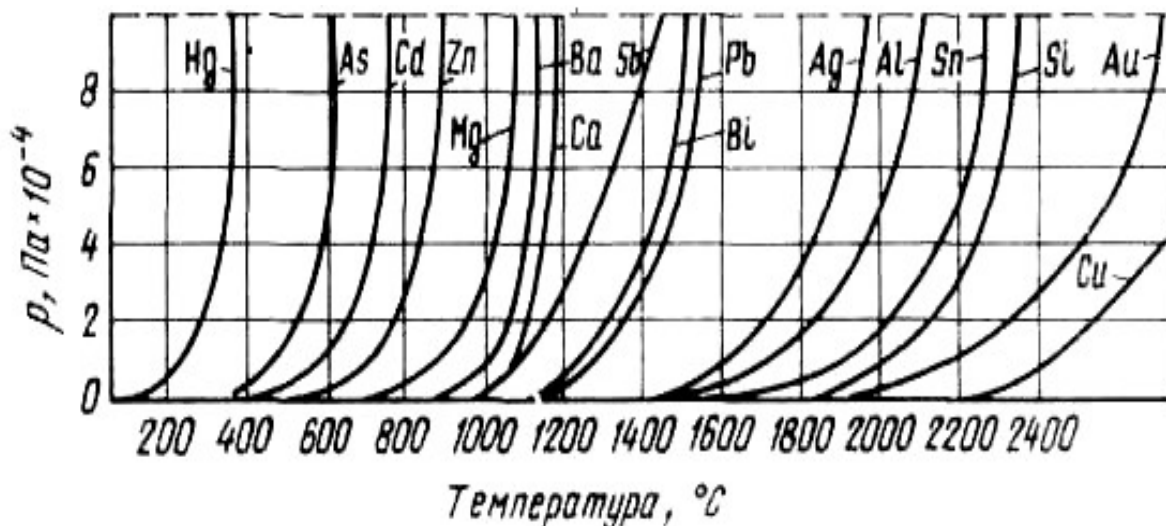


Рис. 72. Зависимость давления паров металлов от температуры

После окончания дистилляции конденсатор отнимают, а из реторты выгружают спекшийся остаток от дистилляции – раймовку. В раймовке 6–12 % Zn, для его извлечения требуется переработка раймовки другим способом.

Пирометаллургический способ получения цинка в горизонтальных ретортах по сути прост, но мало производителен и дает цинк, загрязненный свинцом и кадмием.

Поперечник горизонтальной реторты не может превышать 300–370 мм, а толщина ее стенки 30–50 мм. С увеличением этих размеров значительно ухудшается передача тепла внутрь шихты и скорость дистилляции. Длина реторты не должна превышать 1700–1900 мм, иначе при 1400 °C она не выдержит нагрузки на изгиб.

Реторта указанных размеров вмещает 80–90 кг шихты, содержащей около 30 кг цинка. При продолжительности цикла дистилляции 24 ч и выходе жидкого цинка 80–83 % одна реторта дает не больше 25 кг цинка в сутки. Поэтому на среднем по мощности современном заводе необходимо иметь в действии несколько тысяч реторт. Обслуживаются реторты до сих пор вручную – попытки механизировать эту работу не удалось. Обслуживание реторты – это тяжелый физический труд.

Общая схема дистилляционного получения цинка показана на рис. 73; она осталась почти без изменений до наших дней, хотя техника дистилляции претерпела значительные изменения и теперь применяется в нескольких вариантах.

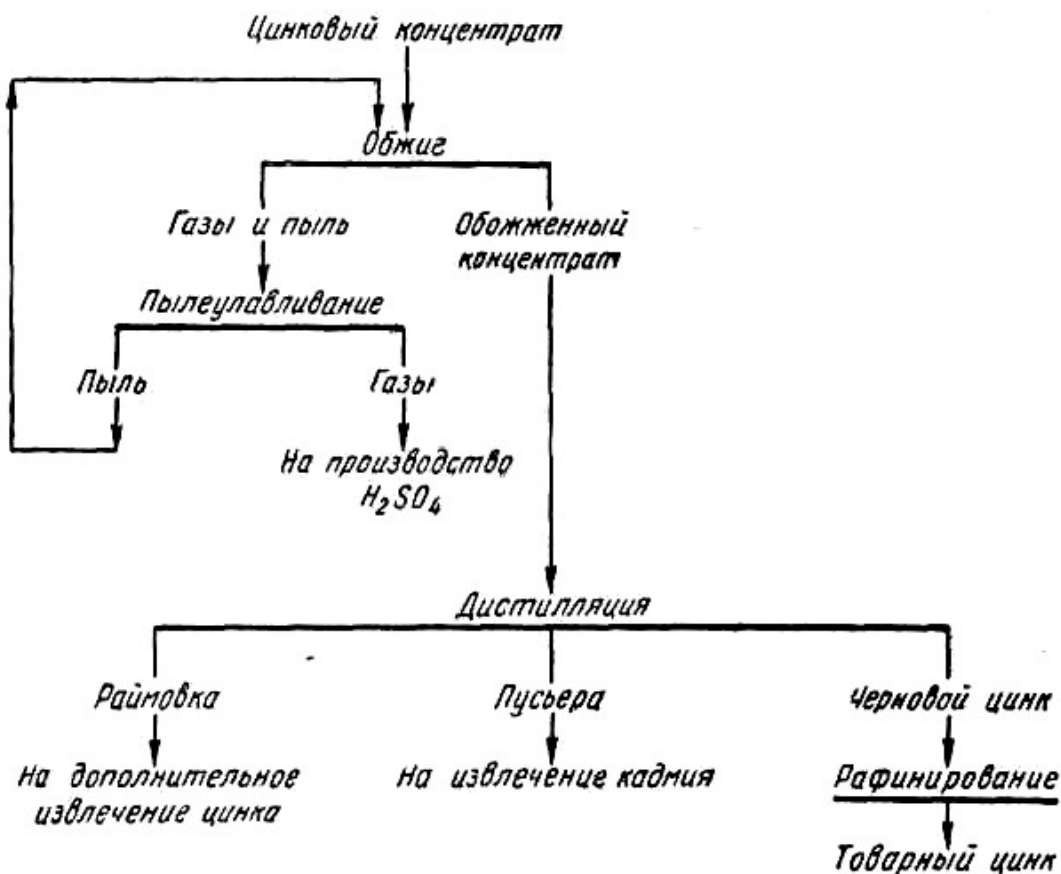


Рис. 73. Схема производства цинка дистилляцией

10.3.1.2. Дистилляция в вертикальных ретортах

Реторты удалось укрупнить, а обслуживание их механизировать лишь после того, как реторты поставили вертикально и сделали их из карборунда.

Карборунд – карбид кремния, химическая формула его SiC, температура плавления выше 2700 °С. Для изготовления огнеупорных изделий порошкообразный карборунд смешивают с 6–12 % огнеупорной глины. Смесь увлажняют и прессуют в формах, затем высушивают и обжигают при 1400–1600 °С. Полученные таким образом огнеупорные изделия сохраняют механическую прочность до 2000 °С, они химически нейтральны и в 3–4 раза более теплопроводны, чем шамот.

Вертикальная реторта представляет собой прямоугольную в сечении шахту, собранную из карборундовых плит или выложенную из карборундового кирпича, как это показано на рис. 74.

Генераторный газ, обогревающий реторту, сжигают в камерах, по обеим сторонам ее. Высота обогреваемой части около 7,5 м, внут-

ренные размеры сечения реторты, например, 300 x 1500 мм. Шихту загружают сверху в виде брикетов, из нижней части реторты непрерывно выгружают раймовку, сохраняющую в основном первоначальную форму брикетов. Для загрузки шихты и отвода паров цинка над ретортой делают камеру из огнеупорного кирпича. Нижняя часть реторты заканчивается железным коробом с водяным затвором.

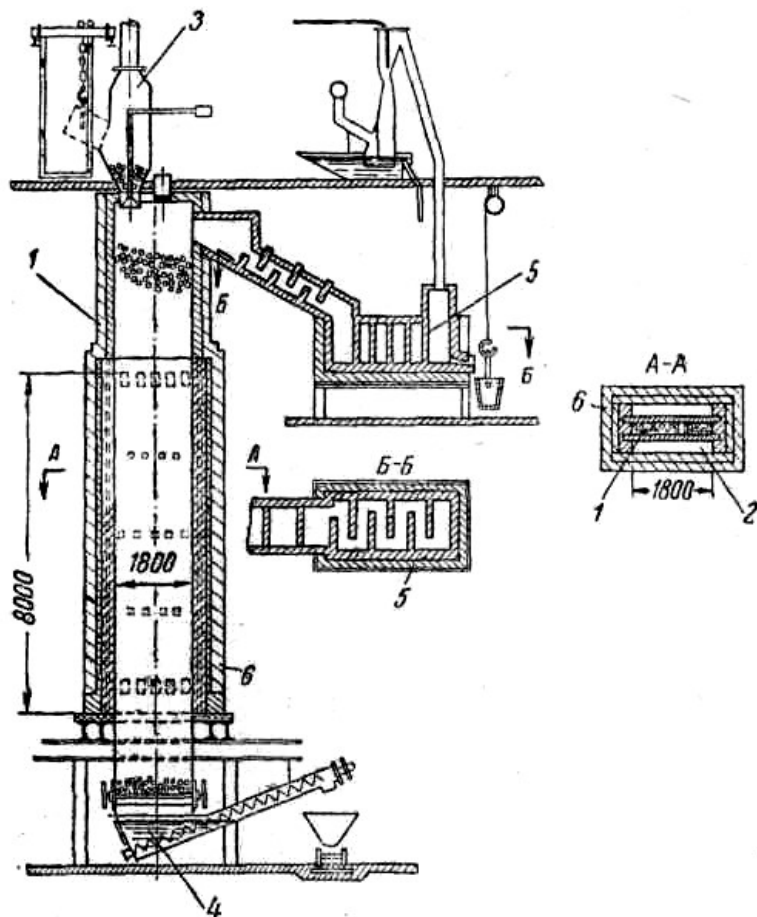


Рис. 74. Вертикальная реторта для непрерывной дистилляции цинка: 1 – карборундовая реторта; 2 – камера сгорания газа; 3 – загрузочное устройство; 4 – водяной затвор для выгрузки раймовки; 5 – конденсатор; 6 – стены из огнеупорного кирпича

Шихту готовят из обожженного цинкового концентрата, антрацита, коксующегося угля и связующего вещества, например, каменноугольной смолы. После тщательного перемешивания шихту пропускают через брикетный пресс. Далее брикеты нагревают до 750–900 °С; каменный уголь и смола при этом коксуются, упрочняя брикеты и придавая им необходимую пористость.

Дистилляция в вертикальных ретортах по химизму не отличается от обычной – в горизонтальных ретортах. Теплопроводность

карборундовых стенок и брикетированной шихты выше, чем при обычной дистилляции, поэтому цинк отгоняется полнее, содержание его в раймовке обычно менее 3–5 %.

Конденсатор выложен из огнеупорного кирпича, внутри он имеет перегородки, удлиняющие путь движения газов.

Газы, выходящие из конденсатора, направляют в скруббер, где остатки цинка улавливают в виде тонкой пыли. Очищенные газы сжигают в топочном пространстве реторты; в результате этого удается сэкономить до 20 % топлива.

Скруббер – высокая башня с решетчатой насадкой внутри, сделанной из сложенных в клетку деревянных планок, керамических колец или других материалов. Сверху на насадку подается из брызгала вода, а снизу поступает запыленный газ. Соприкасаясь с пленкой воды, стекающей по насадке вниз, пыль смачивается и уносится водой в виде пульпы (рис. 75).

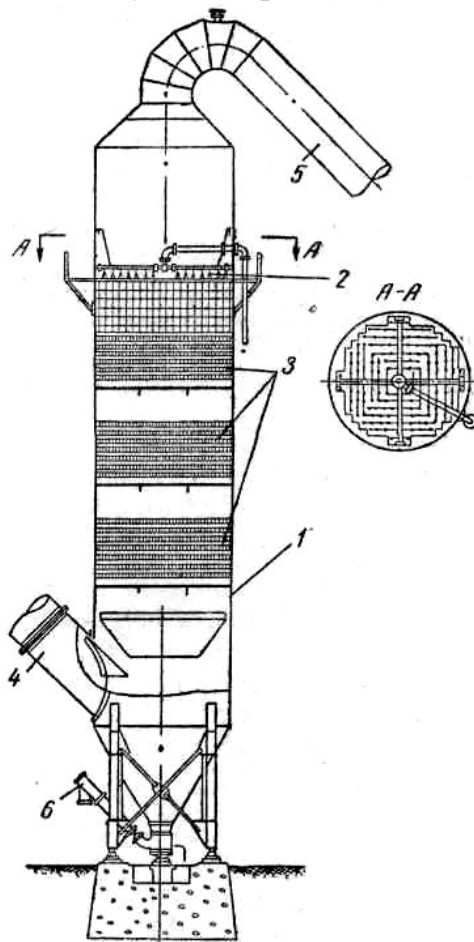


Рис. 75. Схема скруббера: 1 – корпус; 2 – брызгало; 3 – насадки; 4 – труба для входа газов; 5 – труба для выхода газов; 6 – устройство для выгрузки пыли

Продолжительность службы реторты от 3 до 5 лет, производитель-

ность ее 4–7 т цинка в сутки, или до 90 кг на 1 м² теплопередающей стенки в сутки (в обычных горизонтальных ретортах получают всего около 15 кг цинка с 1 м² обогреваемой поверхности).

Сравнение некоторых показателей дистилляции цинка в горизонтальных и вертикальных ретортах приведено в табл. 21.

Таблица 21

Сравнительные показатели дистилляции цинка в горизонтальных и вертикальных ретортах (в пересчете на 1 т цинка)

Показатели	Горизонтальные реторты	Вертикальные реторты
Топливо для нагревания и восстановления (уголь), т	2,22–2,39	1,54–1,71
Рабочая сила, чел • ч	29–43	7,7 –12,5
Извлечение цинка, %	86,4–87,8	90–94

Широкому применению вертикальных реторт препятствует дороговизна карборунда.

10.3.1.3. Дистилляция из твердой шихты в электропечах

Один из недостатков вертикальных реторт связан с необходимостью передачи тепла через стенки, которые поэтому горячее содержимого и быстро изнашиваются. Отсюда родилась идея нагревания шихты пропусканием через нее электрического тока, которая привела к развитию электротермии.

Электротермическими способами цинк получают из твердой шихты и расплавов. По первому из них работают в круглых шахтных печах диаметром 1,75 м и высотой до 14 м. Шихта, состоящая из прочного зернистого агломерата (~ 9мм) и сравнительно крупного кокса (9–20 мм), нагревается изнутри электрическим током, который подводят двумя комплектами графитовых электродов, расположенными по высоте на расстоянии 7–10 м один от другого. При загрузке кокс, так как он крупнее агломерата, смещается к оси печи и как бы образует здесь токопроводящий сердечник. Вверху и внизу установлено по 8–16 электродов. Средняя температура шихты 1200 °С, в центре сечения она достигает 1400, а у стенок 900 °С.

Электротермическая дистилляция цинка выгодно отличается от дистилляции в вертикальных ретортах большей производительностью (до 4.5 т цинка в сутки из одной печи) и меньшим выходом пыли. Общее извлечение достигает 93 %, в металл 86 %; оба показателя лучше, чем при дистилляции в вертикальных ретортах. Отходов меньше, но они богаче цинком. На 1 т металла расходуется 2900 кВт•ч электроэнергии.

10.3.1.4. Дистилляция плавкой в дуговых печах

Обоженный концентрат плавят в электропечах в смеси углем и флюсами при температуре 1400 °С, получая жидкий шлак, служащий телом нагрева, в него погружены сверху графитовые электроды. Если несколько приподнять их над шлаком, возникают электрические дуги и печь переходит на иной – дуговой режим работы. В первом случае шлак нагрет до более высокой температуры, металлы из него восстанавливаются полнее, но и больше разрушается футеровка печи. В дуговом режиме значительная часть цинка возгоняется еще из твердой шихты, загружаемой на шлак, последний при этом менее перегрет и содержит больше невосстановленных оксидов. Практически чередуют то и другое (рис. 76).

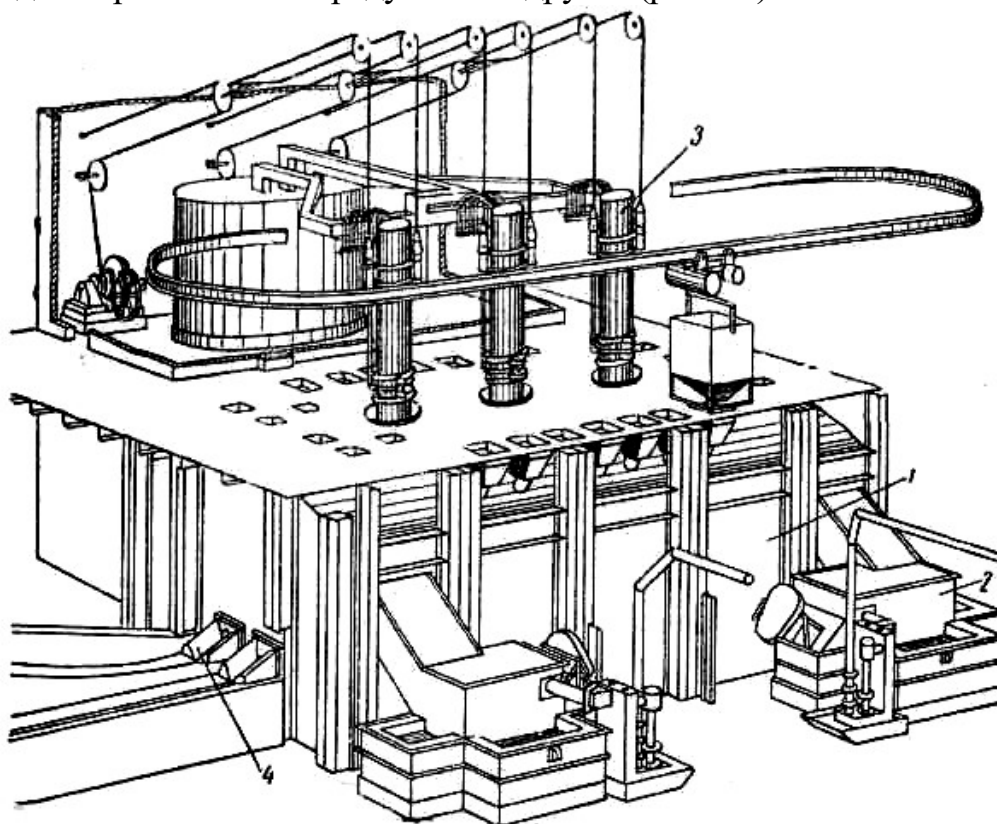


Рис. 76. Электропечь для дистилляции цинка: 1 – печь; 2 – конденсаторы; 3 – электроды; 4 – летки для выпуска чугуна и шлака

Шихту составляют из обожженного концентрата или иного сырья, содержащего оксид цинка. Кокса для восстановления берут теоретически необходимое количество по расчету на цинк, кадмий, свинец и часть железа. Избыток углерода недопустим из-за возможности восстановления кремнезема и глинозема с образованием летучих оксидов – Al_2O и SiO ; загрязняя пары цинка, они нарушают режим конденсации. Для экономии энергии шихту перед загрузкой подогревают в трубчатой

печи, сжигая газ или другое топливо.

В шлаке должно оставаться 1,5–6 % железа. С превышением этого предела содержание углерода в чугуна снижается, а температура плавления его возрастает, затрудняя выпуск. Если шлак слишком беден железом, начинается восстановление кремния до SiO. Основные составляющие шлака CaO и SiO₂, отношение их по массе от 0,8 до 1,4.

Пары цинка уходят из печи при температуре 1000 °С, которая предупреждает окисление их углекислотой.

В связи с развитием электротермии цинка были разработаны конструкции конденсаторов, позволяющих получать основную массу цинка в виде металла даже из довольно бедных газов. Для этого газы просасываются через ванну расплавленного цинка или в конденсаторе вращающимися мешалками разбрызгивается жидкий цинк.

Большая поверхность жидкого металла способствует конденсации паров, даже значительно разбавленных газами.

Применяют конденсаторы с мешалками из графита или карборунда. На (рис. 77), показан конденсатор для цинка с разбрызгивающим устройством.

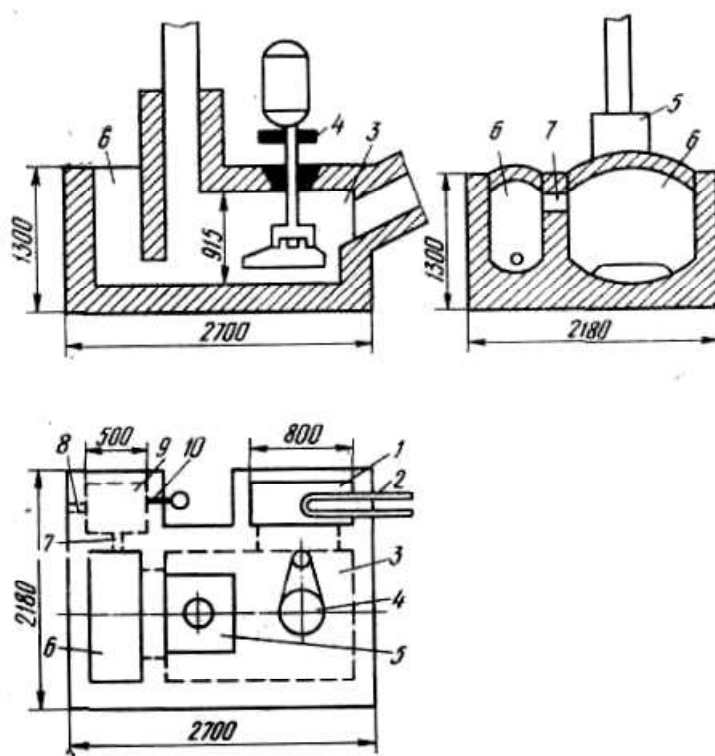


Рис. 77 Конденсатор для цинка с разбрызгивающим устройством: 1 – зумпф для охлаждения жидкого металла; 2 – водяной холодильник; 3 – камера конденсации; 4 – ротор, разбрызгивающий жидкий металл; 5 – газоход; 6 – зумпф для выпуска цинка; 7 – переточный канал; 8 – летка; 9 – котильник; 10 – газовая горелка

Ротор 4 при вращении разбрызгивает цинк. Мелкие витающие

капли металла укрупняются за счет конденсации паров, а, падая в ванну, отдают ей тепло.

Извлечение цинка в металл достигает 95 %, но он сильно загрязнен свинцом и кадмием.

В чугуны извлекают до 70 % железа, меди и серебра. При малом содержании серебра этот сплав можно использовать как медистый чугун, а при большом содержании серебра продувать конверторе, вместе с медными штейнами.

В шлаке должно оставаться 1,5–6 % железа. С превышением этого предела содержание углерода в чугуне снижается, а температура плавления его возрастает, затрудняя выпуск. Если шлак слишком беден железом, начинается восстановление кремния до SiO. Основные составляющие шлака CaO и SiO₂, отношение их по массе от 0,8 до 1,4.

На 1 т металла затрачивается 3000 кВт·ч основной и 150 кВт·ч вспомогательной электроэнергии, значительно больше, чем при дистилляции из твердой шихты. Наряду с этим для электроплавки требуется менее тщательная подготовка шихты, достаточен одностадийный обжиг в печах КС и пригодны более дешевые низкосортные огнеупоры.

10.3.1.5 Рафинирование чернового цинка

В цинке, получаемом дистилляцией, обычно содержатся примеси в следующих пределах: 1–3 % Pb; 0,03–0,5 % Cd; 0,05–0,3 % Fe; 0,05–0,1 % Cu; 0,0003–0,05 % As.

Наиболее простое и дешевое рафинирование цинка ликвацией основано на снижении растворимости примесей при охлаждении металла до 430–450° С. После отстаивания в течение 24–36 ч, жидкий черновой цинк разделяется на три слоя: нижний содержит до 96 % Pb, средний, состоящий из твердых кристаллов FeZn₇, включает основное количество примеси железа, а верхний по составу пригоден для многих потребителей – в нем остается до 1 % Pb и 0,03–0,04 % Fe, что соответствует маркам цинка по государственному стандарту.

Ликвацию проводят в отражательных печах емкостью до 150 т. На поверхности ванны от окисления цинка печными газами образуются порошкообразные съемы, возвращаемые на дистилляцию. Черновой цинк периодически загружают в ванну и сливают из нее верхний отстой. Отходы, накапливающиеся в нижних слоях ванны, удаляют периодически. Свинцовый сплав пригоден для рафинирования свинца от благородных металлов, а железистый продукт возвращают на дистилляцию. Кадмий этим способом не удаляется, а остается в цинке и теряется.

Другой способ рафинирования – ректификация – позволяет получить цинк чистотой 99,996 % и извлечь из него кадмий. Ректификация – дорогой передел, а спрос на такой весьма чистый цинк ограничен, поэтому описание этого способа здесь не рассматривается

10.3.2. ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЯ ЦИНКА

Параллельно развитию техники дистилляции цинка с 1915 г. начали внедрять в производство гидрометаллургический способ. Тогда он был привлекателен возможностью получения весьма чистого цинка.

На рис. 78 приведена схема гидрометаллургического способа получения цинка, которым получают цинк марок содержащий соответственно Zn, %; 99,99; 99,975 и 99,95.

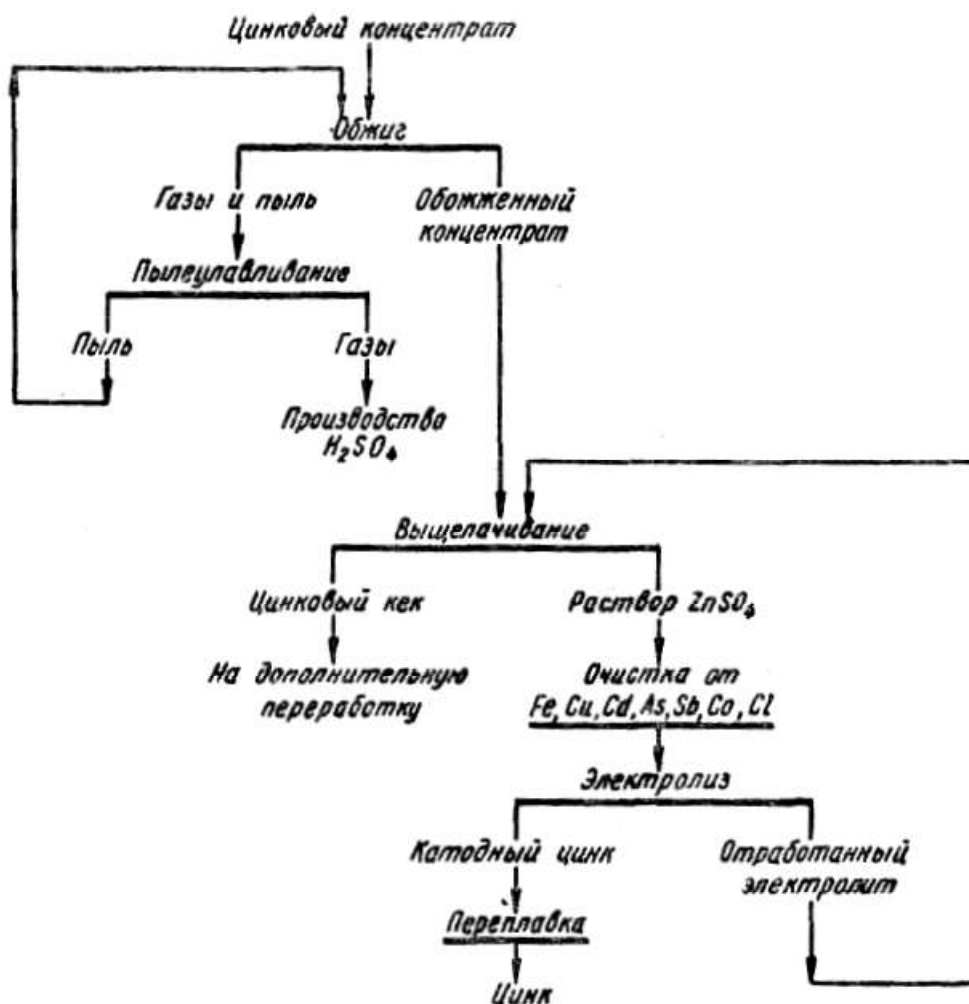
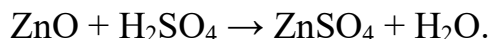


Рис. 78. Краткая схема гидрометаллургического производства цинка

Для гидрометаллургической переработки цинковые концентраты

тоже обжигают, а затем выщелачивают разбавленной серной кислотой. Цинк переходит в раствор по реакции:

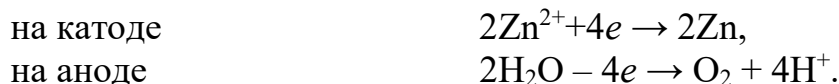


Кремнезем и основная масса оксидов железа остаются в нерастворимом остатке.

Полученный раствор сернокислого цинка очищают от примесей и подвергают электролизу. При этом на катодах осаждается чистый цинк, на анодах выделяется кислород, а в растворе накапливается серная кислота, снова пригодная для выщелачивания обожженного концентрата.

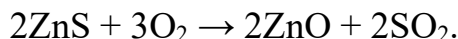
Количество серной кислоты, выделяющееся при электролизе, должно соответствовать расходу ее на выщелачивание огарка. Этот баланс регулируют условиями обжига, оставляя часть серы в виде ZnSO_4 в огарке, не требующего затрат кислоты при выщелачивании и во время электролиза, образующего ее.

Реакции электролиза можно показать следующей краткой схемой:

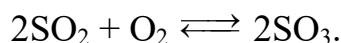


10.3.2.1. Обжиг цинковых концентратов

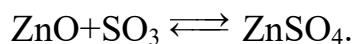
Основная реакция обжига сульфида цинка



Попутно при каталитическом действии оксидов металлов сернистый газ частично окисляется до SO_3 :



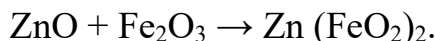
Серный ангидрид связывает оксид цинка в сульфат:



При обжиге для дистилляции образование сульфата нежелательно: он восстанавливается до сульфида и остается в раймовке или шлаке. Для гидрометаллургии присутствие в огарке небольших количеств сульфатов необходимо: на выщелачивание их не затрачивается серная кислота, регенерируемая электролизом, поэтому потери ее в производстве восполняются. Образованию сульфатов способствуют высокие концентрации SO_2 и O_2 в обжиговых газах и сравнительно низкие температуры обжига. Этим в основном и отличаются условия обжига цинковых концентратов, пере-

рабатываемых далее гидрометаллургическим способом.

Оксид цинка способен взаимодействовать с Fe_2O_3 по реакции:



Получаемый феррит цинка легко восстанавливается углеродом, при дистилляции он не опасен. Наряду с этим в разбавленной серной кислоте $\text{Zn}(\text{FeO}_2)_2$ растворяется медленно и теряется в нерастворимом остатке, поэтому для гидрометаллургии образование его нежелательно.

Изменение условий обжига мало влияет на выход ферритов; лучше всего – более полное отделение минералов железа при обогащении.

Температура воспламенения ZnS зависит от природных особенностей минерала и его крупности; практически ее можно считать равной 550 – 600 °С. Скорость горения возрастает с температурой, возможность повышения которой ограничена опасностью оплавления частиц.

Примеси других сульфидов при обжиге окисляются до Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CuO , CdO , Sb_2O_3 , As_2O_3 , свинец образует PbSO_4 .

Оксиды мышьяка и сурьмы частично возгоняются, а частично окисляются до высших, менее летучих оксидов.

Окисленные минералы пустой породы мало изменяют свой состав; происходит лишь их кальцинация – удаление химически связанной воды и углекислоты.

Кислотные оксиды: SO_3 , As_2O_5 , Sb_2O_5 , Fe_2O_3 , SiO_2 реагируют с основными оксидами и карбонатами: с FeO , CuO , PbO , ZnO , а также с CaO и MgO , образуя соответствующие соли – сульфаты, арсенаты, антимонаты, ферриты и силикаты. Возможные здесь многочисленные реакции обычно не завершаются из-за стехиометрического несоответствия между реагирующими веществами, нарушения контакта между ними или малых скоростей взаимодействия. Наиболее существенными побочными реакциями обжига нужно считать образование ферритов цинка, силикатов свинца и цинка. Силикаты свинца и цинка взаимодействуют с серной кислотой при выщелачивании и выделяют коллоидную кремневую кислоту, которая затрудняет фильтрование и отстаивание пульпы.

Еще в 50-х годах прошлого столетия цинковые концентраты почти повсеместно обжигали в многоподовых механических печах; теперь так работают только немногие заводы. В нашей стране все цинковые концентраты обжигают в печах кипящего слоя.

Печи для обжига в кипящем слое бывают круглые или прямоуголь-

ные; на рис. 79 показана круглая печь. Стены и свод ее выкладывают из огнеупорного кирпича, а под делают из жароупорного бетона. Для подачи воздуха и равномерного распределения его по поду служат сопла.

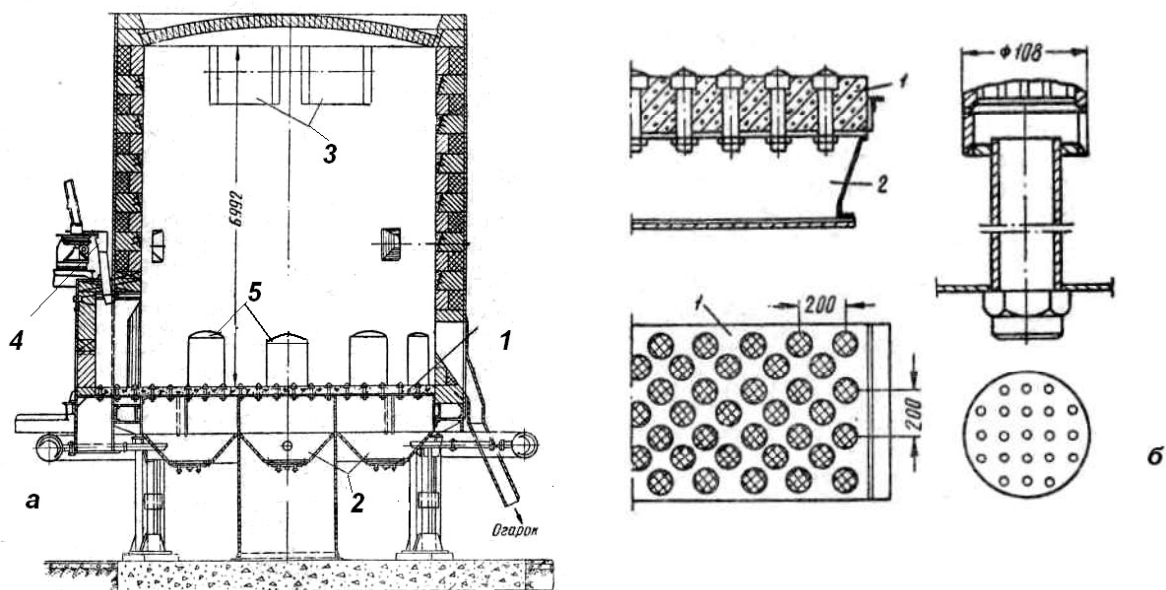


Рис. 79. Чертеж печи для обжига цинковых концентратов в кипящем слое (а) и ее пода (б): 1 – под с воздушными соплами; 2 – воздушные коробки; 3 – газоходы; 4 – устройство для загрузки сырого концентрата; 5 – кессоны для отвода излишка тепла

Концентрат подают с одной стороны печи, и он, образуя кипящий слой, непрерывно «сливается» с другой стороны в разгрузочный желоб. Степень десульфуризации зависит от времени пребывания концентрата в печи – от скорости загрузки. Наиболее тонкие частицы уносятся газами и полностью обжигаются «на лету», оставаясь в печи всего 5–20 сек. Вынос достигает 35 % от загруженного. Девять десятых пыли оседает в циклонах, а остальная – в следующих за ними электрофилтрах. Пыль хорошо обожжена и содержит больше сульфатов, чем огарок: температура в пылеуловителях и газоходах ниже, чем в печи. Изменяя подачу пыли на выщелачивание, легко регулировать баланс серной кислоты.

Тепла, выделяемого при обжиге горящими сульфидами, вполне достаточно для получения в кипящем слое температуры от 900 до 950 °С. Избыток тепла отводят водяными холодильниками. Автоматическое регулирование позволяет поддерживать температуру в пределах ± 10 град.

При обжиге для последующей дистилляции температура достигает 1100 °С. Обжиг здесь обычно проводят в две стадии, заканчивая его на спекательных машинах получением бессернистого агломерата.

Концентраты, поступающие на обжиг в кипящем слое, могут

иметь высокую влажность и даже подаваться в печь в виде пульпы.

Важное преимущество «кипящего» обжига для гидрометаллургии цинка – в несколько меньшем образовании ферритов и силикатов: возможность контакта между твердыми оксидами цинка, кремния и железа здесь существенно меньшая, чем в многоподовых печах.

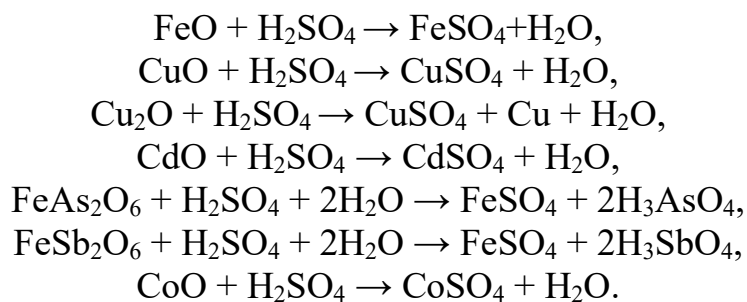
При равных габаритах печи кипящего слоя более чем в три раза производительнее многоподовых; печь диаметром 6,5 м обжигает 150 т концентрата в сутки. Удельная производительность, измеряемая отношением суточной производительности к площади кипящего слоя, достигает 5 т/м² в сутки.

Благодаря быстрому сгоранию сульфидов в кипящем слое обжиг можно проводить с малыми избытками воздуха и получать высокие концентрации SO₂ в газах 8–10 % вместо 4–7 % в многоподовых печах. Еще более богатые газы получают при повышении производительности обжига, применяя воздух, обогащенный кислородом.

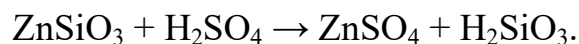
10.3.2.2. Выщелачивание обожженных концентратов

Все соединения цинка, присутствующие в обожженном концентрате, способны реагировать с серной кислотой и давать водорастворимый сульфат цинка. Нерастворим только не окисленный обжигом сульфид ZnS.

Соединения железа, меди, кадмия, мышьяка, сурьмы и кобальта взаимодействуют с серной кислотой с образованием водорастворимых сульфатов либо других растворимых в воде соединений, например:



Силикаты свинца и цинка разлагаются серной кислотой с образованием коллоидной кремневой кислоты, затрудняющей впоследствии сгущение и фильтрование растворов, например,

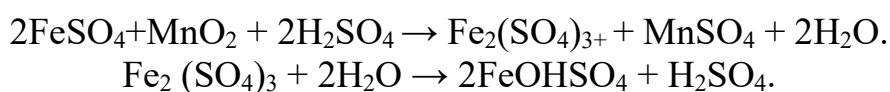


Почти полное выщелачивание оксида цинка и наряду с этим сравнительно малое растворение примесей обусловлены различием

скоростей реакций оксидов с серной кислотой. Особенно медленно растворяются феррит цинка $Zn(FeO_2)_2$ и оксид железа Fe_2O_3 , поэтому ионов Fe^{3+} в растворах мало.

Оксиды двухвалентного железа, меди, кадмия, мышьяка, сурьмы и кобальта почти полностью переходят в раствор. Присутствие этих примесей затрудняет последующий электролиз, поэтому получаемые растворы необходимо очищать.

Очистка растворов от железа возможна одновременно с выщелачиванием. Ионы Fe^{2+} окисляют оксидом марганца (IV). В результате окисления и последующего гидролиза в осадок выпадает основной сульфат железа:



Первая реакция протекает в кислой среде, поэтому железо нужно окислять в начале выщелачивания. Вторая возможна только к концу выщелачивания, когда кислота уже израсходована и раствор почти нейтрален.

Одновременно с железом из раствора удаляются примеси мышьяка, сурьмы и частично кремневая кислота. Достаточно полного осаждения мышьяка и сурьмы вместе с железом можно достигнуть, если железа будет в 10–20 раз больше по массе, чем мышьяка, и в 20–40 раз больше, чем сурьмы. Для этого недостающее количество железа иногда вводят в раствор.

Для полного извлечения цинка нужен избыток серной кислоты, но для очистки от железа раствор к концу выщелачивания должен быть нейтральным. Поэтому выщелачивание проводят в две стадии. Сначала обожженный цинковый концентрат обрабатывают ранее полученным слабокислым раствором $ZnSO_4$, содержащим около 100–130 г/л цинка и 1–5 г/л свободной серной кислоты. Такой кислотности недостаточно для полного выщелачивания всего цинка, и только часть его переходит в раствор, который становится нейтральным, а следовательно, и очищенным от железа. После нейтрального выщелачивания в нерастворимом остатке еще много цинка, поэтому его выщелачивают вторично отработанным электролитом, содержащим около 150–170 г/л H_2SO_4 . К концу кислого выщелачивания концентрация серной кислоты в растворе уменьшается до 1–5 г/л, раствор отделяют от осадка и направляют на нейтральное выщелачивание (рис. 80).

Двухстадийное выщелачивание выгодно при крупном масштабе производства и постоянном составе сырья; оно проводится непрерывным способом.

При обжиге огарок несколько спекается. Крупные частицы, представленные спеками сульфидов, ферритов и силикатов, медленно реагируют с серной кислотой. Из крупных частиц цинк переходит в раствор медленнее, чем из мелких. Поверхность его соединений часто изолирована от раствора пустой породой. Поэтому крупные зерна (пески) перед выщелачиванием измельчают, увеличивая этим поверхность твердого вещества, приходящуюся на единицу массы: скорость растворения пропорциональна величине поверхности частиц.

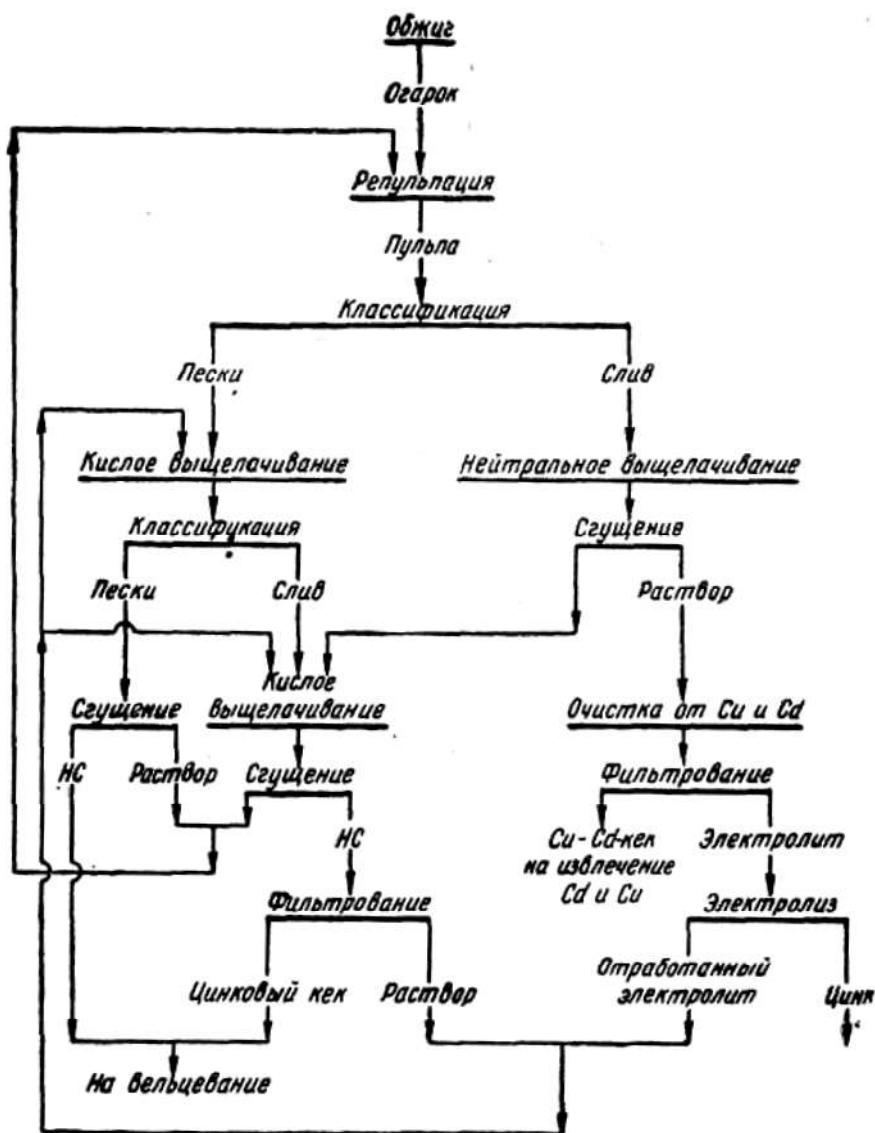


Рис. 80. Схема непрерывного выщелачивания огарка

Горячий огарок, непрерывно выходящий из обжиговых печей, направляют в желоб, где он смешивается со струей раствора и уносится ею в классификаторы. Дальнейшее раздельное выщелачивание слива и

песков показано на схеме рис. 80.

На некоторых заводах предпочитают охлаждение огарка и его классификацию на вибрационном грохоте. Крупный отсев измельчают и возвращают на обжиг. Мелкую фракцию выщелачивают в один прием отработанным электролитом до полной нейтрализации раствора необходимой для гидролиза солей трехвалентного железа. В этом случае выщелачивание периодическое; оно удобнее, если состав сырья часто меняется.

При выщелачивании всегда необходимо перемешивание пульпы, поддерживающее твердые частицы во взвешенном состоянии. Для этого применяют аппараты двух типов: пневматические и механические; в первых пульпа перемешивается сжатым воздухом, во вторых – вращающейся мешалкой.

Пневматическая мешалка (рис. 81), называемая также пачуком, (от названия мексиканской деревни Пачука где, она впервые была применена).

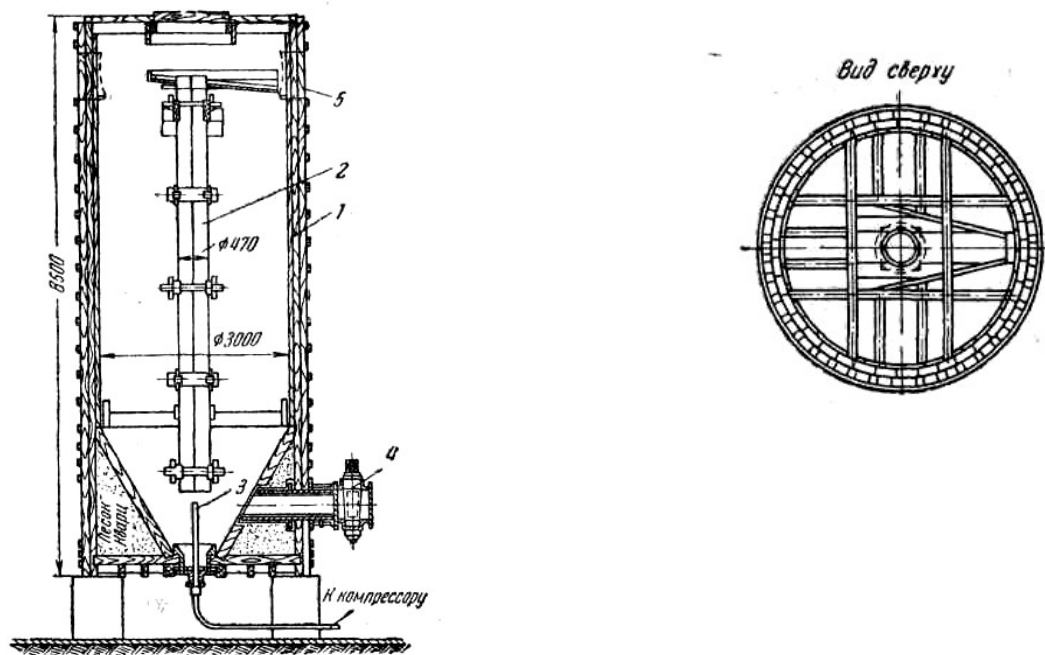


Рис. 81. Пневматическая мешалка: 1 — чан с коническим дном; 2 — центральная труба; 3 — штуцер для подачи сжатого воздуха; 4 — труба для полного выпуска пульпы; 5 — отверстие для желоба, отводящего пульпу в последовательно работающую мешалку

Пачук – высокий цилиндрический чан с коническим дном. Чаны делают из дерева (клепки) или из стальных листов; стальные чаны выкладывают кислотоупорным кирпичом или керамической плиткой по слою гидроизоляции для предохранения их от разрушения серной кислотой и солями. Диаметр чана 3–4 м, высота 8–9 м, емкость до 100 м³. По

оси чана установлена на распорках деревянная труба, открытая с обоих концов. К нижнему концу ее подведен сжатый воздух под избыточным давлением около 196,2 Па (2 ат).

Пульпа подается в чан сверху и, заполняя его, непрерывно сливается по желобу на уровне несколько ниже верха центральной трубы. Воздух, проходя пузырями через пульпу, повышает уровень ее в трубе и заставляет непрерывно переливаться из трубы в чан. По той же причине пульпа засасывается в трубу снизу. Таким образом пульпа непрерывно циркулирует в чане, чем и обеспечивается необходимое перемешивание. Днище чана коническое, поэтому оседающие твердые частицы собираются под нижним отверстием трубы и вновь переходят во взвешенное состояние. Недостаток пневматических мешалок – в охлаждении растворов вдуваемым воздухом

Механическая мешалка показана на рис. 82.

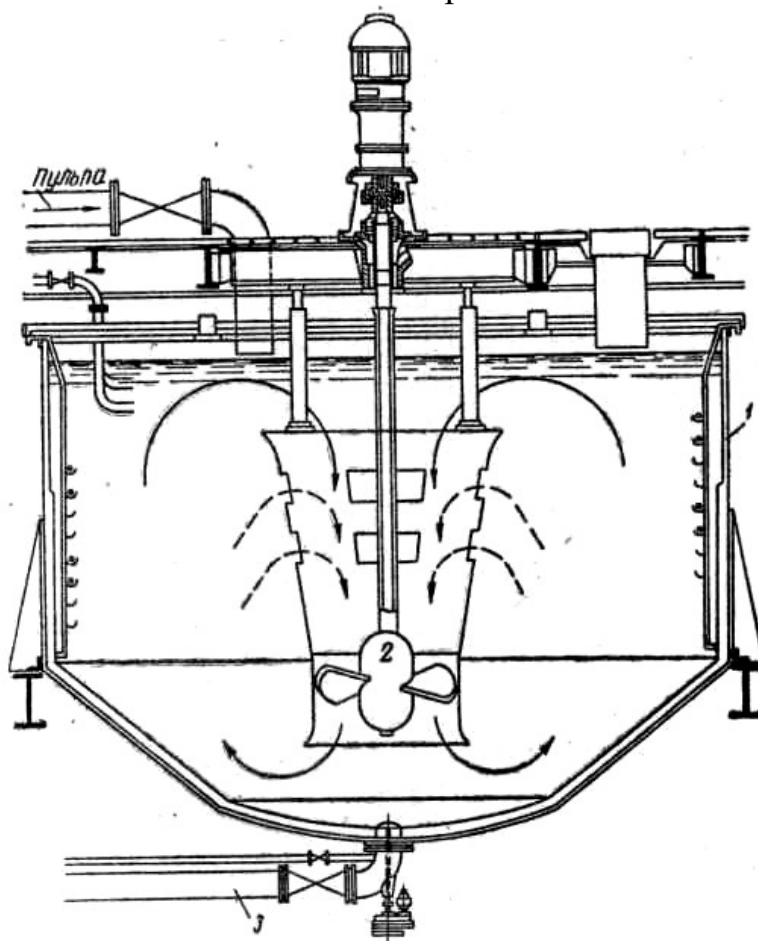


Рис. 82. Механическая мешалка: 1 – чан со змеевиком для подогрева пульпы; 2 – пропеллерная мешалка; 3 – труба для слива пульпы

Чан сделан из стальных листов с защитой кислотоупорным кирпичом. В центре – стальная гуммированная труба с отверстиями в стен-

ках; в ней вращается импеллер со скоростью 40–100 об/мин. Он создает ток пульпы сверху вниз, засасывая ее через отверстия; этим достигается циркуляция пульпы в чане. Перемешивание в механических мешалках лучше, чем в пневматических, а содержимое их можно подогреть паром, пропускаемым через свинцовые змеевики. Наряду с этим механическое перемешивание требует больших затрат энергии

Пневматические мешалки удобны для непрерывного выщелачивания, а механические – для периодического.

Непрерывное выщелачивание проводят в трех-четыре последовательно соединенных пневматических мешалках. Одна такая батарея служит для нейтрального, а другая – для кислого выщелачивания.

К концу нейтрального выщелачивания в хвостовых мешалках сульфат оксида железа гидролизуеться с образованием нерастворимых основных солей. Вместе с этим осадком из раствора удаляются соединения мышьяка и сурьмы.

Из хвостовой мешалки пульпа поступает в сгустители нейтральной ветви. Осветленный слив сгустителей подается на очистку от примесей. Сгущенный продукт – нерастворимый остаток нейтрального выщелачивания в виде густой пульпы, содержащей 15–20 % твердого вещества и 80–85 % (по массе) нейтрального раствора, поступает на кислое выщелачивание. Сюда же направляют отработанный электролит, который содержит 40–60 г/л Zn, 90–160 г/л H₂SO₄. В начале выщелачивания в пульпе ж : т = 10, а к концу оно возрастает до 20 в результате растворения части цинка.

Температура пульпы вначале 40–50 °С, к концу кислого выщелачивания она повышается до 50–60 °С за счет тепла экзотермических реакций окислов с серной кислотой.

Далее пульпа поступает в сгустители кислой ветви, работающие подобно нейтральным сгустителям. Сгущенный продукт фильтруют, промывают и выводят из процесса. Отходы гидрометаллургической переработки цинковых концентратов – цинковый кек содержит еще около 1/10 от первоначального количества цинка, а, кроме того – свинец, золото, серебро, кадмий, медь и германий.

Цинковый кек перед выводом из производства необходимо отделить от раствора и хорошо промыть: около половины его составляет богатый цинком раствор. На промывку нельзя тратить много воды, иначе промывных вод получится больше, чем можно использовать при выщелачивании. Для хорошей промывки осадков сравнительно малыми количествами воды удобны рамные фильтры периодического дей-

ствия (рис. 83).

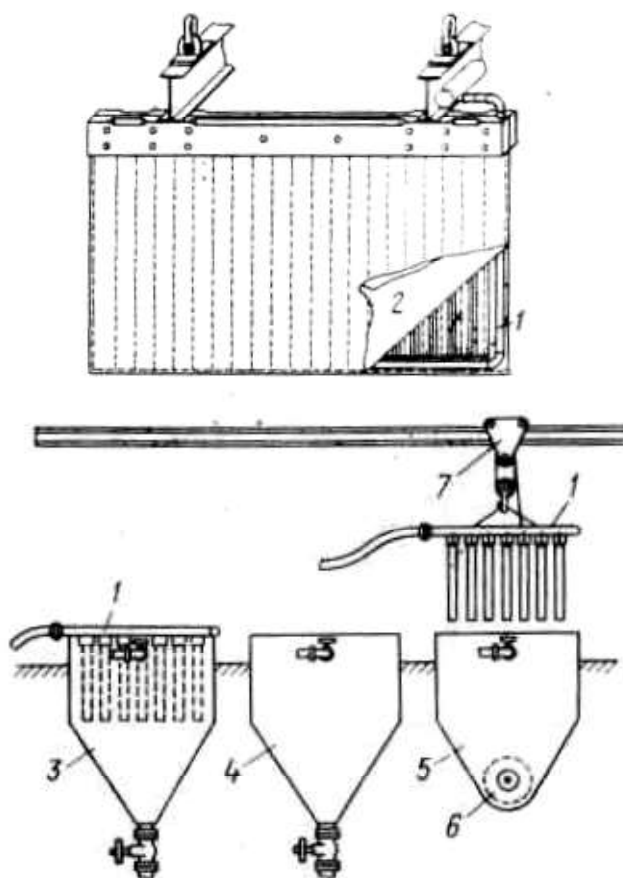


Рис. 83. Рамный (листовой) вакуум-фильтр: 1 – рама, согнутая из трубы; 2 – фильтровальная ткань; 3 – чан для фильтрации; 4 – чан для промывки кека; 5 – чан для сбрасывания и выгрузки кека; 6 – шнек; 7 – тельфер

Фильтр состоит из 20–30 рам, подвешенных параллельно на двутавровых балках. Остов каждой рамы сделан из медной трубы, размеры его, например, 2,5 х 3,0 м. На поверхности трубы, обращенной внутрь рамы, имеются отверстия. Один конец трубы заглушён, а другой подключен к коллектору, соединяющему все рамы фильтра с вакуум-насосом. В раму закладывают деревянные планки и обтягивают ее фильтровальной тканью. Мостовым краном комплект рам погружают в чан с пульпой. Под действием вакуум-насоса раствор, просачиваясь через поры ткани, отводится через коллектор в ресивер, а на ткани откладывается слой кека толщиной 30–40 мм. Затем фильтр переносят краном в чан с водой, а в коллектор подают сжатый воздух, кек сбрасывается в воду. После перемешивания полученную пульпу вторично фильтруют на барабанных или дисковых вакуум-фильтрах.

Сливы кислых сгустителей вместе с фильтратом рамных, барабанных или дисковых фильтров и промывными водами направляют на нейтральное выщелачивание (рис. 84).

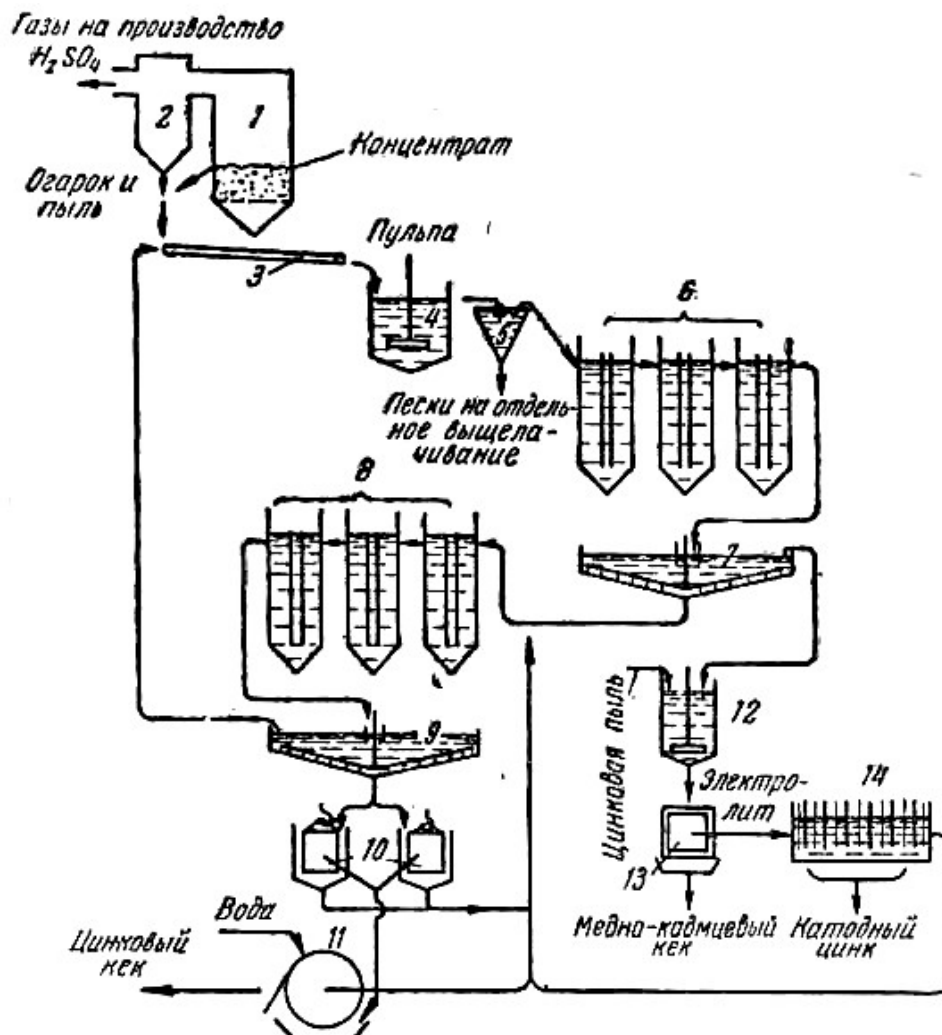


Рис. 84. Краткая схема цепи аппаратов гидрометаллургии цинка: 1 – обжиговая печь; 2 – пылеуловители; 3 – желоб; 4 – чан с мешалкой; 5 – классификаторы; 6 – нейтральные пачуки; 7 – нейтральные сгустители; 8 – кислые пачуки; 9 – кислые сгустители; 10 – рамные вакуум-фильтры; 11 – дисковые вакуум-фильтры; 12 – чаны для осаждения меди и кадмия; 13 – фильтр-прессы; 14 – электролитные ванны

10.3.2.3 Очистка нейтрального раствора сульфата цинка от примесей

Примеси меди, кобальта, железа, мышьяка и сурьмы даже при небольшом содержании их в электролите значительно понижают выход

по току. В присутствии некоторых ионов, например, никеля и кобальта, образуются неровные и неплотные катодные осадки, при последующей плавке которых в результате окисления теряется много цинка.

Все перечисленные металлы часто встречаются в цинковых концентратах, а при выщелачивании в той или иной степени переходят в раствор. Примерные данные о составе неочищенных нейтральных растворов и современные требования, предъявляемые к составу электролита, приведены в табл. 22.

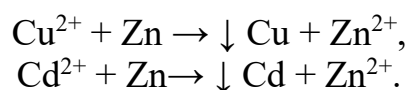
Очистка нейтрального раствора перед электролизом постоянно необходима для удаления меди и кадмия; очистка от кобальта и хлора нужна не всегда. Кобальт и хлор выделяют из части электролита (временно выводимой из циркуляции) для того, чтобы приостановить накопление их в растворе.

Таблица 22

Примерные данные о составе нейтральных неочищенных растворов

Примеси	Содержание, г/л			
	примерное			требуемое
	раствор 1	раствор 2	раствор 3	
Cd	0,35	0,15	0,25	0,002–0,004
Cu	3,0	0,3	0,6	0,0001–0,0005
Fe	0,03	0,03	0,002	0,02–0,03
As	–	0,03	0,001	0,0001
Sb	–	0,001	0,001	0,0001
Co	0,003	0,001	0,07	0,003–0,007

Очистка раствора от меди и кадмия основана на реакциях цементации:



Для ускорения очистки цинк применяют в виде пыли, получаемой распылением жидкого металла или конденсацией его паров.

Расход цинковой пыли превышает стехиометрический: часть ее растворяется в результате восстановления водородных ионов; кроме того, осадки меди и кадмия, образующиеся на поверхности частиц цинковой пыли, препятствуют полному ее использованию.

Очистку растворов от меди и кадмия проводят в чанах емкостью 35–45 м³ с лопастными мешалками. Чан заполняют нейтральным раствором, поступающим из сгустителей нейтральной ветви, и после до-

бавления цинковой пыли перемешивают в течение 40–50 мин. Выпавший осадок отфильтровывают на фильтр-прессах (рис. 85).

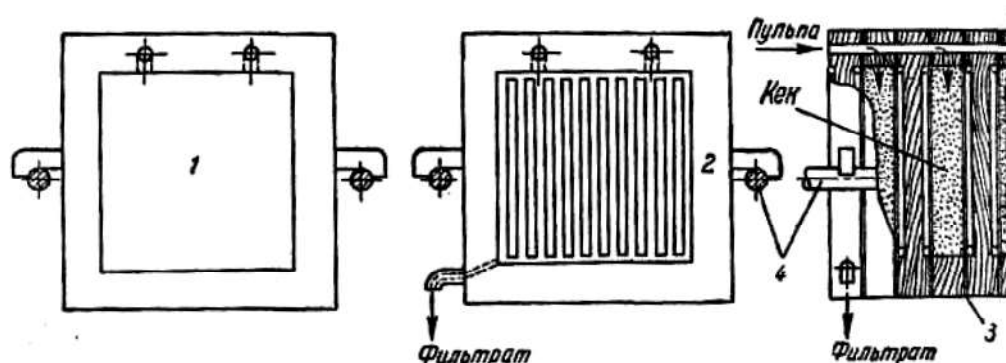


Рис. 85. Детали фильтр-пресса: 1 – рама; 2 – плита; 3 – салфетка из фильтровальной ткани; 4 – направляющая станины

Подогрев раствора при очистке дорог, поэтому осаждение обычно проводят при температуре, с которой раствор вышел из сгустителей, т. е. при 38–40 °С. Применяют также очистку в кипящем слое частиц цинковой пыли, витающих в растворе.

Фильтр-пресса – аппараты периодического действия, требующие ручной разборки для выгрузки накопленного кека. Поэтому применение их выгодно только при отделении небольших количеств твердого вещества от значительных объемов жидкости.

Фильтр-пресс собирают на станине с двумя параллельными направляющими из деталей двух видов: плит и рам. Плита – прямоугольная пластина из дерева, металла или пластмассы толщиной 20–50 мм, в середине ее сделаны параллельные друг другу канавки, объединенные желобками на концах. Габаритные размеры рам те же, что и плит. В одной из боковых стенок плиты сделано отверстие и установлен кран для слива фильтрата. В верхних частях рам и плит имеется по 2–4 круглых отверстия. В рамах эти отверстия сообщаются с внутренним пространством. Рамы и плиты устанавливают на станине в чередующемся порядке: между рамой и плитой прокладывают салфетку из фильтровальной ткани. Круглые отверстия при сборке совпадают, образуя цилиндрический канал; соответствующие отверстия прорезают и в салфетках. Комплект рам и плит из 10–60 деталей каждого вида стягивают на станине винтовым или гидравлическим зажимом. Фильтруемая пульпа подается насосом под давлением 147,2–392,4 Па (1,5–4 ат) в цилиндрические каналы и проходит внутрь рам, где оказывается в узком пространстве, ограниченном двумя параллельными салфетками. Рас-

твор, проникая через поры салфеток, отводится по канавкам плит и вытекает в сборный желоб. После заполнения кеком фильтр разбирают и кек выгружают.

Медно-кадмиевый кек состоит из меди, кадмия, избытка цинковой пыли и твердых частиц пустой породы, случайно вынесенных нейтральным раствором из сгустителя, он содержит: 2–8 % Cu; 6–12 % Cd; 30–40 % Zn. Медно-кадмиевый кек используют для производства кадмия, попутно из него извлекают медь. В медно-кадмиевых кекках концентрируется также таллий.

Периодически часть электролита выводят из циркуляции для удаления кобальта и хлора. Кобальт удаляют с осадком, выпадающим от добавления ксантогената натрия и медного купороса; содержание кобальта в растворе легко снижается до 4 мг/л. Кобальтовый кек, содержащий около 4% Co, используют для получения кобальта.

Очистку растворов от хлора проводят при его накоплении в циркулирующих растворах до содержания выше 100–150 мг/л. Источником загрязнения растворов хлором могут быть водопроводная вода или оборотные материалы. Ионы хлора при электролизе вызывают усиленную коррозию свинцовых анодов, загрязняя катодный осадок свинцом. Присутствием хлора объясняется и быстрое разрушение холодильников. Хлор удаляют перемешиванием раствора со свежесажженной цементировкой медью в присутствии сульфата меди, при этом выпадет осадок CuCl.

10.3.3. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ЦИНКА

10.3.3.1. Реакции на электродах

На электролиз поступает очищенный от примесей нейтральный раствор сернокислого цинка, содержащий ионы Zn^{2+} , SO_4^{2-} , H^+ и OH^- .

На катоде электролитной ванны могут разряжаться ионы цинка и водорода:



Основываясь на величинах нормальных потенциалов, можно предположить, что на катоде будет выделяться только водород, поскольку он электроположительнее цинка.

В действительности цинк успешно осаждают электролизом кислых растворов, пользуясь тем, что фактический потенциал разряда водородных ионов вследствие перенапряжения отрицательнее равновесно-

го. Чем меньше водорода выделится на катоде вместе с цинком, тем выше выход цинка по току. Практически при потенциале разряда ионов цинка (около $-0,76$ В) доля совместно выделяемого водорода составляет приблизительно 5 %.

Выход по току при электролизе цинка может быть пониженным, если не созданы условия для высокого перенапряжения водорода. Чем больше разность потенциалов разряда ионов водорода и цинка, тем менее вероятно выделение водорода на катоде вместе с цинком. Следовательно, для получения высоких выходов по току нужно проводить электролиз так, чтобы потенциал разряда ионов водорода был, возможно более отрицательным, а потенциал разряда ионов цинка менее отрицательным.

Потенциал разряда ионов цинка близок к определяемому из уравнения:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Zn}^{2+}],$$

где E° – нормальный потенциал, В;

$[\text{Zn}^{2+}]$ – концентрация цинка в растворе, моль/л.

Потенциал разряда ионов цинка тем положительнее, чем больше концентрация цинка в растворе (точнее, активность ионов цинка).

Потенциал разряда ионов водорода складывается из равновесного потенциала и перенапряжения:

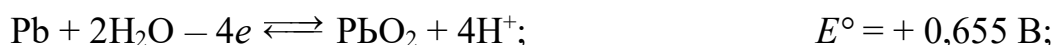
$$E = 0 + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Zn}^{2+}] + \eta,$$

где η – перенапряжение, В.

Равновесный потенциал Н определяется активностью водородных ионов; с понижением кислотности он возрастает, а от плотности тока почти не зависит. На перенапряжение влияют температура и плотность тока: высокое перенапряжение водорода достигается при больших плотностях тока и низких температурах.

Таким образом, для получения высоких выходов по току следует подвергать электролизу концентрированные растворы сернокислого цинка и проводить электролиз при больших плотностях тока и низких температурах.

На свинцовом аноде электролитной ванны вероятны следующие электрохимические реакции:





По величинам нормальных потенциалов видно, что здесь прежде всего происходит образование сульфата свинца, покрывающего анод тонкой пленкой труднорастворимых кристаллов. Открытая поверхность свинца при этом уменьшается, плотность тока возрастает, а вместе с ней увеличивается и потенциал анода. Далее в порах пленки сульфата свинца откладывается PbO_2 , а затем при новом повышении потенциала анода начинается выделение кислорода – главный анодный процесс. Разряд ионов SO_4^{2-} с образованием надсерной кислоты мог бы наблюдаться только при очень высоких плотностях тока, практически не достигаемых.

10.3.3.2. Расход энергии

Расход энергии при электролизе цинка выше, чем в ранее рассмотренных процессах электролитического рафинирования меди или никеля; здесь работа электрического тока затрачивается не только на перенос ионов через электролит, но и на химическую реакцию. Независимо от этого расход энергии на получение 1 т катодного цинка можно вычислить из соотношения, общего для всех случаев электролиза. Для получения 1 т катодного цинка, согласно закону Фарадея, требуется количество тока, равное

$$(It)_T = \frac{10^6}{65,38} \cdot 26,8 \text{ А} \cdot \text{ч}$$

расход энергии составит

$$W = \frac{10^6 \cdot 2 \cdot 26,8}{65,38} \cdot \frac{v}{K_T} = 0,818 \cdot 10^6 \frac{\text{В}}{K_T} \text{ Вт} \cdot \text{ч/т}$$

$$W = 0,818 \cdot 10^3 \frac{\text{В}}{K_T} \text{ кВт} \cdot \text{ч/т},$$

где W – расход энергии, кВт·ч/т;

v – напряжение на ванне, В;

K_T – выход по току, %.

Напряжение на ванне складывается из потенциалов электродов и падения напряжения в цепи ванны:

$$v = E_a - E_k + IR,$$

где E_a , E_k — потенциалы анода и катода, В;

I – сила тока, А;

R – сопротивление цепи ванны, складываемое из сопротивления

электролита, электродов и мест их включения, Ом.

Наибольшее влияние на величину IR имеют сила тока и сопротивление электролита. Повышение плотности тока увеличивает перенапряжение кислорода на аноде, а следовательно, и величину E_a ; вместе с тем возрастает и напряжение на ванне.

Снижение напряжения на ванне возможно путем сближения электродов, повышения температуры и содержания серной кислоты в электролите. Однако слишком близкое размещение электродов опасно, так как возможны короткие замыкания.

Факторы, определяющие выход по току, были рассмотрены выше. Они противоположны требуемым для снижения напряжения тем, что предусматривают повышение плотности тока, а также снижение температуры и кислотности электролита.

В ходе электролиза изменяется состав электролита, концентрация цинка в нем уменьшается, а кислотность возрастает; следовательно, выход по току постепенно уменьшается. Полное осаждение цинка невыгодно из-за значительного снижения выхода по току к концу электролиза.

После выделения части цинка и накопления эквивалентного количества свободной серной кислоты раствор выводят из ванн и направляют на выщелачивание обожженного концентрата. Цинк, оставленный в отработанном электролите, не теряется, а, находясь в обороте, оказывается элементом незавершенного производства. Поэтому желательно возможно полнее выделять цинк, не нарушая, однако, оптимальных показателей, обусловленных повышением кислотности при электролизе и снижением выхода по току.

Наименьший расход энергии достигается при оптимальном соотношении всех влияющих на электролиз факторов.

Электролит подается в ванны нейтральным, а выходит из них кислым. В ванне вследствие циркуляции раствор имеет постоянную кислотность, определяющую показатели электролиза, которая может быть задана. Кислотность выбирают в зависимости от применяемой плотности тока, например:

Плотность тока, А/м ²	300–450	600–700	900–1000
Кислотность, г/л	90–110	150–170	280–300

Слишком высокая кислотность опасна из-за ускоренной коррозии аппаратуры, кроме того, она требует усиленной циркуляции и энергичного охлаждения электролита.

Большинство заводов работает по первым двум режимам, оставляя в отработанном электролите 40–60 г/л цинка; тогда в нейтральном растворе его содержится 100–150 г/л.

Перемешивание электролита в ваннах, необходимое для выравни-

вания состава и предупреждения этим концентрационной поляризации, достигается его циркуляцией – подачей и сливом. Обычная циркуляция со скоростью 3–5 л/мин может быть усилена, если в ванны подавать часть отработанного электролита.

Примеси меди, никеля и кобальта, осаждаясь на катоде вместе с цинком, образуют на поверхности осадка участки, на которых перенапряжение водорода ниже, чем на цинке. Впоследствии в местах осаждения примесей преимущественно выделяется водород, выход цинка по току от этого снижается. Кроме того, на катодном осадке от этого образуются поры и сквозные отверстия, поверхность его увеличивается, что приводит к понижению плотности тока, а следовательно, и выхода по току. При возникновении участков с пониженным перенапряжением водорода облегчается также растворение катодного цинка в серной кислоте.

Примесь железа не загрязняет осадок цинка, но снижает выход по току; на катоде оксид железа (III) восстанавливается до оксида (II), а на аноде оксид железа (II) вновь окисляется. Окисление и восстановление циркулирующего в электролите железа потребляет дополнительное количество тока.

Примеси кадмия и свинца не оказывают существенного влияния на выход по току, но загрязняют катодный осадок. Появление ионов свинца в электролите объясняется накоплением ионов хлора, усиливающих коррозию анодов.

При добавлении в электролит поверхностно активных коллоидов повышается перенапряжение водорода и несколько сглаживается неблагоприятное действие некоторых примесей. Чаще всего в электролит добавляют столярный клей в количествах 200–400 г/т цинка. Применение поверхностно активных добавок, не исключает необходимости очистки раствора перед электролизом.

Структура катодного осадка имеет существенное значение, как при электролизе, так и при последующей плавке катодов. Неровные, пористые, рыхлые или дырчатые осадки имеют большую поверхность, чем плотные и гладкие, поэтому с образованием таких осадков плотность тока понижается, что приводит к понижению перенапряжения водорода и выхода по току. Осаждаемый на катоде электролитный цинк имеет тенденцию к образованию ветвистых кристаллов (дендритов), которые растут перпендикулярно поверхности катода по направлению к аноду и могут вызывать короткие замыкания.

Структура катодного осадка в присутствии поверхностно активных добавок существенно улучшается, осадки получаются более ровными и плотными.

Действие поверхностно активных коллоидов объясняют сорбцией их на участках осадка, имеющих наибольший запас поверхностной энергии, например на острых ребрах неправильно ориентированных кристаллов. В местах сорбции дальнейшее отложение цинка замедляется.

10.3.3.3. Устройство ванн

Ванны для электролиза цинка делают из бетона, дерева или стали и защищают их от действия электролита листовым свинцом, кислотоупорным кирпичом либо листовым винипластом. Наружную поверхность ванн для продления срока их службы покрывают лаками, битумами или также листовым винипластом. Деревянные ванны дешевле бетонных, но срок их службы короче (рис. 86).

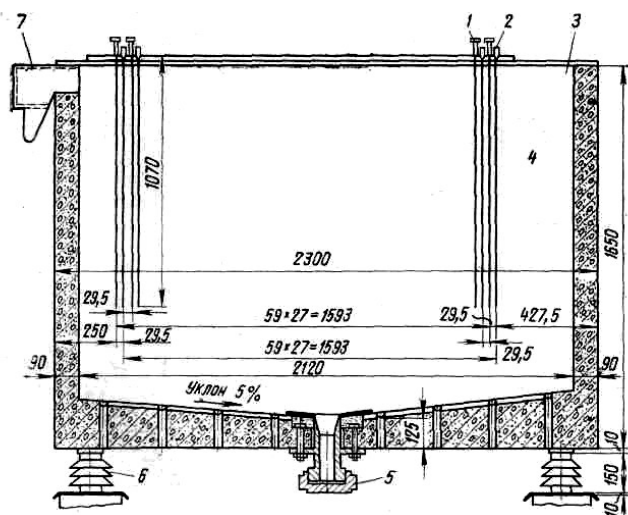


Рис. 86. Железобетонная ванна для электролиза цинка: 1 – катод; 2 – анод; 3 – подвод электролита; 4 – место установки холодильника; 5 – патрубок для выпуска шлама; 6 – изоляторы; 7 – отвод электролита

Ванны устанавливают на бетонные столбы высотой до 6 м на изоляционных прокладках из стекла или фарфора и соединяют в блоки по 20–25 штук, они примыкают друг к другу длинными стенками

1. Аноды отливают из сплава свинца с 1 % Ag, содержащего иногда также небольшие добавки таллия, кобальта, мышьяка и других металлов (добавки замедляют коррозию анодов). Для увеличения поверхности и снижения этим анодной плотности тока, а также для улучшения условий циркуляции электролита аноды делают дырчатыми или вафельными, толщина их 6–8 мм.

К верхнему краю анодной пластины приваривают освинцованную медную штангу, а на боковые края анода надевают огра-

ничители из винипласта, предупреждающие замыкание при подвешивании их в ванне.

2. Катоды вырезают из прокатанного и отшлифованного алюминия, длина и ширина их на 20–25 мм больше, чем анодов. Для облегчения сдирки цинка на края катодов надевают резиновые или винипластовые планки П-образного сечения. К верхнему краю катода приваривают алюминиевую штангу с медным контактом на одном из плеч (рис. 87).

В каждой ванне 28–30 катодов и на один больше анодов. Те и другие подвешены поочередно с промежутками 28–35 мм, опираются на борта концами штанг. Для электрического соединения в цепь концы катодных штанг накладывают на штанги анодов предыдущей ванны. Напряжение на ванне (3,3 В до 3,6 В) зависит от кислотности электролита и межэлектродного расстояния. Умножение этой величины на число последовательно соединенных ванн дает напряжение, необходимое для питания серии. Оно должно соответствовать применяемому преобразователю тока с учетом падения напряжения в подводке и шинах.

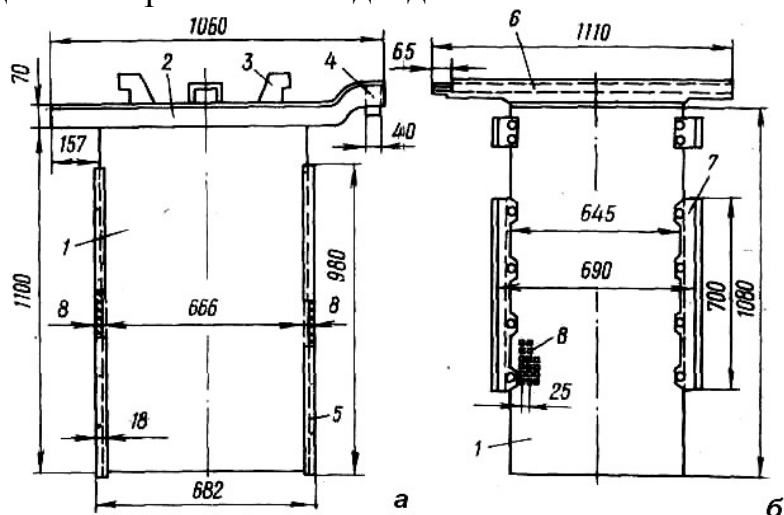


Рис. 87. Электроды, применяемые при электролизе цинка: а – алюминиевый катод; б – вафельный анод из свинцовосеребряного сплава; 1 – рабочая поверхность (двусторонняя); 2 – штанга из полосового алюминия, приклепанная или приваренная; 3 – крючья для переноса; 4 – медный контакт; 5 – резиновые накладки; б – освинцованная медная штанга; 7 – ограничительные планки из винипласта; 8 – вафельные углубления

Для цинковых электролитных установок применяют ртутные выпрямители, так как при требуемых здесь сравнительно высоких напряжениях они имеют больший коэффициент полезного действия, чем мотор-генераторы. Обычная сила тока в цепи ванн 100000–150000 А, напряжение на серии 500–650 В. Известно также применение для электролитных установок еще более экономичных кремниевых выпрямителей.

Нейтральный очищенный от примесей раствор подается из напорного бака по трубам или желобам из винипласта. Он подводится к каждой из ванн резиновым шлангом с регулирующим зажимом. Отработанный электролит вытекает с противоположного конца ванны через сливной карман и по желобу поступает в сборник, откуда направляется на кислое выщелачивание огарка.

Для получения высоких выходов по току температура электролита не должна быть выше 30–35 °С, практически она достигает 45 °С. Учитывая нагревание током, электролит охлаждают перед подачей в ванну, либо в самой ванне. Для охлаждения в ванне служат плоские змеевики из алюминия, помещаемые у переднего ее торца – у места ввода раствора. Отогнутые концы трубы для подвешивания в ванне и подвода воды (рис. 88). На установку змеевиков непроизводительно затрачивается часть пространства ванны, поэтому выгоднее охлаждать раствор перед подачей на электролиз. Из многих предложенных для этого устройств наиболее перспективны вакуум-испарительные установки. Принцип действия этих установок основан на отдаче раствором скрытой теплоты испарения при кипении его в вакууме.

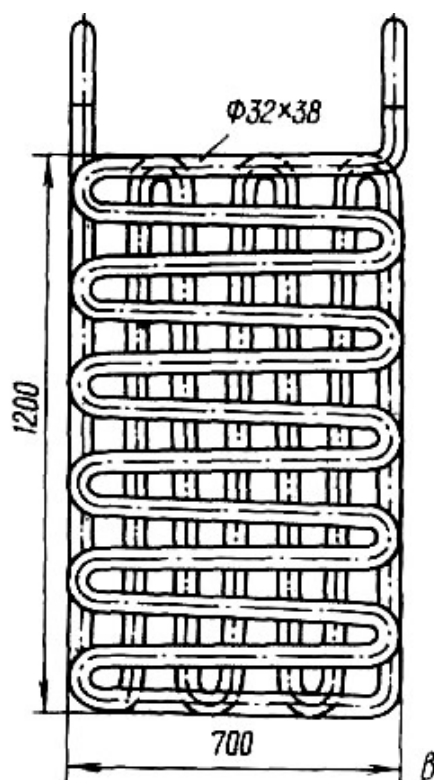


Рис.88. Плоский алюминиевый змеевик для охлаждения электролита

10.3.3.4. Обслуживание установки и контроль электролиза

Обслуживание электролизной установки заключается в наблюдении за работой ванн, шлифовании и установке катодов, сдирке цинка с катодов, смене анодов и очистке ванн от анодного шлама.

В контроль за работой ванны входит измерение напряжения между электродами и температуры раствора, определение состава отработанного электролита и регулирование его циркуляции. Повышение напряжения свидетельствует о загрязненности контактов, которые необходимо периодически зачищать. Резкое падение или полное отсутствие напряжения на ванне указывает на короткое замыкание, которое немедленно следует устранить.

Катодный цинк сдирают один раз в сутки. Для этого одновременно вынимают по 5–7 катодов. Сдирка катодного осадка обычно не представляет затруднений; эта работа выполняется на станках. Если же в электролит введено небольшое количество растворимых соединений сурьмы, то сдирка осадка облегчается. Снятый цинк отвозят на плавку, а очищенные катодные листы вновь устанавливают в ванны, предварительно, если нужно, очистив их поверхность стальными щетками. Аноды служат до двух лет.

Шлам состоит из $MnO_2 \cdot H_2O$ и $PbSO_4$, получаемого при анодном окислении солей марганца, и соединений свинца. Он содержит около 70 % MnO_2 , 10–14 % Pb до 2 % Zn и применяется для окисления железа при нейтральном выщелачивании. С анодов шлам приходится периодически счищать: при накоплении его увеличивается сопротивление между анодом и электролитом.

Кислород, выделяющийся на аноде в виде пузырьков, увлекает с собой мельчайшие капельки электролита; в атмосфере цеха образуется кислотный туман, вредно влияющий на организм рабочих (раздражает кожу, верхние дыхательные пути и разрушает зубы). Оборудование и перекрытие цеха сильно корродируют под действием кислотного тумана. Во избежание разбрызгивания поверхность электролита покрывают слоем прочной пены, добавляя для этого в раствор пенообразующие вещества, например вытяжку мыльного корня.

10.3.3.5. Плавка катодов

Содранные с катодов листы электролитного цинка после промывки переплавляют в низкочастотных индукционных печах при температуре около 500 °С. На поверхности ванны цинк окисляется, пленка оксида разобцает капли металла и препятствует их слиянию, на жидкой ванне накапливается сыпучая изгарина.

Для уменьшения выхода изгарины добавляют хлористый аммоний,

который, испаряясь, диссоциирует на аммиак и хлористый водород. Последний, взаимодействуя с оксидом цинка, образует жидкий хлористый цинк (температура плавления 318 °С), обладающий высоким поверхностным натяжением. Обнажение капель цинка способствует их слиянию.

Небольшое количество паров цинка уносится газами и улавливается из них в виде оксида. Общие потери цинка в изгарину и пыль около 2,5%.

Переплавленный цинк разливают в изложницы на разливочных машинах: чистота его 99,97–99,99 %.

При обычном выходе по току в пределах от 89 до 94 % расход энергии на получение электролизом одной тонны цинка 11160–11880 МДж (3100–3300 кВт·ч), а полный ее расход на то же количество чушкового металла около 14400 МДж (4000 кВт·ч).

10.4 ПЕРЕРАБОТКА ЦИНКОВЫХ КЕКОВ

Цинковые кеки перерабатывают вальцеванием (от немецкого walzen – катать) в трубчатых вращающихся печах (рис. 89). Длина трубы такой печи 40–60 м, диаметр ее 2–3,5 м.

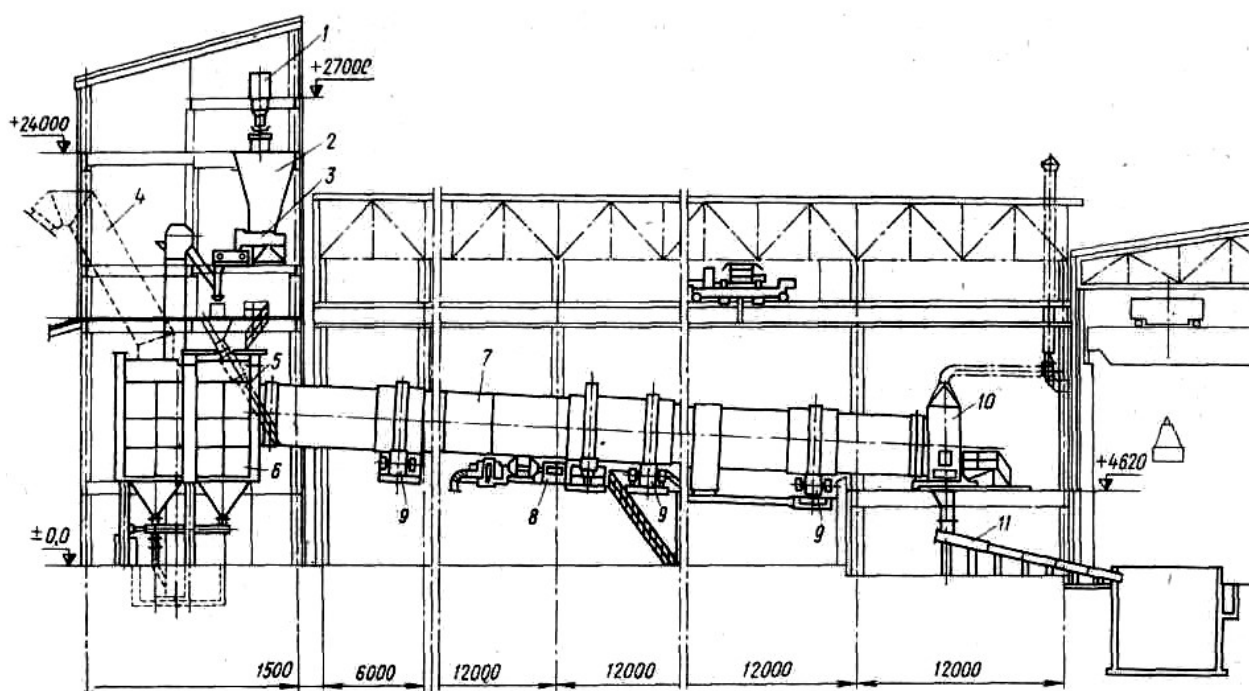


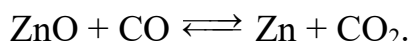
Рис. 89. Трубчатая печь для вальцевания: 1 – транспортер; 2 – бункер; 3 – питатель; 4 – газоход, отводящий газы и возгоны; 5 – загрузочная течка; 6 – верхняя (загрузочная) головка печи; 7 – барабан; 8 – привод; 9 – опоры; 10 – нижняя (разгрузочная) головка; 11 – желоб для гра-

нулирования клинкера

Перед загрузкой кеки подсушивают, измельчают и смешивают с коксовой мелочью, служащей восстановителем.

Перемещаясь по трубе печи, шихта постепенно нагревается до 1100–1300 °С направленными ей навстречу дымовыми газами от сжигания мазута либо газа.

Оксиды и ферриты свинца, цинка и кадмия восстанавливаются, образуя пары металлов, например,



Пары металлов окисляются печными газами и уносятся ими в виде тонких частиц твердых оксидов. Возгоны улавливаются рукавными фильтрами и содержат: 40–65 % Zn; 5–8 % Pb; 0,3–0,4 % Cd.

Далее возгоны выщелачивают серной кислотой и перерабатывают подобно цинковым концентратам, но отдельно от них из-за большой загрязненности возгонов примесями.

Твердый остаток вельцевания – клинкер плавят в шахтных печах, получая медно-свинцовый штейн, концентрирующий в себе золото и серебро.

11. ПРОИЗВОДСТВО КАДМИЯ

Кадмий, как и кобальт, относится к младшим металлам. Он практически не имеет собственных руд и получается попутно с цинком из цинковых концентратов. Сравнительно меньшие количества кадмия извлекают из пыли и возгона производства свинца и лома аккумуляторов, однако также на цинковых заводах, где обычно строятся кадмиевые цехи.

11.1. ПРИМЕНЕНИЕ КАДМИЯ

Кадмий хорошо захватывает тепловые нейтроны, поэтому из него делают стержни, регулирующие работу атомных реакторов. Кадмий нужен также для производства щелочных аккумуляторов. Некоторое количество этого металла идет на декоративные и противокоррозионные покрытия, на изготовление антифрикционных сплавов и в зубо-врачебном деле. Небольшие добавки кадмия незначительно снижают электропроводность, но заметно повышают прочность меди. Из кадми-

евых бронз делают троллейные и другие подвесные провода.

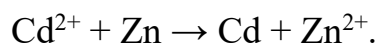
Кадмий служит основой подшипниковых сплавов, работающих при больших нагрузках в авиационных, автомобильных и судовых двигателях; он входит также в состав баббитов. Интересны легкоплавкие сплавы кадмия с висмутом, свинцом, оловом и цинком, имеющие температуры плавления от 21,5 до 164 °С. Легкоплавкие сплавы применяют для скрепления стекла с металлом, в автоматических огнетушителях – спринклерах и для изготовления точных анатомических слепков.

11.2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Атомная масса кадмия 112,40. По положению в периодической системе видно, что он – близкий аналог цинка. Благодаря более высокому электрохимическому потенциалу



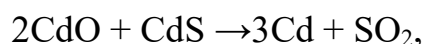
кадмий менее подвержен окислению и действию кислот, чем цинк. Он сравнительно медленно растворяется в соляной и серной кислотах, а против щелочей устойчив. Кадмий всегда двухвалентен; ион его в водных растворах легко восстанавливается цинком до металла



Оксид кадмия CdO коричневого цвета; он применяется как катализатор, при гидрировании жиров и добавляется в светящиеся составы.

Сульфид кадмия CdS служит краской для живописи (кадмиевая желтая) и добавкой для получения цветного стекла.

Температуры кипения (или сублимации) Cd, CdO и CdS соответственно 765, 1560 и 1380 °С. Следовательно, металл и сульфид более летучи, чем оксид. При температурах около 1000 °С интенсивно идет реакция



объясняющая главную причину возгонки кадмия при обжигах.

11.3. СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАДМИЯ

Минералы гронокит CdS, отавит CdCO₃ и монтепонит CdO редки;

собственно кадмиевые руды неизвестны. Кадмий входит в состав полиметаллических руд в виде твердых растворов в сфалерите и других сульфидах. При селективной флотации он распределяется между свинцовым и цинковым концентратами.

При спекании свинцовых и цинковых концентратов кадмий возгоняется и собирается в пыли; при обжиге цинковых концентратов для гидрометаллургии концентрация кадмия в пыли невелика, так как применяемые здесь температуры сравнительно низки.

Во время выщелачивания обожженных концентратов кадмий на 80–90 % переходит в раствор, откуда его затем извлекают в медно-кадмиевый кек. Из цинковых кеков при вельцевании кадмий переходит в возгоны.

При переработке цинковых концентратов пирометаллургическим способом часть кадмия удается перевести в пыль, улавливаемую во время обжига. Из цинковых концентратов при дистилляции кадмий переходит в черновой цинк и в меньшей степени – в пусьеру; однако процентное содержание кадмия в пусьере выше.

Сырьем для извлечения кадмия служит пыль, улавливаемая при спекании свинцовых и цинковых концентратов, пусьера, возгоны, медно-кадмиевые кеки и некоторые другие отходы производства свинца и цинка, а также лом аккумуляторов.

Технология извлечения кадмия из всех перечисленных материалов довольно сложна, поэтому кадмий получают на централизованных установках электролитных цинковых заводов.

Во избежание излишних перевозок отходы, содержащие кадмий, подвергают первичной концентрации на месте получения. Для этого пыль, возгоны и пусьеру выщелачивают серной кислотой. Сернокислый свинец, кремневая кислота и другие нерастворимые примеси при этом остаются в нерастворимом остатке, а цинк и кадмий переходят в раствор в виде сульфатов. Из полученного раствора кадмий цементируют цинковой пылью в виде так называемой кадмиевой губки, перерабатываемой далее в кадмиевых цехах.

11.4. МЕТАЛЛУРГИЯ КАДМИЯ

Медно-кадмиевый кек обжигают для окисления меди и кадмия, а затем выщелачивают серной кислотой. Полученный раствор сна-

чала очищают от меди, цементируя ее цинковой пылью, а после выделения осадка цементной меди той же цинковой пылью высаживают кадмиевую губку.

Схема получения кадмия из медно-кадмиевого кека приведена на рис. 90.

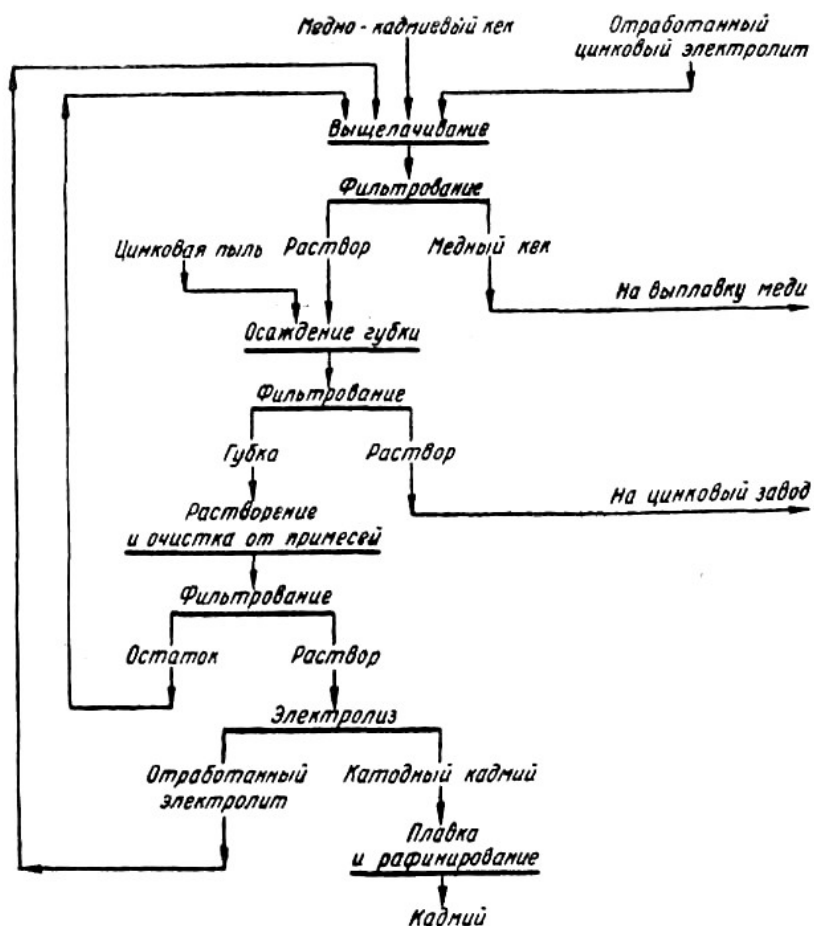


Рис. 90. Схема производство кадмия из медно-кадмиевых кеков

Первичную кадмиевую губку, привозную или полученную из медно-кадмиевых кеков, растворяют в серной кислоте. Растворы тщательно очищают от железа, мышьяка, сурьмы, меди и других примесей и направляют на электролиз. Катодный кадмий во избежание окисления и для дополнительной очистки его от цинка переплавляют под щелочью. Иногда при переработке бедной губки операцию растворения в серной кислоте и цементацию кадмия цинком проводят несколько раз.

Кроме кадмия, из цинковых концентратов попутно извлекают также индий, таллий и иногда германий.

РАЗДЕЛ 3
БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

12. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О МЕТАЛЛАХ И РУДАХ

13. МЕТАЛЛУРГИЯ ЗОЛОТА

14. МЕТАЛЛУРГИЯ ПЛАТИНЫ

12. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О МЕТАЛЛАХ И РУДАХ

12.1. ИСТОРИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СОВРЕМЕННОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Благородные металлы отличаются от других элементов, известных еще древним народам, неизменяемостью на воздухе, трудностью добычи и высокой стоимостью. Теперь их также называют драгоценными; хотя некоторые тугоплавкие элементы пока дороже золота и платины.

Золото и серебро были известны задолго до начала нашей эры. Египтяне разрабатывали золотоносные россыпи в Нубии (Восточная Африка). Финикийцы там же открыли богатую золотом страну Офир, они знали о многих месторождениях золота и серебра в Армении, Испании и на Кипре.

Первые достоверные сведения о древней металлургии благородных металлов имеют давность, соизмеримую с историей древней Греции — 40–50 вв. до н. э.

Первым применением золота (Au) и серебра (Ag) было изготовление украшений и утвари, а с развитием обмена — монеты. До конца прошлого века, а кое-где и поныне, эти металлы во многих странах служили денежным материалом, а затем приобрели функцию фондового эквивалента банкнот.

В 1738 г. испанский математик Дон Антоние де Уллоа во время путешествия в Южную Америку обнаружил платину (Pt) — «белое золото», считавшуюся сначала сплавом золота и серебра. В литературе XVIII в. ее называли «гнилым» или «лягушечьим» золотом, ценили в два раза ниже серебра и иногда для фальсификации добавляли в золотую монету. Только в 1752 г., после исследований Шеффера, платина была признана новым элементом.

В 1803 г. Волластон, обрабатывая самородную платину царской водкой, обнаружил в растворе два других благородных металла — палладий (Pd) и родий (Rh). Вскоре (1803 – 1804 гг.) Смитсон Теннант в нерастворимом остатке от подобной обработки платины нашел осмий (Os) и иридий (Ir). Рутений (Ru) открыл в 1844 г. К. К. Клаус в уральских месторождениях платины и назвал его в честь России Rhutenia (лат.).

Интересно отметить происхождение названий других платиноидов: платина соответствует испанскому plata — серебро, родий — греческому родос, отмечающему розовый цвет растворов. Палладий назван в честь открытия астероида Паллада, а иридий происходит от греческого

ирис, принятого из-за различия окраски ионов.

Некоторые физические и механические свойства платиноидов собраны в табл. 23, знакомясь с которой следует обратить внимание на высокие температуры плавления металлов и их твердость, близкую, например, у иридия, осмия и рутения к закаленной стали. Вместе с тем золоту и платине свойственны мягкость, ковкость и тягучесть. О химических свойствах сказано ниже.

Таблица 23

Физические и механические свойства благородных металлов

Металл	Теплопроводность, Вт/м·К	Плотность при 20° С, г/см ³	Температура, °С		Удельное электрическое сопротивление Ом/см 10 ⁻⁹	Твердость по Бринеллю Н/м ²
			плавления	кипения (около)		
Палладий	600	12,02	1552	3980	1,3	480
Иридий	1900	22,4	2450	5300	19,1	1615
Рутений	2300	12,40	2250	4900	15,8	2155
Родий	3600	12,44	1960	4500	8,4	1360
Осмий	1600	22,5	3000	5500	23,4	3920
Платина	500	21,45	1773,5	4500	10,6	
Золото	1540	19,43	1063	2600	5,5	
Серебро	510	10,49	960,5	1950	0,62	

С развитием промышленности благородные металлы находили все более широкое техническое применение.

Золото, продолжая оставаться денежным эквивалентом, входит во многие сплавы с серебром, платиной, медью, никелем, оловом, в том числе применяемые за рубежом при монтаже реактивных двигателей, ракет и ядерных реакторов. Чистый металл с его высокой отражательной способностью и коррозионной стойкостью может служить прекрасным покрытием, хорошо отражающим свет. Известно, что первые американские спутники покрывали слоем золота толщиной в несколько тысячных или сотых долей микрометра. Использование металла для зубных протезов постепенно сокращается: для этого разработано несколько заменяющих сплавов; однако они пока еще остаются менее привлекательными.

Серебро вошло в область промышленного использования после изобретения фотографии, а далее также в связи с широким распространением кинематографии, рентгенографии, производства щелочных

аккумуляторов и ядерной энергии. Спрос промышленности на него давно уже превышает выплавку, и этот дефицит стараются пополнять вторичными металлами, перерабатывая старую монету, зеркальный бой, ювелирные изделия и использованные фото-киноматериалы.

Платину долго не умели очищать от примесей, понижающих ее ковкость. В 70-х годах XVIII в. впервые были получены технические изделия из чистого металла: пластины, тигли, проволока; они ценились из-за стойкости против концентрированных сильных кислот. В начале XIX в. стали делать платиновые сосуды для получения серной кислоты массой более 10 кг. Вместе с тем до середины того же столетия в некоторых странах из платины чеканили монету и делали украшения. После второй мировой войны потребление ее в ювелирном деле и медицине, составлявшее ранее около 60 % общего производства, сократилось до 8–10 %. Наряду с этим сильно возрос спрос на платиноиды, как на заменители платины. В виде сетки, губки, проволоки, жести и в мелко раздробленном состоянии платина, **палладий** и сплавы платины с палладием, **родием**, **иридием**, **рутением**, а также сплавы платины и палладия с неблагородными металлами служат катализаторами в неорганической и органической технологии. Их применяют при синтезе аммиака из азота и водорода, для гидрогенизации и дегидрогенизации органических веществ, восстановления нитросоединений и галогенидов, в производстве серной и синильной кислот.

В нефтяной промышленности катализаторы из платиновых металлов необходимы для производства высокооктанового топлива и ряда синтетических продуктов. При гидрировании некоторых органических соединений применяют **осмий**. **Палладий** служит также для очистки водорода и дейтерия.

В электротехнике, электронике и приборостроении платина, платиноиды и разные их сплавы употребляются при монтаже аппаратуры связи, для деталей астрономических приборов и электродов рентгеновских трубок. Термопары из платины и ее сплавов с **родием** пригодны для длительного измерения высоких температур; возможные пределы этого расширяются с увеличением процента родия в сплавах, который менее летуч. Покрытия **родием**, имеющим высокую отражательную способность, важны для прожекторной техники, они не теряют свойств до 400 °С. Весьма твердые сплавы **осмия** с **иридием** идут на изготовление точных измерительных инструментов – астрономических и мореходных. Замена платины платиноидами часто выгодна: палладий и рутений дешевле платины.

Иридий приблизительно в пять раз дороже золота; поэтому применение его в чистом виде пока мало. Тигли из этого металла пригод-

ны для опытов при температурах до 2300 °С. Весьма стойки электролитические и химические покрытия иридием металлов и керамики толщиной менее 0,1 мм. Радиоактивный изотоп Ir¹⁹² с периодом полураспада 74,5 суток, получаемый в атомных реакторах, служит для гамма-дефектоскопии и датчиком уровня сыпучих материалов.

Осмий также очень дорог – по крайней мере, в 30 раз дороже золота. В некоторых реакциях гидронизации органических веществ он оказывает более сильное каталитическое действие, чем платина. Несмотря на высокую стоимость, из соединений осмия делают особую черную краску для росписи фарфора.

12.2. СВОЙСТВА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Несмотря на разнообразие свойств, благородные металлы обнаруживают и некоторое сходство. Прежде всего все они переходные элементы V и VI периодов, где расположены последовательными рядами с №44 по 47 и с №76 по 79. По размещению в группах Периодической системы рутений и осмий сходны с железом, палладий и платина – с никелем, родий и иридий – с кобальтом, а золото и серебро – с медью.

Структура атомов переходных элементов различается зарядом ядра, числом d-электронов и внешних s-электронов. Последние имеют сравнительно малое значение из-за преимущественного образования благородными металлами комплексных соединений и малого числа простых солей. По мере заполнения d-орбиталей наиболее типичная степень окисления, показанная ниже римскими цифрами, понижается, а с увеличением порядкового номера в группах она возрастает:

Элемент	Fe	Co	Ni	Cu	Ru	Rh
Степень окисления	II, III	II, III	II	II, I	IV	III
Элемент	Rd	Ag	Os	Ir	Pt	Au
Степень окисления	II, IV	I	VIII	III, IV	IV, II	III, I

Осмий окисляется кислородом воздуха при обычных температурах до OsO₄, а иридий, рутений и палладий только в тонко диспергированном виде и достаточно быстро лишь при нагревании.

Другие благородные металлы не окисляются даже чистым кислородом. Оксиды: Ag₂O, Au₂O₃, Rh₂O₃, Ir₂O₃, PtO₂ и др. можно получить только косвенным путем — преобразованием иных химических соединений этих элементов.

Серебро и палладий растворяются в азотной кислоте. Золото и платина окисляются царской водкой, которая на иридий, родий и рутений действует лишь весьма медленно, палладий она также переводит в раствор, а серебро – в твердый хлорид. На осмий и рутений царская

водка совсем не действует.

Родий окисляется концентрированной, горячей серной кислотой, образуя сульфат $Rh_2(SO_4)_3$, он также реагирует с расплавами кислых сульфатов натрия и калия.

Осмий и рутений переводят в растворы сплавлением с оксидами натрия (II) либо бария (IV) (Na_2O_2 , BaO_2) или плавкой со щелочью и окислителем, например, с $NaOH$ и $NaClO_3$. Сплавы или спеки растворяются в воде.

Рутений(II), родий (III) и палладий (II) образуют простые ионы только в растворах перхлоратов, а серебро также в растворах сульфатов, нитратов, ацетатов и некоторых других. Прочие благородные металлы образуют в водных растворах лишь комплексные катионы и анионы, окислительно-восстановительные свойства которых в значительной мере зависят от прочности связи с лигандом. Часто встречаемые в литературе потенциалы простых ионов благородных металлов получены расчетом и не всегда имеют реальный физический смысл; хотя и могут быть использованы в качестве термодинамических констант.

13. МЕТАЛЛУРГИЯ ЗОЛОТА

13.1. РОССЫПИ И РУДЫ ЗОЛОТА

Если исключить золото, растворенное в воде морей и океанов добыча которого пока невыгодна из-за малости концентрации то основная масса его в природе находится в виде золотин – самородных частиц, различных по размерам и форме, распределенных в разных горных породах. Самый большой самородок золота имел массу 153 кг (Чили), а найденная в Шнееберге глыба серебра весила 40 т.

Золотины состоят отнюдь не из чистого золота, а из сплавов и соединений его с серебром, медью, железом, теллуrom, селеном, реже висмутом, платиной, иридием и родием. Содержание благородных металлов в сплавах принято измерять пробами – тысячными долями по массе, в золотилах оно обычно составляет 750–900 проб. Главная примесь металла – серебро, в самородном золоте серебра до 30 %. Природный сплав электрум – одна из разновидностей золотин, среди которых различают также по повышенному содержанию отдельных примесей порпецит (Pd) бисмутоаурит (Bi), родит (Rh), платинистое золото. Теллуриды и селениды – химические соединения, из них наиболее обычен – калаверит $AuTe_2$.

Форма золотинок разнообразна, она может быть округлой пластинчатой, чешуйчатой, дендритоподобной и иной. Чаще других встречаются плоские образования, вытянутые по одной из осей с крючковатыми выступами и ноздреватой неровной или бугорчатой поверхностью (рис. 91).

Золото в рудных месторождениях		Золото в россыпях		
		Полу- окатанное	хорошо окатанное	Совершенно окатанное
Жилковидно- пластинчатое				
Комковидное				
Пленки				
Губчатое				
Каплевидные вкрапления				
Амебообразные вкрапления				
Губчатое брузовидное				
Друзовое				
Проволочное				
Дендрито- видное				
Дендриты				
Кристаллы				

Рис. 91. Формы золотинок в коренных месторождениях и россыпях

Размеры золотин зависят от скорости геологической кристаллизации из гидротермальных растворов, в большинстве они короче 0,1 мм, часто встречается очень мелкое, иногда «невидимое» золото, входящее в состав твердых растворов в пирите и других сульфидах.

Серебро сравнительно редко встречается отдельными частицами или в сплавах без золота. В сульфидных рудах вместе с металлическими включениями в кристаллах галенита, халькопирита и других сульфидов обнаруживается аргентит Ag_2S , а также изоморфные смеси антимонидов и арсенидов серебра с галенитом и аргентитом. В окисленных рудах нередок кераргирит – природный хлорид серебра AgCl .

Месторождения золота подразделяются на коренные, возникшие в результате первичных геологических процессов, и россыпи, образовавшиеся при вторичных преобразованиях коренных руд под действием сезонных изменений температуры, окисления, разрушения массивов и перемещения минералов водой и ветром.

Руды коренных месторождений, применительно к последующей их переработке, подразделяют на кварцевые и окисленные (не содержащие сульфидов), кварцево-сульфидные, теллуристые и др.

Вмещающими породами могут быть граниты и гнейсы либо сульфиды: пирит, пирротин, арсенопирит, халькопирит и др. В сульфидных рудах минералы меди и свинца – частые спутники золота, которое в них тонко вкраплено либо находится в виде изоморфной примеси.

Обычно золота в рудах 5–15 г/т, в редких богатых месторождениях бывает до сотен граммов на тонну. Рентабельный уровень зависит от состава породы и характера ее залегания. Если предполагается только извлечение золота, его должно быть более 3–5 г/т, иначе могут не оправдаться расходы на добычу и переработку. Большое значение имеет характер залегания – стоимость добычи и доставки руды.

В россыпях основная масса сульфидов окислена. Золотины находятся здесь в смеси, состоящей из валунов, гальки, песка и глины. Поверхностное залегание часто позволяет разрабатывать россыпи открытым механизированным способом с помощью драг, гидромониторов, экскаваторов и других высокопроизводительных машин, поэтому рентабельный уровень содержания золота здесь ниже – 150–300 мг/м³ песка.

13.1.1. ОБОГАЩЕНИЕ РОССЫПЕЙ

Для отделения достаточно крупных золотин от породы применяют *гравитацию*, использующую различие плотностей самородного золота $\gamma = 18000\text{--}19000$ кг/м³, окисленных минералов ($\gamma = 2600\text{--}6000$ кг/м³) и сульфидов ($\gamma = 5000\text{--}7000$ кг/м³).

При равных или близких размерах тяжелые зерна быстрее оседают в воде, чем легкие. На частицу, падающую в вязкой среде, в частности в воде, действуют масса и трение. Вначале она оседает ускоренно, но одновременно возрастает трение и через некоторое время скорость падения становится постоянной «критической».

Отсадка – послойное расположение на дне сосуда частиц, выпавших из пульпы нескольких минералов, соответствующее их плотностям. Распределение по слоям наиболее четкое, если частицы имеют одинаковые размеры, например, в результате предварительного грохочения или классификации; однако последнее не обязательно: при малой высоте скорость не достигает критической, а зависит преимущественно от плотности. Для ограничения высоты падения и устранения захвата одних частиц другими отсадку проводят в пульсирующем потоке жидкости, который может иметь переменное направление – вверх и вниз или постоянное только вверх.

Диафрагмовая отсадочная машина имеет прямоугольный стальной корпус (рис. 92) и коническое днище, соединенное с ним резиновой диафрагмой.

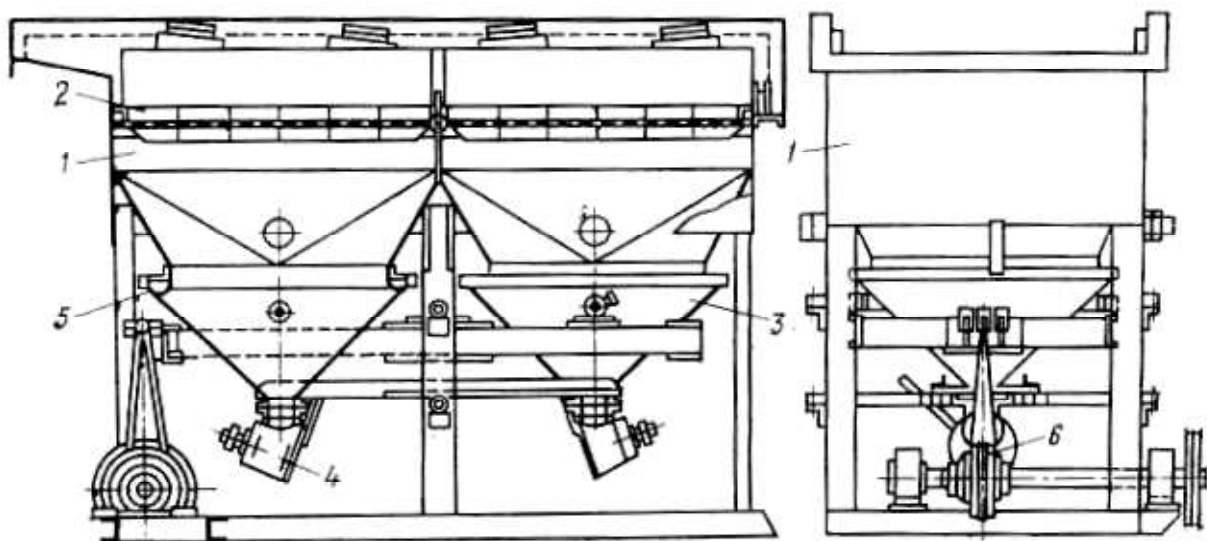


Рис. 92. Диафрагмовая отсадочная машина: 1 – корпус; 2 – сито; 3 – подвижный конус; 4 – пробковый кран для выгрузки концентрата; 5 – резиновая диафрагма; 6 – эксцентрик

Действием штока с эксцентриком днище движется вверх и вниз, вызывая этим пульсацию пульпы с амплитудой 5–80 мм. В верхней части корпуса установлено решето из стальной сетки, а на нем уложена постель из стальных шариков или магнетита крупностью 15–16 мм. Тяжелые частицы, проникающие через постель, выгружаются снизу, а лег-

кие, последовательно пройдя надрешетные пространства нескольких секций, уносятся сливом. Подача подрешетной и надрешетной воды, разрыхляющей постель, способствует разделению. Выход концентрата и содержание в нем золота зависят от присутствия иных тяжелых минералов, например сульфидов. Концентрата получают 0,2–0,8 % по (массе), золота в нем до 65 %.

Концентрационный стол – другой аппарат для гравитационного обогащения (рис. 93).

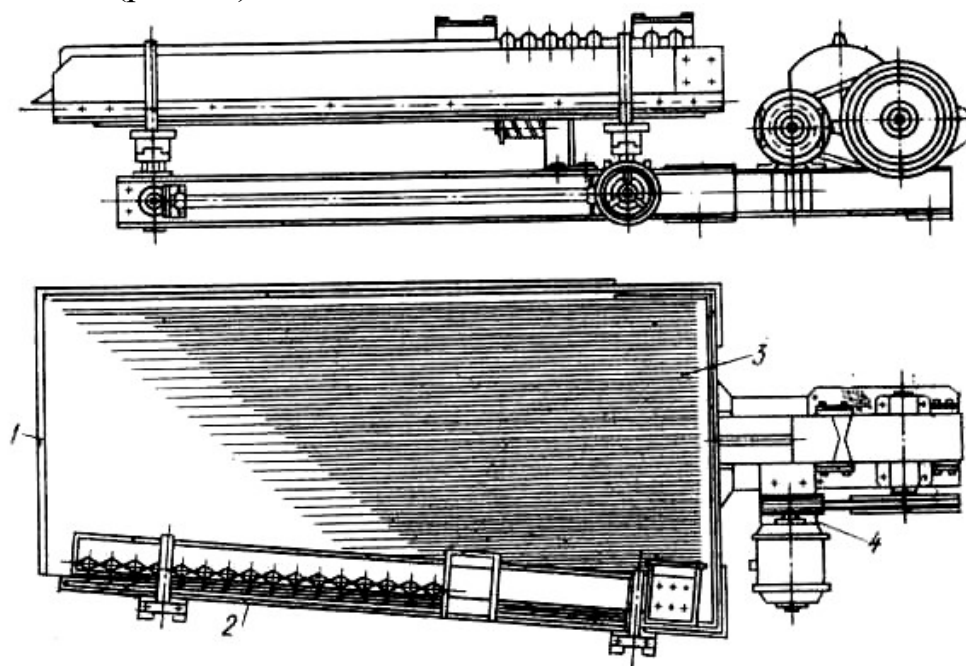


Рис. 93. Концентрационный стол: 1 – дека; 2 – загрузочный ящик; 3 – нарифление; 4 – сотрясающий механизм

Он имеет рабочую поверхность – деку, покрытую линолеумом, холстом, резиной или цементом, кроме того, делают нарифление из деревянных планок. Деку устанавливают на станине с поперечным наклоном до 9 град. Пульпа руды с частицами приблизительно одинаковой крупности, подается в загрузочный ящик и вытекает из него на стол плоской струей. Особым механизмом деке сообщается возвратно-поступательное движение в продольном направлении, имеющее характер односторонних резких толчков с амплитудой 12–30 мм и частотой 230–300 в минуту.

При этом каждая частица испытывает действие потока воды, сносящего ее поперек, и толчков, отбрасывающих вдоль стола; в результате она движется под некоторым углом к диагонали и руда располагается на столе веером. Минералы с различными плотностями сходят со стола в разных его участках.

Шлюз – наклонная плоскость с бортами, по которой непрерывно сливается пульпа обогащаемого материала. Поведение твердых частиц при этом зависит от их плотности и размера, трения о поверхность шлюза и скорости потока. Стекающая пульпа расслаивается: тяжелые зерна опускаются в глубь потока, а легкие уносятся верхними его слоями. Крупные легкие частицы скатываются по шлюзу вместе со стекающей пульпой. Подбирая наклон, глубину потока и скорость его движения, можно достичь устойчивого оседания только нужных частиц. Предварительная классификация по крупности облегчает эту задачу.

Для покрытия шлюзов применяют кардерой – ворсисто-рубчатую прочную хлопчатобумажную ткань, вельвет с широкими редкими рубцами, плис, рифленую резину, войлок, сукно, грубо тканые ковры, брезент, холст, парусину и другие материалы.

Наиболее крупные частицы улавливают на шлюзах с поперечным рифлением, а мелкие требуют покрытий с коротким ворсом, почти гладких. В ячейках ворса возникают восходящие потоки воды, взмучивающие случайно осевшие легкие зерна, а тяжелые удерживаются даже при сравнительно быстром течении. Все это способствует достаточно четкому разделению минералов. С увеличением длины и упругости ворса извлечение золота в концентраты возрастает, которые, однако, при этом обедняются из-за повышенной засоренности легкими минералами.

По мере накопления концентрата разделение ухудшается, поэтому ворсистую поверхность периодически очищают; называя это сполоском. Частый сполоск снижает производительность. В этом отношении удобны шлюзы с соприкасающимися друг с другом длинными сторонами, опрокидывающимися деками, закрепленными на полуосях. Для сполоска одну из них наклоняют на 60 град, вниз и концентрат смывают струей воды, а другая продолжает работать.

Обычные размеры деки стационарного шлюза: площадь (0,75–1,2) × (1,8–5,4) м², уклон 10–17 %, при кордерое до 29 %. Производительность, измеряемая количеством руды (т), которое пропускают по 1 м² поверхности шлюза в сутки, при крупном золоте достигает 20, а при улавливании мелких золотин и сульфидов она снижается до единицы.

Ленточные шлюзы производительнее стационарных, они удобны для перемешивания концентратов или при большом их выходе. Бесконечная резиновая лента, натянутая между двумя барабанами, имеет накладные борта, удерживающие ворсистый материал. Нижний ведущий барабан вращается от двигателя, он передвигает ленту со скоростью 0,75–1,5 м/мин. У ведомого барабана имеется устройство для сполоска это – брызгало и цилиндрическая щетка.

Ловушка – аппарат весьма простой по устройству, но полезный для выделения крупного золота (рис. 94).

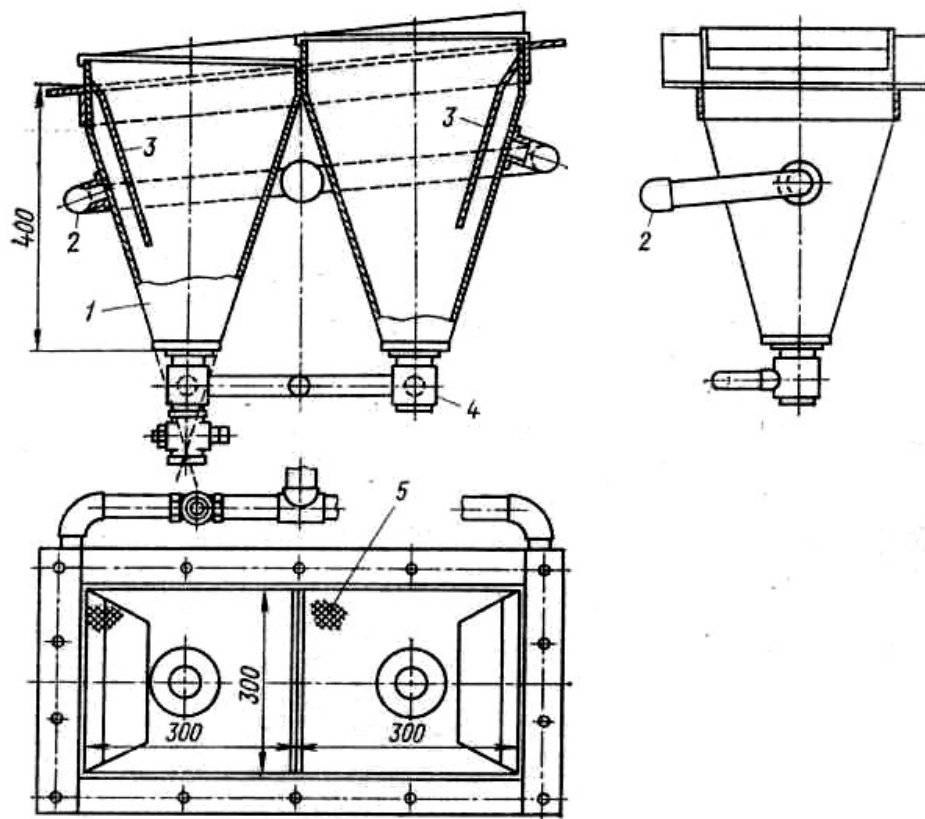


Рис. 94. Гидравлическая ловушка: 1 – камера; 2 – подача воды; 3 – успокаивающий козырек; 4 – разгрузочные патрубки; 5 – сетка для улавливания крупных частиц

Железные пирамидальные камеры устанавливают каскадно с расчетом на самотек пульпы. В верхних частях их натянуты сетки, задерживающие наиболее крупные частицы, а мелкие периодически выгружают через нижние патрубки. Для лучшего разделения в среднюю часть камер непрерывно подается вода, турбулентность струи которой подавляют боковыми перегородками.

Схемы обогащения россыпей зависят от физических характеристик сырья. Если в песках до 10 % шлам и глины тогда требуется малое число простых обработок, а с увеличением этих примесей до 80 % схемы обогащения становятся сложнее, одна из них показана на рис.95.

За последние десятилетия механизация добычи и обогащения привела к широкому использованию экскаваторов, бульдозеров, землесосов, гидромониторов и других машин, а также к конструированию и применению передвижных промывочных установок – приборов, содержащих различные наборы обогатительного оборудования. Такие установки легко разбирать, перевозить и собирать на новом месте, по

мере истощения отдельных участков или малых россыпей. В состав установки входят скруббер, основные и хвостовые рифленые и ворсистые шлюзы, уловители самородков, иногда также иное оборудование. Со дна рек и озер золотосодержащие пески добывают и обогащают на драгах – передвижных установках, смонтированных на понтонах.

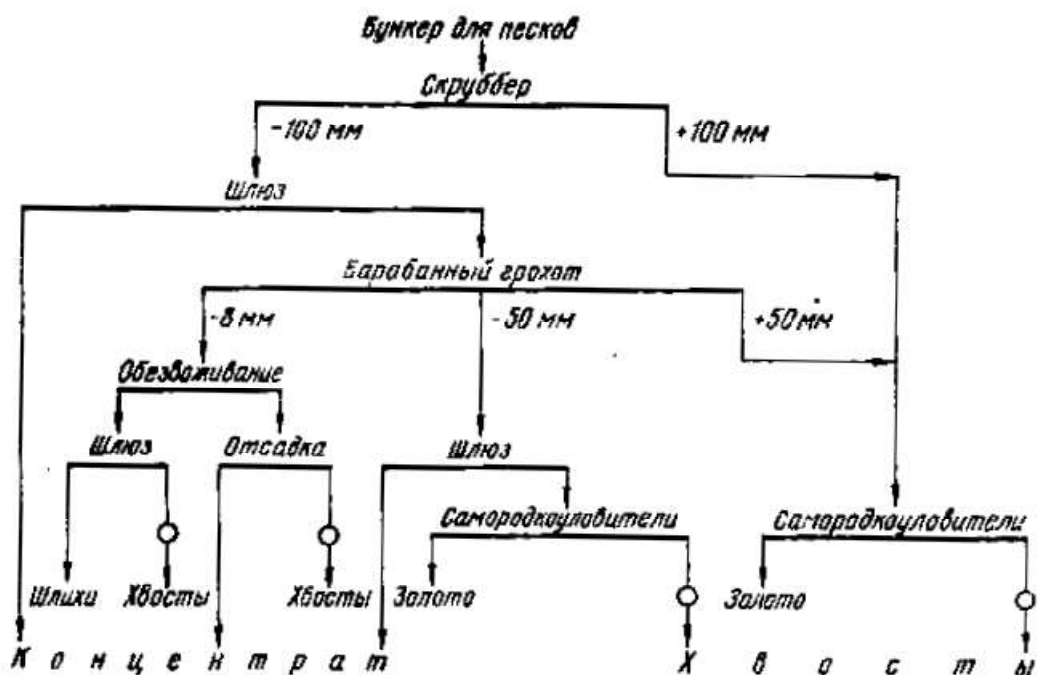


Рис. 95. Одна из схем обогащения песков

13.1.2. ПЕРЕРАБОТКА ШЛИХОВ

Первичные концентраты гравитационного обогащения россыпей – серые шлихи – обычно бедны золотом. Схему дальнейшей их доводки выбирают в зависимости от состава. Для удаления сравнительно легких частиц применяют повторное обогащение на шлюзах, отсадочных машинах и концентрационных столах, получая различные обратные продукты и обогащенные шлихи.

Шлихи доводят – перечищают на месте получения, а шлиховое золото доставляют в металлических контейнерах на аффинажные заводы. Извлечение золота гравитационными методами зависит от особенностей перерабатываемого сырья и колеблется в широких пределах – 25–75 %.

13.1.3. ОБОГАЩЕНИЕ РУД

Если руда, помимо извлечения золота, пригодна для выплавки ме-

ди и свинца, ее флотируют и часть благородных металлов, перешедшую в свинцовый или медный концентраты, извлекают плавкой и электролизом попутно с основным металлом. Иногда после флотации выгодно получать пиритный концентрат, из которого золото можно выделить гидрометаллургией. При отсутствии тяжелых металлов флотируют золотины и золотосодержащие сульфиды железа, концентраты потом цианируют.

Во всяком случае золотины крупнее 0,1 мм выгодно предварительно выделить сравнительно дешевой гравитацией; к тому же, они плохо флотируются.

Гравитационное обогащение коренных руд проводят с помощью описанных ранее аппаратов – ловушек, отсадочных машин, ворсистых шлюзов и концентрационных столов.

Для выделения тяжелых частиц теперь также применяют короткоконусные гидроциклоны.

Обычными гидроциклонами все чаще пользуются в схемах измельчения вместо классификаторов, они же служат для отделения тонкого, бедного золотом шлама.

Тонкое измельчение перед флотацией проводят стадийно в галечных или рудно-галечных мельницах, избегая загрязнения железом. Все шире пользуются самоизмельчением.

Для флотации применяют сульфогидрильные собиратели – ксантогенаты с разной длиной углеводородной цепи и эфиры дитиофосфорной кислоты. Вспенивателями служат сосновое масло или крезол. В случаях присутствия пирита, не содержащего золота, его подавляют известью.

13.2. АМАЛЬГАМАЦИЯ

Добыча золота с помощью ртути известна издавна, по крайней мере 2000 лет до н. э. При перетирании с рудой ртуть концентрирует в себе золото и серебро. Она не растворяет металлы, а лишь смачивает и диспергирует их, переводя в состояние по внешнему виду однородной, однако многофазной амальгамы. В амальгаме можно обнаружить частицы твердых растворов и химических соединений золота и серебра с ртутью, равномерно и устойчиво распределенные в массе жидкой ртути.

Для успешной амальгамации необходима чистая поверхность золотины; однако она часто покрыта посторонними окислами и адсорбированным кислородом. Очистка трением или смыванием способствует амальгамации. При достаточно чистой поверхности скорость образова-

ния амальгамы определяется диффузией ртути в металл, она увеличивается с температурой; однако нагревание опасно из-за испарения ртути и выделения ее ядовитых паров. Лучше всего ртуть смачивает чистое золото. Сплавы его с серебром и серебро амальгамируются хуже из-за внешнего загрязнения оксидами. Истирание или излом, обнажающие свежую поверхность, способствуют образованию амальгамы. Скорость амальгамации зависит также и от чистоты ртути. Малые примеси свинца и меди понижают поверхностное натяжение и поэтому улучшают смачивание, а большие – затрудняют его. С ростом содержания золота и серебра в амальгаме увеличивается ее вязкость и снижается подвижность, а значительное загрязнение неблагородными металлами сверх суммарного содержания более 0,1 % сопровождается образованием поверхностных пленок соответствующих оксидов. Все это затрудняет амальгамацию.

Амальгамация в воде, содержащей небольшие количества ионов электролитов, протекает успешнее благодаря смещению максимума электрокапиллярной кривой и понижению с этим поверхностного натяжения ртути. Вместе с тем весьма вредны примеси часто присутствующей меди, которая восстанавливается до металла частицами железа от истирания дробящих тел в мельницах и амальгамируется. Медь загрязняет амальгаму и повышает расход ртути. Для предупреждения этого добавляют известь, переводящую Cu^{2+} в нерастворимый гидроксид.

Серебро амальгамируется в составе золотин, а отдельно для него амальгамацию не применяют.

Амальгамация платины требует особых условий из-за большей прочности адсорбционных пленок кислорода. Они удаляются в растворе серной кислоты действием амальгамы цинка.

Для амальгамации золотые руды перемешивают и перетирают со ртутью или сливают пульпу руды по поверхности покрытых амальгамированной медью – амальгамационных шлюзов. Весьма важна легкость отделения амальгамы от руды. Несущая золото нагруженная ртуть должна находиться в виде капель легко сливающихся в общую массу. Между тем, иногда это не достигается из-за загрязнения поверхности посторонними веществами.

Теряя способность сливаться – амальгама *пемзуется* – превращается в массу мелких шариков, в чем и заключена главная причина потери ртути и благородных металлов. Помимо того, пемзование опасно уносом ртути в отвалы, где она окисляется с образованием весьма ядовитых растворимых солей, способных причинять вред растительному и животному миру.

Извлечение золота при амальгамации непосредственно из руд все-

гда невысокое, не более 50–70 %. Потери обусловлены многими причинами: различной крупностью золотин и недостаточным их раскрытием при измельчении, загрязнением поверхности, пемзованием и механическими потерями амальгамы.

Крупные золотины часто амальгамируются только с поверхности, но увлекаются в массу амальгамы, мелкие недостаточно или совсем не обнажаются при измельчении. Поверхность тех и других может быть покрыта от природы прочными пленками загрязнений «золото в рубашке», либо труднорастворимого HgS , возникающего от контакта с сульфидами.

Наиболее эффективна **внутренняя амальгамация**, совмещаемая с измельчением руды; однако она сопровождается усиленным пемзованием ртути и большим ее расходом, особенно если присутствуют сульфиды, арсениды и антимониды железа, меди и других металлов. Внешняя или **наружная амальгамация**, которую проводят на амальгамационных шлюзах после измельчения руды, отличается несколько более низким извлечением, но и меньшим пемзованием. Расход ртути на 1 т руды при этом не более 2–3 г, а для внутренней амальгамации он достигает 15–20 г.

Применение амальгамации, бывшей в течение многих столетий важнейшим способом извлечения золота из россыпей и руд, в наше время сильно сократилось, сначала до уровня вспомогательного передела для извлечения свободного золота, дополняющего гравитацию, а теперь она служит преимущественно для переработки бедных гравитационных концентратов – шлихов в амальгамационных бочках и амальгаматорах.

Амальгамационная бочка – чугунный литой или сварной стальной барабан, обычные размеры которого: $l = 1200$ мм, $d = 800$ мм. Он имеет фланцы для крепления торцовых крышек – и отверстия для загрузки, закрываемые крышками с винтовым зажимом. Бочка крепится на станине, она имеет привод от ременной передачи со ступенчатым шкивом. Сначала загружают концентрат, стальные шары, заливают воду и для доизмельчения концентрата вращают бочку в течение некоторого времени. Затем заливают ртуть из расчета отношения по массе к извлекаемому золоту от 8 до 15, добавляют известь и продолжают вращение, со сравнительно малой скоростью, опасаясь пемзования, в течение 3–4 ч. Затем содержимое бочки выпускают в воронку-ловушку, удерживающую амальгаму. Пульпа хвостов далее поступает на малый шлюз – подшлюзок, улавливающий пемзованную ртуть.

Для выделения благородных металлов амальгамы подвергают **отжимке и отпарке**: отфильтровывают под давлением излишнюю

ртуть через плотный холст, а остаток ее испаряют. Слишком густые – вязкие амальгамы смешивают с излишне жидкими или разбавляют ртутью. Перед отжимкой амальгаму многократно промывают горячей водой в чугунных или фарфоровых чашах; частицы железа, попавшие в результате истирания шаров и футеровки, удаляют магнитом. Затем загружают в замшевые или холщевые мешки и помещают под пресс с ручным или механическим приводом. Ртуть, проходящая под давлением через поры замши или ткани, поступает в оборот, в мешках остается твердая амальгама (40–50% Au+Ag).

Отпарку ведут в ретортных или иных печах. Ртуть конденсируют из паров и возвращают в производство. В начале передела, во избежание бурного кипения и разбрызгивания амальгамы, температуру поддерживают в пределах 300–400 °С, а затем повышают до 750–800 °С. Длительность отпарки 3–6 ч. В результате получают твердое спеченное золото 750–900 пробы; ртути в нем не более 0,1 %.

13.3. ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЯ ЗОЛОТА

Пока промышленность применяет только один способ – выщелачивание золота из руд действием цианидов натрия или кальция при подаче в пульпу воздуха. Основоположником цианистого процесса считают русского химика П. Р. Багратиона, который впервые его изучил для извлечения благородных металлов и опубликовал в 1843 г. Последующее осаждение золота и серебра из растворов восстановлением цианистых комплексов цинком было запатентовано в 1888 г. Мак-Артуром и братьями Форрест (США).

Гидрометаллургическое производство, основанное на этих переделах, возникло на рубеже XIX и XX столетий, а теперь оно дает преобладающую долю всего золота. Это обусловлено истощением россыпных месторождений крупного золота, преимущественным получением его из руд и недостатками амальгамации.

Таким образом, цианирование является основным способом переработки золотосодержащих руд, а гравитационный метод и флотация, как и амальгамирование фактически являются операциями по предварительному обогащению. Новым прогрессивным направлением извлечения золота является сорбция золота ионитами (сорбционные процессы).

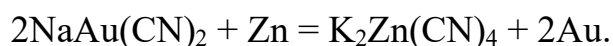
Цианирование золота описывается реакцией:



Технологические схемы извлечения золота многообразны, а их выбор зависит от многих факторов: форма и крупность золота в руде, веществен-

ный состав руды, вид минералов, с которыми ассоциировано золото и пр. Конечной продукцией золотоизвлекательных предприятий является черное золото или богатые золотосодержащие осадки, дальнейшая переработка которых осуществляется на специализированных аффинажных заводах с получением золота и других благородных металлов высокой чистоты. Попутное извлечение золота и других благородных металлов при переработке полиметаллических руд тяжелых цветных металлов рассмотрено выше.

Для выделения золота и серебра из цианистых растворов обычно использовали цементацию более электроотрицательным металлом, обычно цинком:



Для осаждения золота используется цинковая пыль. Осадки, полученные в результате обработки цианистых растворов цинковой пылью, содержат большое количество примесей, и поэтому их подвергают серно-кислотной обработке с последующей промывкой и сушкой.

13.3.1. ПРАКТИКА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

В первый период освоения цианирования применяли только перколяцию в деревянных или круглых железных чанах с деревянным ложным дном из брусьев, уложенных в клетку. Эту решетку покрывали холстом, затем циновками, рогожей или иным грубым прочным материалом и закрепляли деревянными планками. Емкость чанов была 750–800 т, высота их редко превышала 3,5–4 м, из-за трудности просачивания растворов; они занимали большую площадь.

В перколяторы сначала вручную, а позднее механизмами загружали руду, измельченную до 0,1–2 мм, а тонкую иловую часть предварительно отделяли классификацией и складировали для последующей переработки другим способом: она затрудняла сток растворов через пески.

Позднее, с освоением выщелачивания в пульпах, пески (эфели) стали выщелачивать в перколяторах, а ил – в мешалках.

В дополнение к малой интенсивности, а также трудности механизации загрузки и выгрузки, извлечение золота в перколяторах было недостаточно высоким, оно редко превышало 50–70 % из-за неполного раскрытия золотин дроблением и плотности вмещающих пород. Приходилось применять сравнительно концентрированные растворы цианида 0,1–0,2 % и отказываться от непрерывной их подачи. Периодические заливы и последующий дренаж (спуск) обеспечивали засасывание воздуха в поры сыпи и ее накислоороживание.

В современной гидрометаллургии золота перколяция сохранилась только на единичных фабриках, а на большинстве других она заменена выщелачиванием в чанах с мешалками.

Руду дробят и измельчают в мельницах до размеров, обеспечивающих раскрытие золотинок, конечную крупность устанавливают опытным путем. Отношение ж : т при измельчении, как правило, высокое, иногда оно достигает 5 и лишнюю воду часто приходится перед выщелачиванием удалять. Это делают в сгустителях, производительность которых повышают добавками флокулянтов и коагулянтов, в частности полиакриламида и извести. После сгущения НС имеет ж : т = 1–1,5, а иногда при кварцевых рудах содержит всего 65 % твердого. На некоторых фабриках предварительного сгущения не требуется.

Пульпа для выщелачивания должна иметь ж : т, соответствующее составу и особенностям перерабатываемой руды. Если тонкость измельчения невелика – ж : т = 0,8–1,2, при иловых суспензиях оно достигает 3, а для некоторых сульфидных руд и концентратов 4–6. С увеличением плотности пульпы производительность по руде возрастает, но скорость выщелачивания снижается из-за увеличения вязкости, препятствующей диффузии.

Применяют пачуки, чаны с импеллером и диффузором, а также различные пневмомеханические мешалки, сочетающие механическое и воздушное перемешивание. Последние наиболее производительны, экономичны и обеспечивают хорошую аэрацию.

Пачуки дешевы в работе и удобны для густых пульп; они не имеют движущихся частей, потребляют мало энергии, насыщают пульпу воздухом, но требуют высоких помещений (высота чана достигает 14 м при диаметре 4,5 м и емкости 156 м³) и опасны завалами в случаях неожиданного прекращения дутья.

Чаны с центральным аэролифтом (рис. 96, а) из дерева или железа имеют (диаметр 4–8, высота 4–6 м) полезный объем 55–250 м³. В центре чана медленно вращается (3–6 об/мин) пустотелый вертикальный вал, несущий на нижнем конце лопасть с гребками, которые устроены как в сгустителях – они перемещают осадок от краев к центру. В полость вала опущена сверху тонкая железная трубка, подающая сжатый воздух. Аэролифт захватывает потоком жидкости руду со дна чана и переводит ее во взмученное состояние. Пульпа растекается по двум, укрепленным на валу, слегка наклонным желобам с отверстиями, через которые тонкими струйками возвращается в чан.

Чаны с импеллерной мешалкой и краевыми аэролифтами (рис. 96, б) наиболее производительны из-за турбулентности и лучшего окислороживания. Импеллер делает до 200 об/мин, он создает интенсивную циркуляцию вокруг диффузора и в объеме чана. Краевые аэролифты

способствуют хорошей подаче воздуха, однако потребляемая мощность приблизительно в 1,5 раза больше, чем при лопастной мешалке. Объем чана от 6 до 58 м³, диаметр и высота его редко больше 4,5 м. Эти мешалки выгодны при периодическом выщелачивании небольших количеств богатых концентратов.

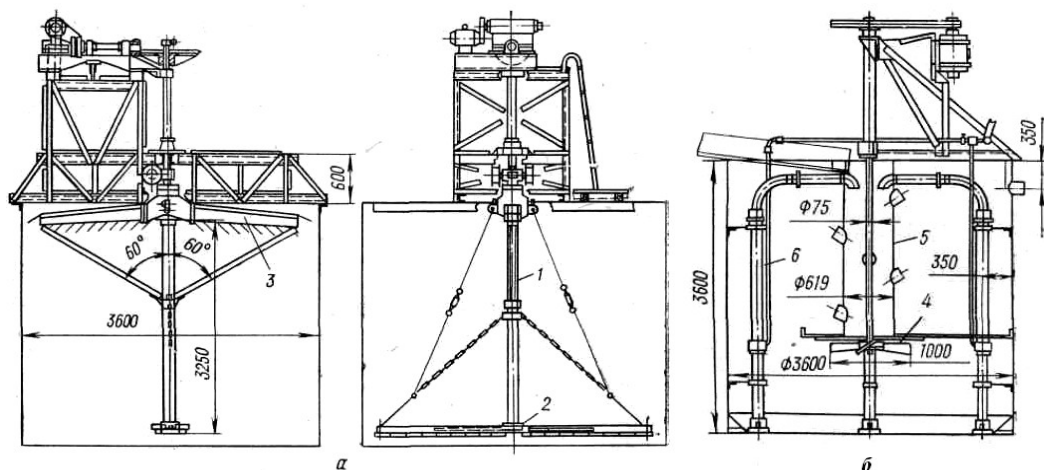


Рис. 96. Пневмомеханические мешалки: а – лопастная с центральным аэролифтом; б – пропеллерная с краевыми аэролифтами: 1 – полный вал; 2 – лопасть; 3 – наклонные желоба; 4 – пропеллер (импеллер); 5 – диффузор; 6 – аэролифты подающие пульпу со дна чана в диффузор

Применяют **периодическое и непрерывное** выщелачивание.

По первому способу пульпу перемешивают с крепким раствором NaCN [от 0,03 до 0,1 % (по массе) или до 1 г/л] и фильтруют, кек промывают на фильтре.

Непрерывное выщелачивание в 3–6 последовательных мешалках (рис. 97), помимо меньших простоев, легче поддается контролю и автоматизации. Выщелоченную пульпу сгущают в обычных сгустителях или сразу фильтруют на вакуум-фильтрах.

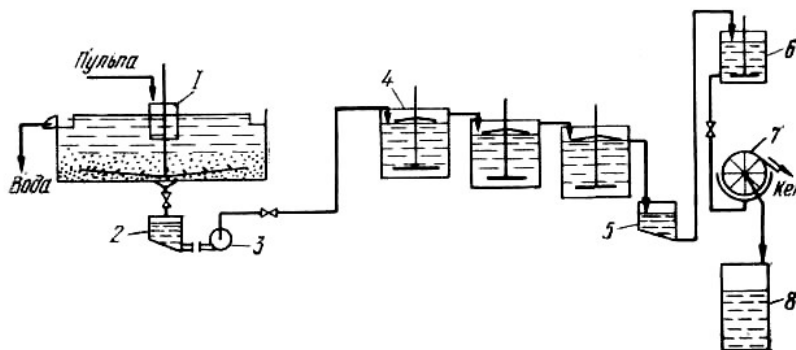


Рис. 97. Схема непрерывного выщелачивания руды раствором цианида натрия:

1 – сгуститель, отделяющий избыточную воду; 2 – зумпф для НС; 3 – песковый насос; 4 – мешалка; 5 – промежуточный зумпф; 6 – напорный бак; 7 – барабанный вакуум-фильтр; 8 – сборник фильтрата

Механизированные и производительные барабанные и дисковые фильтры мало пригодны для промывки. Из-за этого на многих фабриках все еще пользуются громоздкими рамными вакуум-фильтрами (см. рис. 83), удобными для промывки хвостов малым количеством воды, путем противоточного оборачивания растворов.

Для легкоосушаемых пульп иногда пользуются непрерывной противоточной декантацией, часто в многоярусных сгустителях (рис. 114), при которой промывная вода и хвосты от выщелачивания движутся противотоком.

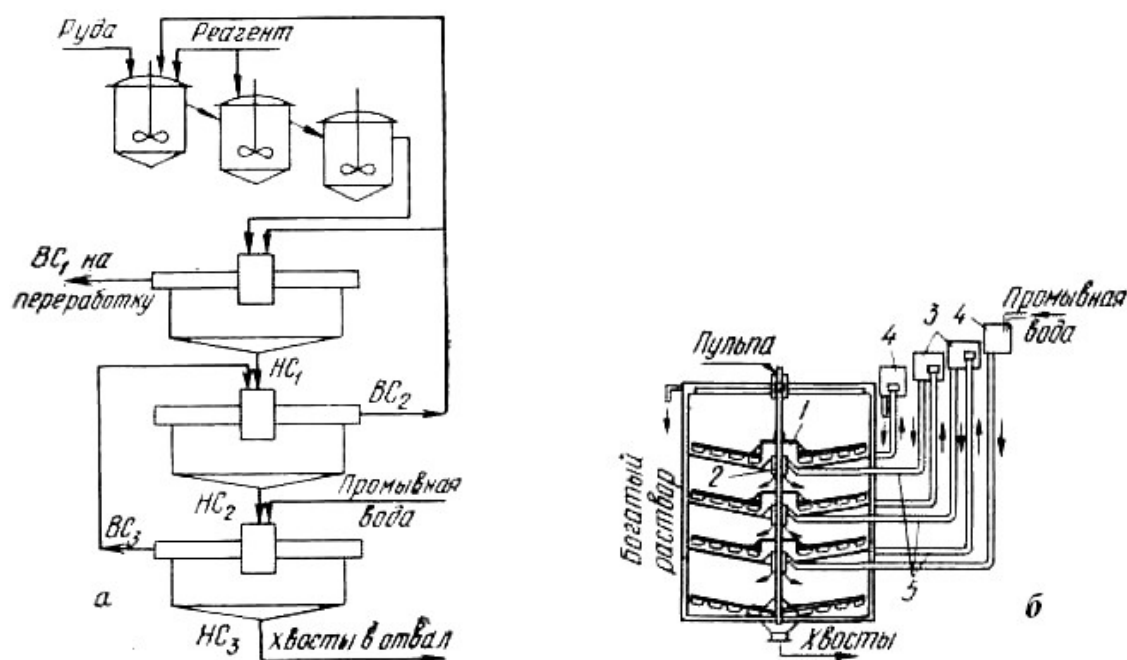


Рис. 98. Противоточная декантация в многоярусных сгустителях: а – схема выщелачивания с отделением и промывкой хвостов противоточной декантацией; б – многоярусный сгуститель: 1 – ловушки; 2 – переточные стаканы; 3, 4 – бачки для промывочных растворов; 5 – трубопроводы

13.3.2. ЦЕМЕНТАЦИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА ЦИНКОМ

Разные исследователи неоднократно пытались выделять золото и серебро из цианистых растворов алюминием, сорбцией на активированном угле и иными способами; однако с цементацией цинком пока успешно конкурирует только концентрирование растворов ионным обменом, о котором сказано ниже.

Осаждения цинком происходит в следующей последовательности: Au, Ag, Cu.

Замечено, что предварительная обработка солями Pb (II), выделяющая на поверхности цинка рыхлый слой губчатого свинца, ускоряет

цементацию. Осаждение свинцом возможно только золота и серебра, но не меди. Сам он при этом дает нерастворимый $Pb(OH)_2$, а образование плюмбита вероятно только при высокой щелочности.

Скорость цементации контролируется диффузией, она возрастает с образованием рыхлого слоя губчатого свинца, служащего катодной основой с большой поверхностью.

Предварительное удаление из раствора кислорода необходимо для экономного расходования цинка и повышения скорости осаждения. Другое важное условие – измельчение металла – осадителя для увеличения его поверхности.

В раннем периоде развития гидрометаллургии золото осаждали цинковой стружкой в ящичных экстракторах, где раствор зигзагообразно проходил через заполненный стружкой ряд отделений. На некоторых предприятиях этот способ сохранился и поныне, хотя он отличается от современного малой производительностью, высоким расходом цинка и худшим качеством осадка.

Теперь на большинстве фабрик применяют цинковую пыль (менее 0,1 мм), содержащую не более 3 % оксида. Ее получают конденсацией паров металла. Растворы перед осаждением осветляют, отфильтровывая остаток нерастворимых частиц разного состава, и обескислороживают в вакууме. Для осветления служат фильтрпрессы, а часто также рамные вакуум-фильтры, по принципу действия сходные с показанными на рис.83.

Перед подачей на осаждение раствор пропускают через вакуум-рессивер – железный цилиндрический бак, соединенный с вакуум-насосом. Раствор через отверстие в крышке попадает на насадку из деревянных реек и, растекаясь по ее большой поверхности, быстро отдает растворенные газы. Обескислороженный раствор собирается в нижней конической части и выпускается через клапан, автоматически связанный с регулятором подачи. Уровень жидкости в нижней части аппарата всегда одинаков; остаточное давление воздуха 3332–6665 Па.

Установки для осаждения золота цинковой пылью работают непрерывно. Осветленный раствор засасывается в вакуум-рессивер для обескислороживания центробежным насосом, который во избежание подсосов воздуха погружен в резервуар с цианистым раствором. Тот же насос перекачивает его в смеситель, куда ленточным или другим питателем непрерывно загружают цинковую пыль. Коническое днище смесителя соединено трубой с осадительным чаном. Цементация происходит преимущественно во время фильтрации.

Здесь, как и при осветлении, применяют фильтр-прессы либо вакуум-фильтры с радиальными рамами. У последних по оси чана проходит вал

пропеллерной мешалки, поднимающий осадок со дна. Для перемешивания верхних слоев раствора на тот же вал выше насажено лопастное колесо. Во избежание окислороживания допустимо только плавное размешивание пульпы без образования воронки (рис. 99).

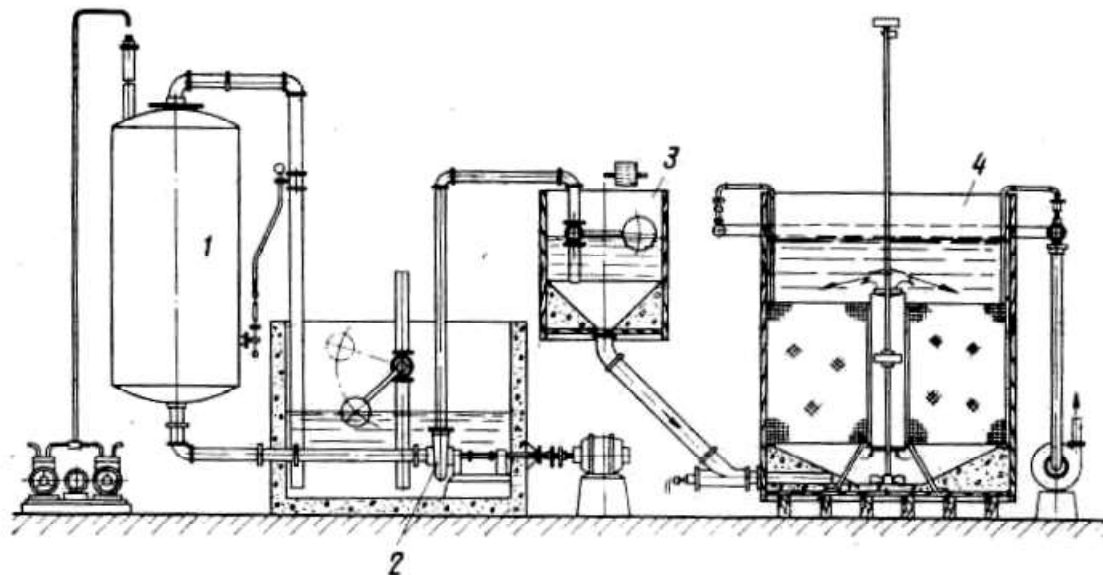


Рис.99. Установка для осаждения золота цинковой пылью: 1 – вакуум-рессивер для обескислороживания цианистого раствора; 2 – насос, погруженный в цианистый раствор; 3 – смеситель; 4 – рамный вакуум-фильтр

Два – три раза в месяц комплект рам извлекают краном и меняют на них фильтровальную ткань, либо снимают с нее осадок струей воды.

Фильтр-прессы, иногда действующие в составе подобных установок, дороже и сложнее для обслуживания, они применяются реже.

Цинковую пыль перед цементацией обрабатывают ацетатом или нитратом свинца. Эти соли в количестве около 10 % от массы цинка подают в смеситель или осветлитель.

Полнота осаждения благородных металлов достигает 99,9 % при расходе цинковой пыли 15–50 г/т раствора в зависимости от его концентрации.

Состав осадков сложен, помимо 1–20 % золота и 1–15 % серебра в них присутствуют свинец 4–20 %, медь > 0,5 %, а также многие другие вещества, в том числе соединения мышьяка, сурьмы, селена, теллура, никеля и иных элементов, а кроме того, избыток металлического цинка, достигающий 50 % (по массе).

Для удаления посторонних веществ осадки обрабатывают при нагревании 10–15 %-ным раствором серной кислоты в чанах с мешалками и вытяжными зонтами. Последние предупреждают возможность отравления людей, выделяемыми при этом ядовитыми газами AsH_3 ,

SbH_3 и HCN . После промывки и сушки осадок содержит до 20–50 % золота, 30 % серебра и 4–7 % цинка. У нас в стране практикуется комплексная централизованная переработка осадков.

13.3.3. ОБОРАЧИВАНИЕ ЦИАНИСТЫХ РАСТВОРОВ

После осаждения благородных металлов в обеззолоченном растворе остается избыток цианида, который необходимо возвратить на выщелачивание либо обезвредить и отбросить. Последнее дорого и сложно: цианид и его комплексы с медью и другими металлами токсичны даже в малых дозах, кроме того, и малые остатки благородных металлов в большой массе растворов представляют значительную ценность.

Лучший вариант (наиболее полное оборачивание) ограничен «утомляемостью» растворов, которые по мере накопления в них цианистых комплексов меди, цинка, железа и других соединений все хуже выщелачивают золото, несмотря на подкрепление их свежим цианидом. Утомляемость становится заметной уже в присутствии 0,03 % меди или 0,05 % цинка.

Основную массу раствора после осаждения золота возвращают на выщелачивание; однако часть его в виде бедных промывных растворов приходится сбрасывать в отвал, иначе не удавалось бы компенсировать постоянный приход воды на промывку хвостов и осадков. Сточные воды несут с собой небольшие количества цианистого натрия, а также ионы $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Cu}(\text{CN})_n^{(n-1)-}$, $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$, SCN^- , CNO^- и другие соединения. На рис 110 приведен один из многих способов обезвреживания.

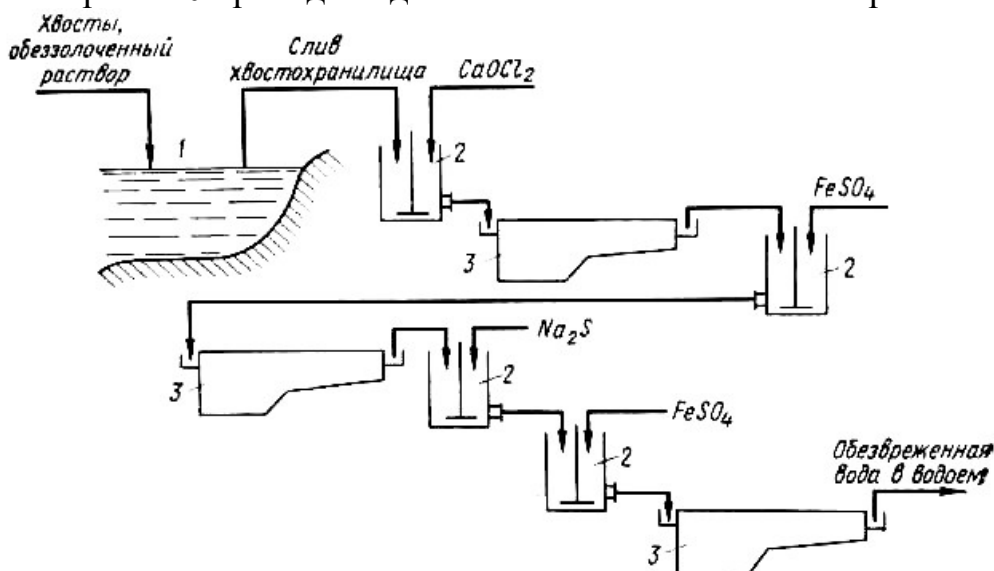
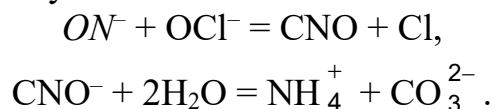


Рис. 100. Схема очистки сточных растворов золотоизвлекательных фабрик: 1 – хвостохранилище; 2 – мешалки; 3 – отстойники

В хранилище для отходов, представляющее собой искусственный прудок, поступают хвосты цианирования и обеззолоченные растворы. Из верхнего осветленного слоя жидкость периодически набирают в мешалку, где ее обрабатывают хлорной известью. Цианид и содержащие его комплексные соединения окисляются до цианата, который в свою очередь гидролизуеться:

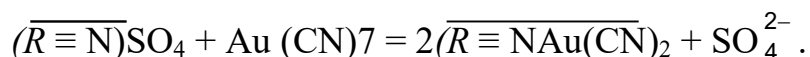


13.3.4. ЦИАНИРОВАНИЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ

Многие недостатки цианистого процесса: малая интенсивность, многостадийность, необходимость больших масс токсичных растворов и громоздкого крупногабаритного оборудования, постоянно привлекают внимание исследователей, стремящихся выбрать иные реагенты для выщелачивания, либо изменить переработку растворов. Одним из удачных решений в этой области оказалось разработанное в нашей стране сорбционное выщелачивание, успешно применяемое на некоторых крупных золотоизвлекательных фабриках.

В этой технологии для выщелачивания оставлены прежние реагенты – цианид и кислород воздуха; однако в пульпу вводят еще и ионообменную смолу – анионит, которая одновременно с выщелачиванием сорбирует растворенное золото.

Ионообменные смолы – катиониты и аниониты – твердые органические полимеры. Химические структуры их характерны пространственными сетками из углеводородных цепей, несущими ионообменные группы. У катионитов это, например, – COOH или HSO₃, способные обменивать водород на катионы. У анионитов аминогруппы различного замещения присоединяют гидроксил либо иной анион. Четырехзамещенный аммоний, связанный с анионами подобно катионам сильных электролитов, дает сильноосновные аниониты, способные к ионообмену в кислой и основной средах. Обозначив сложную структуру смолы буквой *R* и отметив твердофазность ее верхней черточкой, запишем:



Подобно $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ сорбируются и другие анионы – $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$, OH^- , $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$. В нагруженной смоле, обменная емкость которой (COE) от 3 до 10 мг/экв/г, после сорбции из цианистого раствора

обнаруживаются, например, следующие количества металлов:

– металл	Au	Ag	Zn	Fe	Cu;
– концентрация, мг/г	1,5 – 8	3	2	3	5.

Одна из возможностей отделения примесей связана с избирательной сорбцией, другая – с десорбцией. При этом используется как различие устойчивости комплексных ионов, так и прочность связи их со смолой. Схема рис. 101, которую надо считать примерной, показывает последовательность десорбции примесей, а затем и благородных металлов разными реагентами. Последним вытесняется золото, которое одновременно переводится из цианистого в тиомочевинный комплекс:

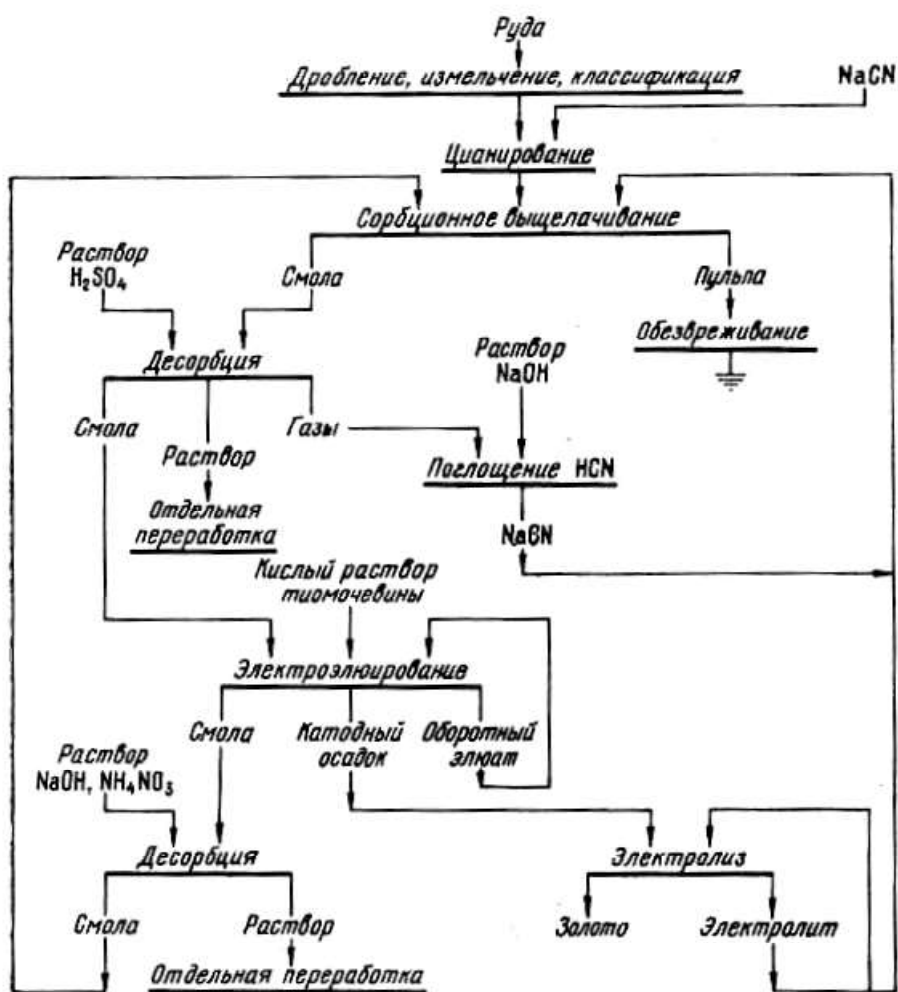


Рис. 101. Пример схемы сорбционного выщелачивания золота

Из кислых растворов тиомочевины золото осаждают электролизом, который иногда совмещают с элюированием, заставляя нагруженную смолу непрерывно проходить через электролитную ванну особого

устройства – электроэлюирование. Чтобы избежать анодного окисления тиомочевины, графитовые аноды отделяют от титановых катодов анионитовыми или катионообменными мембранами – тонкими пленками из соответствующих смол. Первые непроницаемы для катионов и нейтральных молекул $SC(NH_2)_2$, а вторые задерживают анионы и нейтральные молекулы.

Для пояснения рис. 101 надо сказать, что после обычного выщелачивания части золота в мешалках, протекающего медленнее сорбции, пульпу подают в цепь пачуков особого устройства (рис. 102), где металл доизвлекается из руды и одновременно поглощается смолой. Зерна ионита крупностью 0,4–1,6 мм больше частиц руды, измельченной до 0,1 мм, они отделяются на металлических или пластмассовых сетках, установленных в каждом чане. Смола передается в предыдущий, а пульпа – в последующий пачук, как показано на схеме рис. 103.

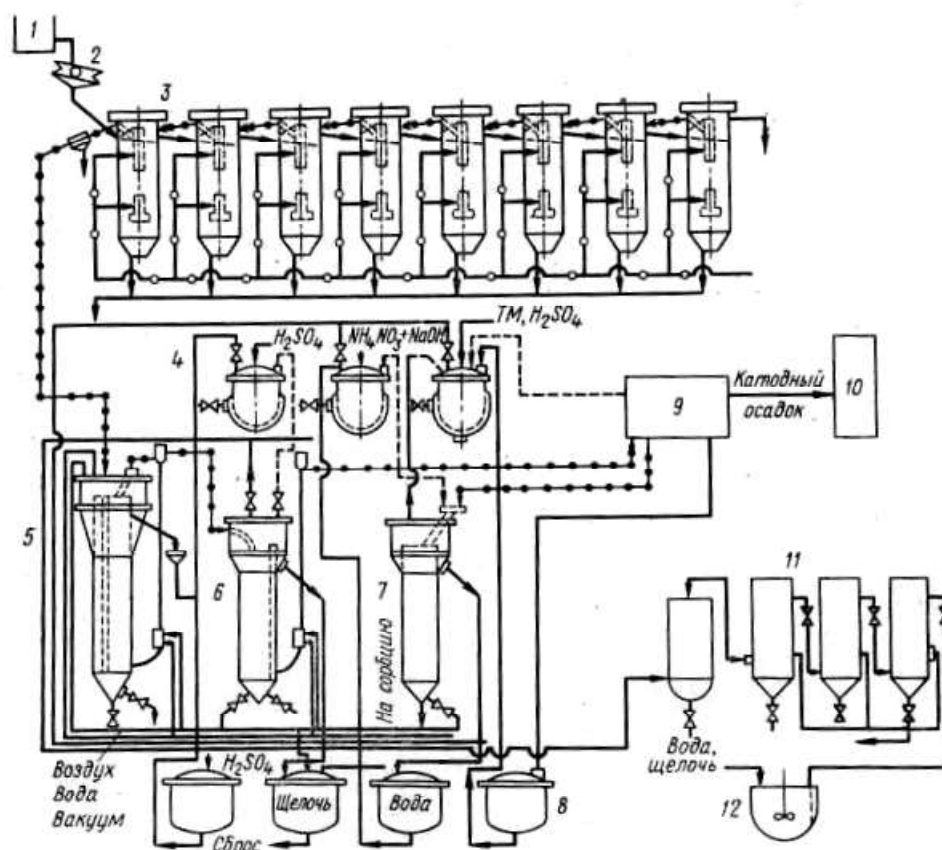


Рис. 102. Цепь аппаратов для работы по схеме рис. 101: 1 – пульпа; 2 – грохот; 3 – пачуки для сорбционного выщелачивания; 4 – чаны для растворов десорбентов; 5 – колонна для отмывки смолы от частиц руды; 6, 7 – колонны для десорбции примесей; 8 – сборник растворов электроэлюирования; 9, 10 – установки для электроэлюирования и переосаждения золота электролизом; 11 – поглотители цианистого водорода; 12 – сборник щелочных растворов цианида натрия

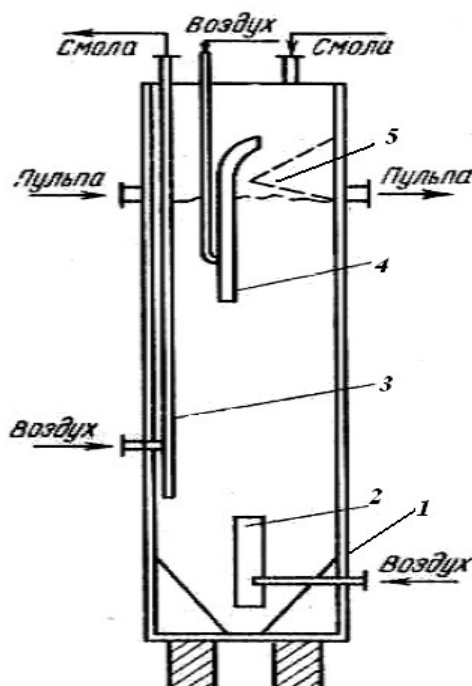
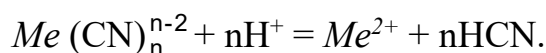


Рис. 103. Пачук для сорбционного выщелачивания: 1 – чан; 2 – аэролифт для перемешивания; 3 – аэролифт для передачи смолы в цепь; 4 – то же, для подачи пульпы на разделительную сетку; 5 – разделительная сетка

Нагруженную смолу обмывают для удаления захваченной пульпы и обрабатывают для десорбции примесей цинка и никеля раствором серной кислоты.



Электроэлюированием в течение 6–8 ч осаждают на катодах до 90 % золота и серебра. Примесь меди, наиболее прочно связанная со смолой, частично остается. Потом ее доизвлекают вместе с железом и кобальтом, действуя щелочным раствором нитрата аммония, и возвращают ионит на сорбционное выщелачивание.

13.3.5. УПОРНЫЕ РУДЫ

Упорными считают руды, цианирование которых дает неудовлетворительные технико-экономические показатели: извлечение золота ниже 90% при измельчении 0,074 мм; полнота осаждения цинком ниже 96%, расход цианида более 1 кг/т руды; сюда же относят сырье, дающее трудно сгущаемые и фильтруемые пульпы. Чисто кварцевых руд с крупным золотом и других легко цианирующихся остается все меньше, а необходимость переработки упорных руд постоянно возрастает.

Среди последних различают руды с тонковкрапленным золотом, железистые, медистые, сурьмянистые, мышьяковистые, углистые, а также содержащие много тонких шламовых частиц.

Руды с тонковкрапленным золотом бывают кварцевые либо сульфидные. Первые требуют тонкого помола (до – 0,04 мм), который обходится дорого; пульпы трудно обезвоживать. Расходы на измельчение и отделение растворов; возрастают до 60 % от общих затрат на переработку вместо обычных 30–40 %. Применение самоизмельчения несколько сокращает затраты. Сульфидные руды с мелким вкраплением золота в пирите или арсенопирите флотируют. Сульфидный концентрат доизмельчают и цианируют, либо перед этим обжигают в кипящем слое. Диффузия цианида и кислорода через пористую оболочку окислов огарка протекает быстрее, чем через плотные сульфиды. Кроме того, кислород не затрачивается на окисление серы и железа в пульпе. Если окислительный обжиг не дает удовлетворительных результатов, либо золоту сопутствуют небольшие количества цветных металлов, иногда выгоднее хлорирующий обжиг с хлористым натрием или сильвинитом ($KCl \cdot NaCl$) и последующее выщелачивание водой, а затем цианирование. Структура оксида железа получается более пористой, а в водный раствор удается перевести сульфаты и хлориды ценных примесей. При очень высоком содержании сульфидной серы концентрат обжигают дважды – сначала без добавки хлоридов до 2–3 % серы, а затем хлорируют.

Медистые руды, сульфидные или окисленные, при обогащении которых не удастся получить концентраты, пригодные для медной плавки, требуют особой переработки. Обычное цианирование здесь не выгодно из-за высокого расхода цианида.

Окисленные руды можно выщелачивать, как это проводят при гидрометаллургии меди, а хвосты – цианировать. В других случаях, когда извлечение меди не оправдывает необходимых расходов, руду цианируют слабыми растворами $NaCN$ (0,025 %), которые быстрее растворяют золото, чем примеси, но производительность выщелачивания значительно снижается.

Сурьмянистые руды трудно цианировать из-за высокого расхода реагентов, но иногда можно при малых концентрациях $NaCN$ и щелочи. Для связывания S^{2-} добавляют соли свинца или глет. Если сурьмы больше 0,5 %, при прямом выщелачивании золота извлечение всегда мало. Из таких руд лучше перед цианированием отфлотировать антимонит. Выщелачивание сурьмяных концентратов растворами сернистого натрия по реакции



позволяет сконцентрировать золото в нерастворимом остатке, который легко поддается цианированию.

Мышьяковистые руды встречаются редко. При мелком вкраплении золота в FeAsS применяют тонкое измельчение.

Углистые породы не всегда упорны. Извлечение из них золота зависит от сорбционной способности веществ, содержащих углерод. Если сорбционная способность велика, золото переходит в растворы только в малой степени. Скорость сорбции зависит от концентрации цианида золота, которая сначала мала, а с накоплением $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ – возрастает. Поэтому сначала нужно выбрать оптимальную продолжительность цианирования и крупность руды, влияющую и на выщелачивание, и на сорбцию. Другой вариант основан на выщелачивании за несколько приемов с получением разбавленных растворов золота.

Наиболее универсальный способ переработки углистых руд – флотация с направлением концентрата в медную плавку.

Шламистые руды дают трудно обезвоживаемые пульпы. Переработка их затруднена промывкой хвостов, а иногда также высоким расходом реагентов. Если частицы шлама не содержат золота, их отделяют в гидроциклонах и отбрасывают, а в случаях невозможности этого – выщелачивают при интенсивном перемешивании, аэрации и периодическом добавлении избытка цианида; хвосты фильтруют дважды с промежуточной репульпацией.

Железистые руды, иногда называемые «феррозолотыми», отличаются покрытием золотин плотными пленками оксидов и гидроксидов железа, которые удается разрыхлять прокаливанием в барабанных сушилках при температуре 350 °С. Гидратированные оксиды при этом разлагаются, выделяя воду.

13.4. АФФИНАЖ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

Аффинаж – очистка благородных металлов от примесей и их разделение у нас проводят на централизованных заводах, имеющих оборудование и условия для проведения необходимых переделов с малыми потерями.

На аффинажные заводы поступает шлиховое и самородное золото, выделенное при гравитационном обогащении руд и россыпей, золото из амальгам, металл доре из шламов от электролиза меди и отходов, производства свинца. Здесь же перерабатывают производственный и бытовой лом, старую монету, сплавы, полученные из вторичного сырья, и иные материалы.

Помимо золота и серебра, массовое отношение которых бывает

весьма различным, в сырье встречаются платиновые металлы, а также медь, свинец, сурьма, железо, олово, висмут и другие примеси.

Содержание благородных металлов в сплавах принято выражать пробами – тысячными долями массы, сумму примесей неблагородных металлов называют лигатурой. В табл. 24 даны округленные, ориентировочные сведения о составе главных видов сырья.

Таблица 24

Состав главных видов сырья

Материал	Содержание проб			
	золото	серебро	платиноиды	лигатура
Металл доре из электролитных шламов меди	20–120	830–950	До 5	30–60
То же, со свинцовых заводов	До 40	950–990	До 0,1	10–20
Лом	До 1	400–850	–	150–600
Вторичное золото	950–990	10–30	–	10–20

Отдельные партии сырья часто малы по массе и неоднородны, поэтому для усреднения и уточнения расчетов с поставщиками применяют приемную плавку в индукционных печах и опробуют полученные слитки.

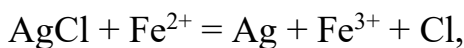
Чтобы отделить лигатуру и основную массу серебра, жидкие сплавы в таких же печах в тиглях из графита продувают хлором. Все металлы хлорируются, хлориды возгоняются, но главным образом растворяются в шлаке, для первичного образования которого загружают буру, соду и песок. По приведенным ниже данным об изобарных потенциалах образования хлоридов при 1200 °С и температурах их кипения можно ориентировочно судить о ходе хлорирования:

– хлорид	AuCl ₃	PtCl ₂	PdCl ₂	FeCl ₃	AgCl	CuCl	PbCl ₂	ZnCl ₂ ;
– ΔZ_{298}^0 , Дж	0	21	50,3	188,6	251,4	314,3	419	686,6;
– $t_{кип}$, °С	~ 265	–	–	315	1550	1366	950	732.

Сначала возгоняются и переходят в шлак хлориды элементов лигатуры, затем AgCl и, наконец, AuCl₃. При первом появлении признаков хлорирования золота продувку прекращают, металл 995 пробы разливают в изложницы и сдают в валютный фонд или дополнительно очищают электролизом, как описано ниже. Последнее всегда необходимо при содержании платиноидов.

Хлоридный шлак состоит в основном из AgCl и CuCl, его дробят, загружают в мешки, которые затем помещают в ванну с разбавленной серной кислотой вместе с листами железа. Серебро при этом вос-

становливаются ионами Fe^{2+} :



хлорид меди окисляется



Проникая через ткань мешков, Cu^{2+} цементируются железом. Ионы Fe^{3+} также восстанавливаются железом, поэтому в растворе их очень мало и равновесие реакции восстановления серебра железом сдвинуто вправо. Достаточно полное восстановление серебра достигается за двое суток при температуре раствора 90–100 °С.

Осадок цементного серебра прессуют, плавят и отливают в аноды по 10 кг в виде плит толщиной около 10 мм, в них не должно быть более 200 проб золота и 75 проб лигатуры.

13.4.1. ЭЛЕКТРОЛИЗ СЕРЕБРА

Электролитом служит раствор AgNO_3 с активностью 1 моль/л (до 100 г/л Ag).

При растворении анодов в раствор переходят серебро, медь, свинец, висмут и другие примеси. Золото выпадает в виде порошкообразного шлама, содержащего платиновые металлы, селен, теллур, серу и другие нерастворимые в электролите примеси.

Катодные основы делают из тонких листов серебра или алюминия

Катодный осадок серебра имеет рыхлую крупнокристаллическую структуру; он легко счищается с катодной основы и падает на дно ванны. Для того чтобы осадок чистого серебра и золотой шлам не смешивались, аноды помещают в мешки из ткани.

Аноды толщиной около 10 мм растворяются примерно в течение суток, после чего нерастворенный остаток возвращают на плавку, из анодных чехлов выгружают золотой шлам, а со дна ванны алюминиевыми дырчатыми черпаками извлекают кристаллы чистого серебра.

Плотность тока не должна превышать 400–600 А/м², электролит необходимо энергично перемешивать и не допускать в нем значительное накопление примесей, главным образом меди, которой во избежание загрязнения катодного осадка должно быть в растворе не больше 4–5 %.

Если золота больше 200 проб, оно пассивирует аноды и начинается выделение кислорода, а напряжение на ванне соответственно повышается.

Ванны емкостью до 0,6 м³ делают из винипласта и укрепляют деревянными или железными каркасами. Температура электролита около 40 °С поддерживается за счет тепла, выделяемого током. Для перемешивания раствор перемешивают воздухом. Напряжение на ванне в зависимости от состава электролита и плотности тока 0,8–2,6 В, расход энергии 300–600 кВт·ч/т.

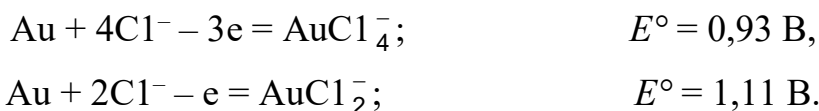
Осадок серебра после промывки разбавленной азотной кислотой, водой и переплавки имеет чистоту 999,9 проб. Для отдельных потребителей повторным электролизом получают металл 999,99 или 999,999 пробы.

Отработанный электролит обедняют серебром в отдельных ваннах с анодами из низкопробных сплавов.

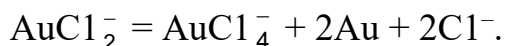
13.4.2. ЭЛЕКТРОЛИЗ ЗОЛОТА

На электролиз поступает металл после хлорирования и шламы от электролиза серебра, предварительно подвергнутые многостадийной химической очистке. Все это плавят в индукционных печах и отливают в прямоугольные аноды массой по 2–3 кг. Аноды загрязнены серебром, платиновыми металлами и сравнительно мало – лигатурой.

Электролитом служит раствор HAuCl_4 и HCl (до 200 г/л Au и 80 г/л HCl). Золото растворяется по реакциям:



Появление ионов AuCl_2^- возможно из-за концентрационной поляризации при высокой плотности тока, либо вследствие образования на аноде корки AgCl ; однако они тотчас деспропорционируются с выделением осадка металла, выпадающего в шлам:



При недостаточной кислотности и температуре золотые аноды пассивируются, растворение их прекращается, и начинается выделение хлора

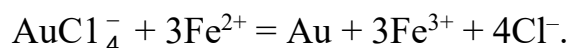


Кислород же не выделяется вследствие перенапряжения его на золоте. Электролиз проводят при 50–60 °С. Платина и палладий растворя-

ются и накапливаются в электролите:



Составляющие лигатуры: медь, свинец, висмут, железо, олово, сурьма и другие металлы образуют простые ионы или комплексные хлориды, затруднения растворения анода они обычно не вызывают. Железо, переходящее в раствор в виде Fe^{2+} , восстанавливает золото, увеличивая переход его в шлам:



Серебро дает нерастворимый хлорид.



Если в сплаве менее 50 проб серебра, хлорид его осложнений не вызывает. При большем содержании AgCl покрывает анод прочной более или менее плотной коркой, препятствуя растворению золота.

По способу Вольвиля удастся растворять золотые аноды, в которых бывает до 200 проб серебра, применяя асимметричный ток. Для этого вместе с постоянным – через ванну пропускают приблизительно равный ему по силе переменный ток.

Вероятность загрязнения катодного осадка примесями невелика; однако осаждение вместе с золотом платины и палладия возможно, особенно при высокой плотности тока. Избегая этого, не допускают повышения концентрации платины более 50 г/л, а палладия более 15 г/л. Других примесей в растворе, содержащем не менее 100 г/л золота, не должно быть больше Cu 90 г/л; Pb 1,5 г/л; Te 4 г/л и 2 % Fe .

Отработанный электролит обедняют по золоту в отдельных ваннах с графитовыми анодами, после чего разными способами выделяют из него остатки золота и платиноиды.

Электролиз золота проводят в фарфоровых реже в винипластовых ваннах емкостью 25 л. Аноды общим числом, например 15, подвешивают на серебряных штангах по три в ряд, против каждого ряда помещают один общий катод из рифленой золотой фольги толщиной 0,2 мм. Ванны устанавливают в водяные бани, электролит перемешивают воздухом.

Суммарная плотность постоянного и переменного тока достигает 1500 А/м^2 , напряжение на ванне около 1 В. Чистота катодного осадка после механической очистки щетками, а затем промывки соляной

кислотой и аммиаком 999,9 проб.

14. МЕТАЛЛУРГИЯ ПЛАТИНЫ

14.1. ДОБЫЧА И ОБОГАЩЕНИЕ ПЛАТИНОВОГО СЫРЬЯ

Подобно золоту, платина встречается в рудах и россыпях. О рудном сырье уже говорилось в связи с переработкой сульфидных медно-никелевых руд, которые теперь стали главным источником добычи платины и ее спутников.

Россыпи, образовавшиеся в результате разрушения и переноса поверхностными водами вещества коренных массивов, включают платину в виде частиц сплавов с другими металлами и химических соединений различной крупности – от тонкой пыли до 30–50 мм в поперечнике. Более крупные самородки встречаются редко, но иногда масса их достигает нескольких килограммов.

По составу различают железистую платину (< 6 % Fe), поликсен (6–10 % Fe) и ферроплатину (12–20 % Fe).

В палладистой платине 7–37 % палладия, в иридийной до 30 % иридия, а более богатые сплавы называют самородным иридием.

В числе природных химических соединений следует упомянуть сперрилит ($PtAs_2$), куперит (PtS), брэггит (Pt, Pd, Ni)S и иные минералы более сложного состава, содержащие медь, олово, теллур, висмут и другие элементы, они встречаются отдельно и в сростках.

Добыча и обогащение россыпей во многом сходны с добычей и обогащением золота. Шлиховой материал, главную массу которого составляет платина, имеет, например, такой состав:

– элемент	Pt	Ir	Pd	Rh	Os – Ru	Fe, Cu, Ni др.;
– концентрация, %	78	3	0,3	0,6	2	17.

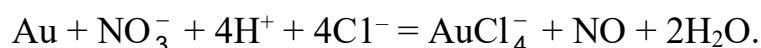
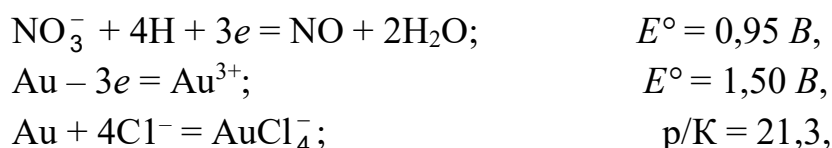
Рудная платина из медно-никелевых руд переходит при плавке в штейны, затем в анодный никель и, наконец, концентрируется в шламах электролитического рафинирования. Шламы перерабатывают для извлечения селена и теллура, одновременно повышая содержание благородных металлов обжигом, выщелачиванием в кислотах, плавкой и, наконец, – повторным электролизом: отливают остаток в новые малые аноды и подвергают их электрохимическому растворению. В итоге получают концентраты, например, следующего состава:

– элемент	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Au	Ag	Ni	Cu	Fe;
– концентрация, %	20	45	0,5	0,05	0,1	2	10	2	2	3.

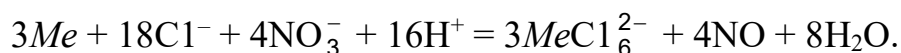
Из сравнения цифр видно, что в шлихах больше платины, а в концентратах – палладия, кроме того, в последних чаще встречаются золото и серебро. Общие основы переработки шлихов и концентратов одинаковы; однако технология на разных заводах часто включает различные переделы из-за особенностей сырья и местных условий. Вследствие близости свойств платиноидов схемы их разделения обычно весьма сложны и разветвлены. Опуская это многообразие, мы ограничиваемся ниже только кратким описанием одного из наиболее простых вариантов.

14.2. ПЕРЕРАБОТКА ШЛИХОВ И КОНЦЕНТРАТОВ

Для перевода благородных металлов в раствор издавна пользуются смесью соляной и азотной кислот – царской водкой, известной еще древним алхимикам. Действие ее объясняется одновременным окислением и комплексообразованием, как это видно из следующей схемы:

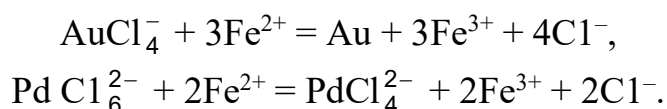


Платина, палладий и частично иридий переходят в раствор по подобным реакциям и следующей общей схеме:



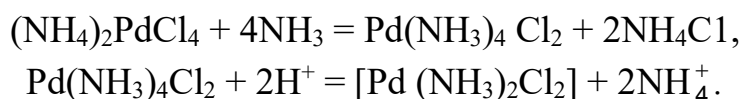
После суточного нагревания и перемешивания в раствор практически полностью переходят палладий, золото и платина, а иридий — только частично. В нерастворимом остатке, масса которого около 5 %, например, содержится 30 % иридия, 12 % рутения, 10 % платины, и 3 % родия.

Платину из фильтрата осаждают хлористым аммонием в виде труднорастворимого гексахлороплатината (IV) аммония. Для получения чистого осадка иридий и палладий предварительно восстанавливают. Применяют разные восстановители, например, сульфат железа (II), который одновременно осаждает золото:



Промытый и высушенный осадок гексахлороплатината (IV) аммония прокаливают при температуре 800 °С, получая ковкий серый порошок металла – платиновую губку, которая обычно требует еще сложной дополнительной очистки.

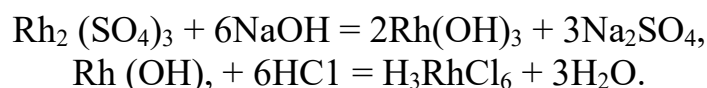
Палладий переводят в тетрахлоропалладат (II) аммония добавлением аммиака, а затем, осторожно подкисляя раствор соляной кислотой, выделяют желтый кристаллический осадок транс-дихлордиаминопалладия (хлорпалладозамина):



Прокаливая эту соль, получают порошок палладия.

Остаток от обработки царской водкой диспергируют – плавят со свинцом, гранулируют и растворяют в азотной кислоте. В раствор отходят серебро и свинец, а мелкий порошок платиноидов для выделения родия сплавляют с бисульфатом натрия и выщелачивают водой.

Родий в виде $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ растворяется. Действием щелочи осаждают его гидроксид, который вновь растворяют:



Далее, в слабокислой среде выделяют осадок гексанитрородиата (III) натрия:



Действием соляной кислоты эту соль переводят в $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$, и, прокаливая последнюю, получают родиевую губку.

Рутений и иридий спекают с перекисью натрия при температуре 500 °С. Выщелачивание спека дает раствор Na_2RuO_4 и остаток IrO_2 .

Четырехоксид рутения отгоняют в токе хлора и поглощают раствором соляной кислоты. Добавляя хлористый аммоний, осаждают коричневые кристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$, которые после сушки восстанавливают в среде водорода с получением при 1000 °С порошка рутения.

Двуоксид иридия растворим в соляной кислоте. Действием хлорида аммония из раствора осаждают гексахлороиридат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$, прокалывание его дает порошок иридия.

Осмий часто встречается в виде сплава с иридием – осмистого иридия, на который царская водка практически не действует. При необходимости извлечения осмия нерастворимый остаток диспергируют плавкой с цинком и выщелачиванием соляной кислотой. Мелкий порошок спекают с BaO_2 , обрабатывают спек смесь соляной и азотной кислот, а затем отгоняют осмий в виде весьма ядовитых паров OsO_4 . В поглоти-

теле с раствором щелочи получают Na_2OsO_4 , который восстанавливают тиосульфатом, и осмий осаждают в виде соли Фреми $[\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, при прокаливании она дает осмиевую губку. Одна из схем переработки концентрата дана на рис. 104.

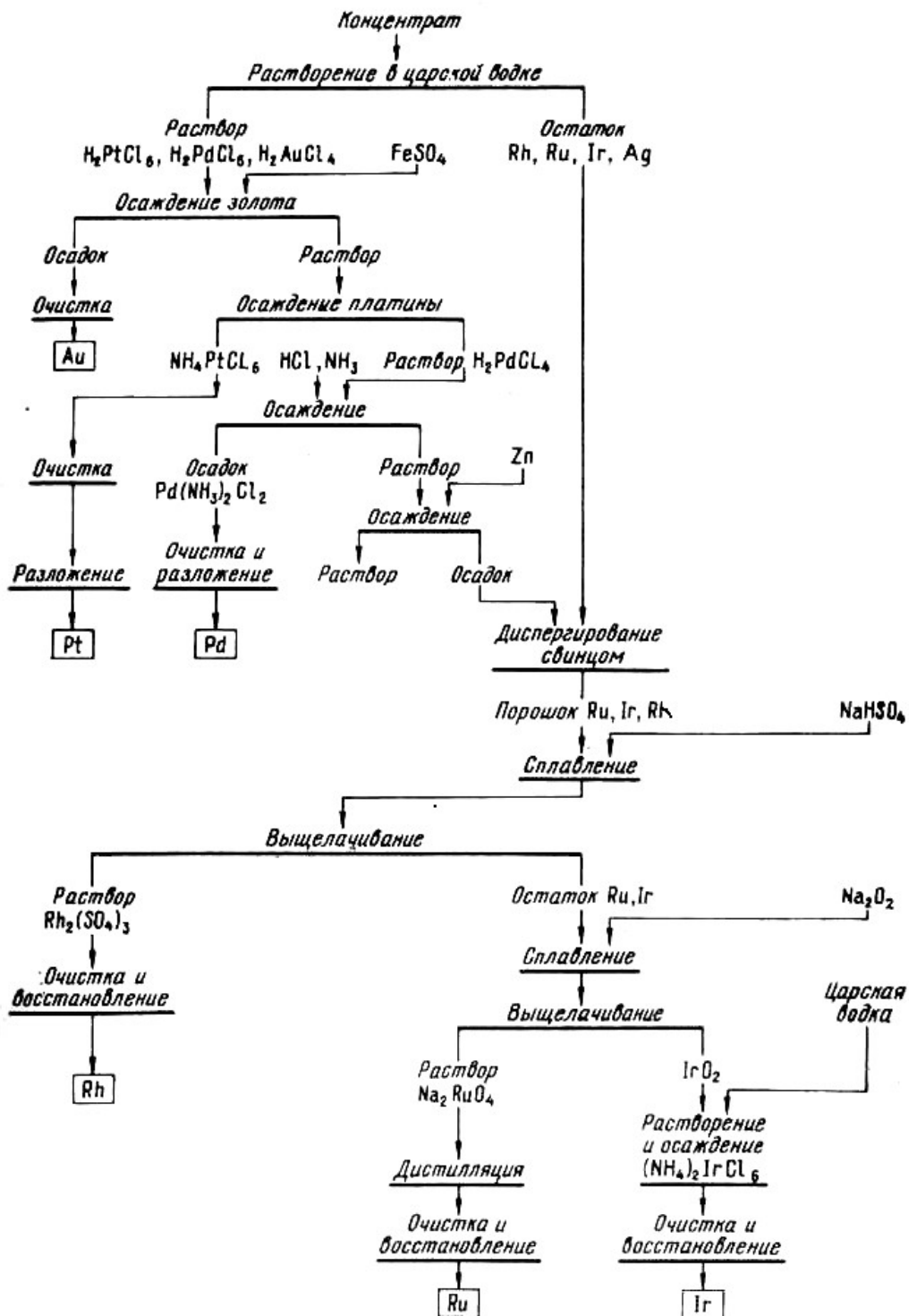


Рис. 104. Краткая схема переработки концентратов платины и палладия, содержащих другие платиноиды

РАЗДЕЛ 4
ТУГОПЛАВКИЕ МЕТАЛЛЫ

**15. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛАХ
И СПЛАВАХ**

16. МЕТАЛЛУРГИЯ ТИТАНА

17. МЕТАЛЛУРГИЯ ВОЛЬФРАМА

18. МЕТАЛЛУРГИЯ МОЛИБДЕНА

15. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

15.1. РОЛЬ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ТЕХНИКЕ

Развитие техники уже в начале XX столетия потребовало твердых, жаростойких, жаропрочных, противокоррозионных и кислотоупорных металлов и сплавов со свойствами, превосходящими известные для обычных углеродистых сталей, тяжелых цветных металлов и их сплавов.

Жаростойкими считаются вещества, не претерпевающие поверхностных разрушений в атмосфере при температурах до 550 °С.

Жаропрочные стали и сплавы, помимо того, должны выдерживать некоторые механические нагрузки, будучи нагретыми выше 600 °С.

Тугоплавкие металлы, размещенные в средней части Периодической системы, все относятся к переходным элементам. Добавки этих элементов, иногда в малых количествах, улучшают свойства сплавов железа преимущественно вследствие изменения крупности зерна, интервала отпуска и закалки, а также образования карбидов. Помимо того, тугоплавкие металлы сами по себе жаростойки и жаропрочны, все они очень тверды, а при малых примесях углерода, кислорода и азота – пластичны.

Карбиды тугоплавких металлов отличаются еще более высокими температурами плавления и кипения, а по твердости иногда близки к алмазу. О роли этих соединений в составе сплавов уже говорилось – они препятствуют деформации сдвига и увеличивают твердость обычно в ущерб пластичности. Весьма тверды и жаропрочны также некоторые бориды, нитриды и силициды тех же элементов.

Спеченные сплавы из карбидов или других тугоплавких соединений металлов – керметы получают методами порошковой металлургии. Мелкий твердый материал смешивают с порошком пластичного металла – кобальта или никеля, прессуют в форме нужного изделия, а затем спекают в среде водорода или нейтрального газа. Так делают резцы, фрезы, буровые коронки и другие режущие инструменты.

Свойства тугоплавких металлов, их карбидов и других твердых соединений еще недостаточно изучены. В частности, температуры плавления и кипения, весьма высокие и трудные для точного измерения, в литературе сообщаются с большими приближениями и различными цифрами, в табл. 25 они усреднены и округлены.

Некоторые свойства тугоплавких металлов и их карбидов*

Металл и его порядковый номер	Структура атома	Карбид	Температура плавления, °С		Температура кипения, °С	
			металла	карбида	металла	карбида
22. Ti, титан	Ar, 3d ² 4s ²	TiC	1725	3200	3170	4300
23. V, ванадий	Ar, 3d ³ 4s ²	VC	1735	2800	3400	3900
24. Cr, хром	Ar, 3d ⁵ 4s ¹	Cr ₈ C ₂	1800	1890	2200	3800
40. Zr, цирконий	Kr, 4d ² 5s ²	ZrC	1860	3500	5050	5100
41. Nb, ниобий	Kr, 4d ⁴ 5s ¹	NbC	2415	3700	3700	—
42. Mo, молибден	Kr, 4d ⁶ 5s ¹	Mo ₂ C	2620	2680	4800	—
43. Tc, технеций	Kr, 4d ⁶ 5s	—	2150	.	4700	—
72. Hf, гафний	Xe, 5d ² 6s ²	HfC	2230	3880	5300	—
73. Ta, тантал	Xe, 5d ³ 6s ²	TaC	3000	3880	5300	5500
74. W, вольфрам	Xe, 5d ⁴ 6s ²	WC	3410	3870	5930	6000
75. Re, рений	Xe, 5d ⁵ 6s ²	—	3170	—	5870	—

* Средние округленные данные для наиболее изученных карбидов.

Механические свойства значительно зависят от чистоты металлов, даже от присутствия кислорода и азота, поглощаемых из воздуха, от деформации после литья и режима затвердевания – скорости охлаждения.

В элементарном состоянии и сплавах на собственной основе наибольшее употребление находят титан, вольфрам и молибден. Сплавы других элементов своеобразны по составу и свойствам. За рубежом, например, применяют для камер сгорания и обшивки ракет сплав тантала с 8 % вольфрама и 2 % гафния, который сохраняет прочность в пределах температур от –260 до +2000 °С; подобные, на первый взгляд неожиданные комбинации нередки. По другим данным, для аналогичных целей служат сплавы тантала, ниобия, молибдена и рения, также весьма жаропрочные.

15.2. ПРИМЕНЕНИЕ ТИТАНА, ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА

Титан, известный в соединениях с 1791 г., впервые был получен в элементарном состоянии в 1910 г, но долгое время считался мало пригодным для обработки из-за хрупкости. В пятидесятых годах XX столетия после достаточной очистки он неожиданно оказался пластичным и сразу завоевал признание как материал, легко обрабатываемый давлением. Непременное общее требование при этом – содержание не более 0,15 % кислорода и 0,05 % азота. Различные свойства сплавов в боль-

шой мере зависят от полиморфной модификации – гексагональной (α) или кубической (β) структуры металла. В отсутствие примесей одна переходит в другую при температуре 882 °С; легирующие добавки смещают этот переход, ускоряют либо замедляют.

В самолетостроении и ракетной технике весьма ценится удельная прочность материалов, отнесенная к плотности. В этом сплавы на основе титана, легированные алюминием, хромом, ванадием, молибденом и оловом, почти не имеют соперников. Некоторые, также употребляемые в авиации сплавы алюминия и магния, снижают механические характеристики уже при 150 °С, а титановые – сохраняют их до 430 °С. Теперь легированный титан все чаще используют для изготовления фюзеляжей, частей двигателей реактивных самолетов и других ответственных деталей, для широкого применения он пока еще дорог.

В ракетостроении из сплавов титана делают баллоны для хранения сжатого водорода, корпуса ракет и детали двигателей.

Транспорт – автомобильный, железнодорожный и водный, все шире пользуется титановыми сплавами, особенно необходимыми для обшивки подводных лодок.

В химическом машиностроении используют титан как противокоррозионный легкий материал для теплообменников, центрифуг, автоклавов, насосов и защиты аппаратуры от агрессивных сред.

В черной металлургии ферротитан – сплав железа с 18–25 % титана, получаемый электроплавкой рудного сырья, служит раскислителем и легирующей добавкой в марганцовистые, хромистые, хромомолибденовые и хромоникелевые стали.

В сплавы с цветными металлами, преимущественно с медью и алюминием добавляют лигатуры: купротитан (90 % Cu и 10 % Ti), а в алюминийевые бронзы алютит (40 % Al и до 40 % Ti).

Карбид TiC вместе с WC входит в керметы, из которых делают детали газовых и реактивных двигателей.

Чистым пластичным титаном пользуются в малых количествах, преимущественно в электронике и электротехнике. Он идет на изготовление деталей радиоламп, рентгеновских трубок, а в порошке служит геттером – поглотителем остатка газов после их откачки.

Двуоксид титана TiO₂ – белый тонкий порошок, необходима для изготовления эмалей, глазурей и красок с высокой кроющей способностью, к тому же стойких против коррозии. Титановые белила служат для окраски корпусов кораблей, машин, станков, противокоррозионной защиты строительных конструкций и иных подобных целей. В виде порошка TiO₂ добавляют в резину, бумагу, глазури, эмали и используют

как диэлектрик в электротехнике и радиоэлектронике. При современной годовой выплавке металла за рубежом около 25000 т, двуокиси титана вырабатывают до 1,5 млн. т.

Вольфрам был открыт в 1781 г, а начали применять только в конце XIX в.

Быстрорежущие стали, значительно повысившие производительность обработки металлов, известны с 1900 г. Благодаря присутствию в них вольфрама температура отпуска (потеря закалки) повысилась и позволила значительно увеличить скорость резания, не боясь нагревания инструмента. Современные стали этого типа (8–20 % W, 2–7 % Cr, 2,5 % V и 1–5 % Co при 0,5–1 % C) сохраняют твердость и износоустойчивость до 750 °С.

Нити электрических ламп, впервые предложенные в 1900 г. до сих пор, несмотря на многие попытки, остаются незаменимыми; накал их до 2500 °С сопровождается длительной и высокой светоотдачей.

Чистый вольфрам в виде проволоки и фольги идет на изготовление нитей накала электрических ламп, катодов, сеток генераторных ламп и кенотронов, высоковольтных выпрямителей, электродов рентгеновских и газоразрядных трубок, горелок атомноводородной сварки и нагревателей высокотемпературных печей. Нагреватели высокотемпературных печей позволяют достигать температуры 3000 °С; однако, только в среде водорода, в вакууме и на воздухе вольфрам сгорает уже при 600 °С. Спеченные сплавы из смесей порошков вольфрама с медью, или серебром износоустойчивы и достаточно электропроводны. Из них делают часто прерываемые, искрящие контакты реле, телеграфных аппаратов и иных электрических цепей.

Жаропрочные сплавы – стеллиты (3–15% W, 25–35% Cr, 45–65% Co, 0,5–3,0% C) наплавляют на режущие части штампов, лопастей турбин или экскаваторных ковшей.

Керметы из смеси 90% карбида вольфрама с карбидами титана, тантала, ниобия и порошком кобальта сохраняют твердость до 1100 °С, скорость резания инструментами из них достигает 250 м/мин. Из керметов делают коронки буровых инструментов и фильеры для вытягивания проволоки.

Магнитные стали с высокой интенсивностью намагничивания и коэрцитивной силой содержат 6 % вольфрама и 0,75 % углерода, либо 5–9 % вольфрама и 30–40 % кобальта.

Молибден, минерал которого молибденит по внешнему виду и мягкости часто путали с графитом, открыт в 1778 г.

Легирование сталей было первым крупным применением металла. Способность его повышать прочность и самозакаливаемость обнаружили в конце XIX в., а использовали уже в период первой мировой войны

в производстве орудийных и ружейных стволов. Действие молибдена на сплавы железа объясняется несколькими причинами, главная из которых – образование однородной мелкокристаллической структуры твердого раствора. Кроме того, он понижает температуру эвтектоидного распада, расширяя интервал закалки и отпуска. В чугунах и сталях молибден частично находится в виде сложных карбидов.

Конструкционные и быстрорежущие стали по составу различны. Первые легируют хромом, никелем и ванадием, добавляя всего 0,5 % молибдена, а в быстрорежущих – он заменяет полностью или частично вольфрам и присутствует в количествах до 8,5 % (по массе).

Легирование молибденом чугунов повышает износостойчивость и улучшает другие свойства вследствие измельчения зерна; кремнемолибденовые чугуны кислотоупорны.

Жаростойкие и кислотоупорные сплавы, в которых основу (до 80 – 90 %) составляют никель, кобальт и хром, включают до 7 % молибдена; они стойки против действия сильных кислот, но в отсутствие HF (плавиковой кислоты).

Чистый молибден и сплавы на его основе служат конструкционными материалами ядерных реакторов. Жаропрочность их сочетается с малым сечением захвата тепловых нейтронов. Обычно применяемые здесь легирующие добавки: титан, цирконий, ванадий и ниобий. Подобные сплавы употребляют как жаропрочные материалы для изготовления лопаток турбин, деталей реактивных двигателей и ракет.

Окисление молибдена при нагревании на воздухе, энергично протекающее при температурах выше 600 °С, предупреждают покрытиями из силицидов (MoSi_n), хромоникелевыми сплавами, жаростойкими эмалями и иными материалами. Нагреватели высокотемпературных печей защищают средой водорода или вакуумом. В стеклоплавильных печах молибденовые стержни диаметром до 40 мм для этого погружают в расплав стекла.

Молибденовым стеклом называют стекло, имеющее с металлом близкий коэффициент расширения. Проволоку и прутки молибдена впаивают в стеклянные баллоны электровакуумных приборов, в частности, в обычные лампы накаливания и электронные лампы для подвода тока и крепления вольфрамовой нити.

Из всего потребляемого молибдена до 75 % расходуется в черной металлургии, где обычно нет необходимости пользоваться чистым металлом, и его заменяют сплавом с железом – ферромolibденом, молибдатом кальция и другими соединениями, либо порошком металла, восстановленного углеродом и поэтому загрязненного карбидами.

Химические соединения, на долю которых приходится всего 5% производства молибдена, употребляют в качестве высокотемпературной смазки (MoS_2), в производстве лаков и красок (Na_2MoO_4), катализаторов нефтехимического синтеза (MoO_3 и MoO_2) и иных целей.

16. МЕТАЛЛУРГИЯ ТИТАНА

16.1. СВОЙСТВА ТИТАНА

Будучи элементом IV группы Периодической системы, титан имеет на внешних орбиталях по два *d*- и *s*-электрона. Металлу свойственны многочисленные степени окисления: – 1, II, III, IV и широкая способность к комплексообразованию.

Металл серебристого цвета устойчив в атмосфере до температуры около 500 °С, с превышением ее он начинает окисляться. Порошок титана сгорает при 500 °С в оксид титана TiO_2 (IV), а в азоте при 800 °С – нитрид TiN . Азотная и серная кислоты на металл действуют слабо; в горячей концентрированной соляной кислоте он медленно растворяется и быстро переводится в раствор смесью плавиковой и азотной кислот. Горячими концентрированными растворами и расплавами щелочей титан растворяется с выделением водорода. При нагревании металл, особенно взятый в виде порошка (губки), поглощает кислород, азот и другие газы.

Оксид титана (IV) TiO_2 в минералах: рутиле, бруките и анатазе, в зависимости от соответствующей полиморфной модификации имеет плотность от 3840 до 4260 кг/м³. Она плавится при температуре 1870 °С; выше 2200 °С выделяет кислород, переходя сначала в синий $\text{TiO}_2 \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$, а затем в фиолетовый Ti_2O_3 .

Галогениды Ti (IV) соединения – преимущественно ковалентного типа, некоторые сведения о них даны в табл. 26.

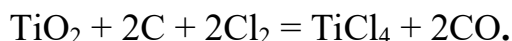
Таблица 26

Некоторые физические свойства галогенидов

Свойства	TiF_4	TiCl_4	TiBr_4	TiI_4
Цвет	Бесцветный	Бесцветный	Желтый	Темно-красный
$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	–	–25	+39	+150
$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	283	136	231	377

Четыреххлористый титан получают из оксида действием хлора в

присутствии углерода:



Гидрид TiH_4 – черный порошок, образуемый прокаливанием мелко-раздробленного металла в среде водорода при температурах выше 400°C ; на воздухе он устойчив, но при поджигании сгорает. TiH_2 служит восстановителем в порошковой металлургии, кроме того, он катализирует некоторые реакции гидрирования органических соединений, а в атомной энергетике пригоден как замедлитель нейтронов.

Карбид TiC и нитрид TiN – металлоподобные электропроводные вещества, взаиморастворимые в твердом состоянии.

Соединения титана в степени окисления ниже двух известны лишь в составе комплексов, для металлургии пока не интересных.

Комплексные соединения титана вследствие малого заполнения d-орбитали весьма многочисленны и разнообразны. Из них для современной металлургии наиболее важны галогениды типа $[\text{TiF}_6]^{2-}$. Соли Na_2TiF_6 и K_2TiF_6 получают растворением TiO_2 в плавиковой кислоте и кристаллизацией после добавления солей щелочных металлов. Растворимость фторотитанатов калия и натрия при 20°C соответственно 2,2 и 6,5 % (по массе).

16.2. РУДНОЕ СЫРЬЕ И ЕГО ПЕРЕРАБОТКА

Известно более 80 минералов, которые по суммарному содержанию титана составляют довольно большую долю в земной коре. В наиболее концентрированном виде металл находится в сравнительно редко встречаемом рутиле TiO_2 и еще реже в бруките и анатазе. Наибольшая доля его в природе представлена различными титанатами: простыми типа $\text{Me}^{\text{II}}\text{TiO}_3$, в частности ильменитом FeTiO_3 и перовскитом CaTiO_3 ; реже встречаются ортотитанаты состава $\text{Me}^{\text{II}}\text{TiO}_4$.

Природный ильменит, имеющий первостепенное значение для металлургии, в действительности сложнее приведенной выше химической формулы: он находится в виде твердого раствора и тесных смесей с Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и титанатами иных металлов, в частности MgTiO_3 и MnTiO_3 . В зависимости от отношения железа, титана и иных составляющих (иногда TiO_2) плотность минерала колеблется в пределах $4000 - 5250 \text{ кг/м}^3$, а содержание титана в рудах 6–35%. Месторождения бывают коренного типа и россыпи (пески).

Ильменитовые руды, в которых железа (III) сравнительно мало, пока имеют преобладающее значение; однако по мере их расходования все больший интерес проявляется к титаногематитам и титаномагнетитам с

высоким содержанием Fe_2O_3 и Fe_3O_4

Руды и пески часто комплексны: помимо рутила и циркона ($ZrSiO_4$) в них встречаются примеси ванадия, тантала и ниобия. Порода состоит преимущественно из сложных силикатов железа и алюминия. Ее и другие обогащают по разным схемам, комбинируя гравитацию, флотацию, магнитную и электростатическую сепарацию. После дробления и измельчения в замкнутом цикле, руда мельче 0,5 мм поступает на мокрую магнитную сепарацию для выделения сильно магнитного концентрата, состоящего преимущественно из магнетита. Далее после гидравлической классификации ильменита и породобразующих минералов на концентрационных столах получают титановый концентрат, хвосты и шламы. Шламы флотируют, чтобы дополнительно извлечь ильменит, а флотационный концентрат очищают от железа снова магнитной сепарацией, но уже в сильном поле (рис. 105).

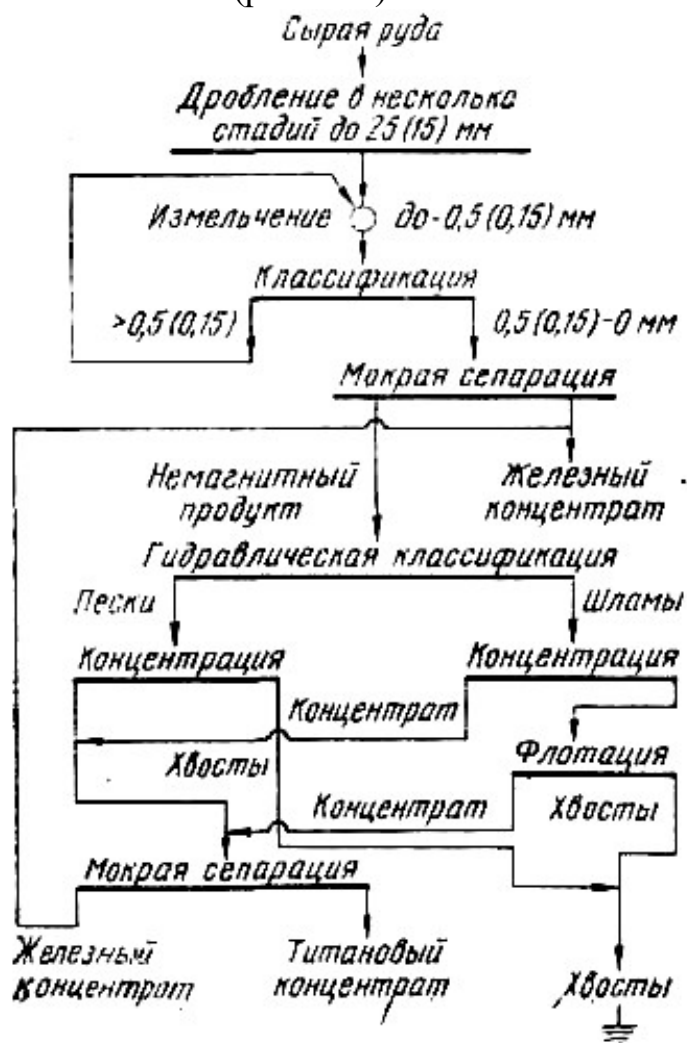


Рис. 105. Схема обогащения титано-магнетитовых руд (пример)

Эта схема приведена как пример сочетания разных методов, из которых концентрацию на столах теперь все чаще заменяют флотацией.

Мокрая магнитная сепарация в пульпе отличается от сухой пригодностью для мелких руд, частицы которых лучше разделяются.

Вода предупреждает их слипание, комкование и облегчает выход легких зерен из зоны действия поля.

Россыпи обогащают концентрацией на столах, пользуясь значительным различием плотностей рудных минералов и силикатной породы. Первичный обогащенный продукт далее разделяют магнитной и электрической сепарацией на железотитановый, рутиловый или цирконовый концентраты.

Электрическая сепарация позволяет разделять минералы по электропроводности. В электрическом поле высокого напряжения, преимущественно в неравномерном, когда один – коронирующий электрод имеет малую поверхность, а второй – осадительный – большую, поведение мелких падающих частиц различно. Электропроводные минералы, касаясь положительного заряженного, заземленного, большого электрода, приобретают его заряд и падают вертикально. Диэлектрики поляризуются: на поверхности, удаленной от точки касания, возникает противоположный заряд, отталкивающий частицу от электрода. Схема электрического сепаратора для отделения сравнительно электропроводного ильменита от плохо проводящих циркона и рутила показана на рис. 106.

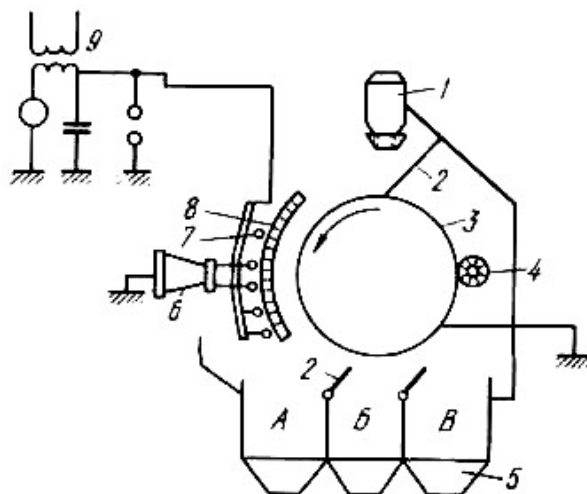


Рис. 106. Схема барабанного коронного электросепаратора: 1 – бункер питания; 2 – направляющие лотки; 3 – барабан ($d = 300 - 400$ мм; $n = 30$ об/мин); 4 – щетки для сбрасывания притянутых частиц; 5 – приемные бункера для продуктов обогащения; 6 – изолятор; 7 – коронирующие электроды; 8 – экран из изолятора; 9 – высоковольтный трансформатор

Железо-титановые концентраты по минералогическому составу и степени окисления основной массы железа подразделяют на оксидные (II) и оксидные (III). Первые (30–35 % Fe) представляют ценность для черной и цветной металлургии, а вторые (18–20 % Fe) – преимущественно для производства титана. Средние данные о составе тех и других даны ниже, %:

	I	II
TiO	42–53	52–63;
FeO	31–38	до 5;
Fe ₂ O ₃	4–12	25–27;
P ₂ O ₅	0,03	до 0,36.

Схема переработки концентратов (рис. 107).

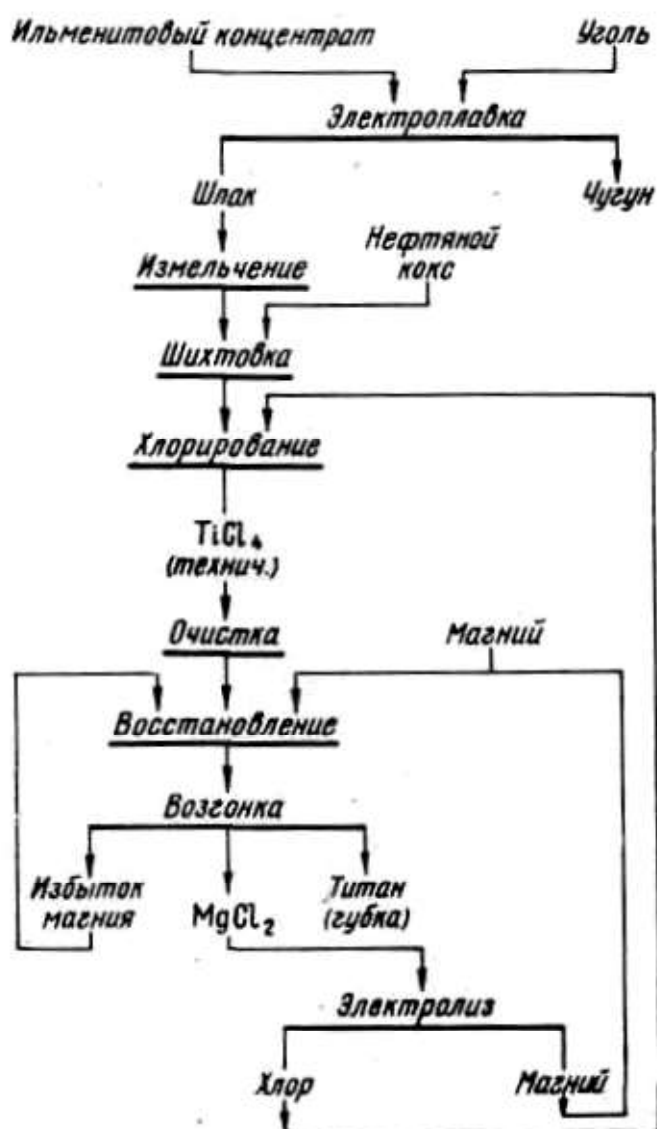


Рис. 107. Краткая схема производства титана из железотитановых концентратов

Перовскитовые руды, в которых титан представлен перовскитом CaTiO_3 , часто содержат редкоземельные элементы, легко обогащаются флотацией, но способы металлургической переработки концентратов пока недостаточно разработаны.

Другие источники титана: сфен – $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, где оксид кальция бывает частично замещен FeO и MnO , лопарит $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Ce})_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_6$ и другие титано-ниобаты могут быть использованы при комплексной переработке, но пока в производстве применяются мало.

Титан получают в виде мелких полуспеченных зерен металла-губки (рис. 107). Затем, если надо, губку плавят в вакууме или в среде аргона на слитки. Этот магниетермический способ тесно связан с производством магния, от которого он получает металл – восстановитель и хлор, а возвращает пригодный MgCl_2 для получения магния электролизом.

16.3. ВЫПЛАВКА ТИТАНОВЫХ ШЛАКОВ

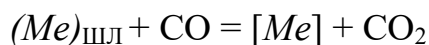
Эту восстановительную плавку проводят в трехэлектродных круглых электропечах мощностью 3,5–20 МВ·А, по устройству сходных с применяемыми для плавки никеля, электротермии цинка или сталеплавильными. Температура передела 1650–1750 °С. Среда должна быть умеренно-восстановительной, угольная футеровка непригодна. Подину выкладывают притертым периклазовым кирпичом, стены защищают гарниссажем из тугоплавкого шлака, накопленным по особому режиму. Чугун выпускают через летку, поднятую над подом на 400 мм, шлак – через шлаковую летку, иногда – вместе с чугуном.

Шихту готовят из концентрата размером частиц около 3 мм и антрацита или газового угля частицы около 0,5 мм, в которых золы не должно быть больше соответственно 10 и 4 %. После перемешивания со связующим – сульфитом в обогреваемом смесителе шихту брикетируют на валковых прессах. Брикеты теплопроводнее порошка и снижают вынос пыли, но изготовление их обходится дорого, поэтому иногда они составляют только часть загрузки, дополняемую порошком или окатышами.

Задача плавки – получить богатый титановый шлак и чугун, переход железа в который ограничивают: FeO единственное вещество, позволяющее получить умеренно вязкий шлак, при недостатке его потребовался бы излишний перегрев. Чтобы избежать разбавления шлака и лишних расходов, флюсы применяют редко. В отличие от цветной и черной металлургии здесь над чугуном получается сплав титанатов, а не

силикатов. Титанаты железа более легкоплавки, чем оксиды титана, особенно ильменит (1400 °С) и Fe₂TiO₄ (1395 °С), они в основном и снижают вязкость шлака.

Восстановление FeO и TiO до металла можно записать в общем виде уравнением



Распределение железа и титана между чугуном и шлаком – функция разности сродства этих металлов к кислороду и зависит от парциального давления оксида углерода в порах шихты, определяемого расходом восстановителя и температурой. В действительности равновесие не достигается из-за быстрого восстановления железа, накопления чугуна в начале передела и недостатка времени для последующего выравнивания состава фаз.

Плавку ведут периодически либо непрерывно, в первом случае в шлаках удается оставить всего 5 % оксида железа, а во втором 8–15 %; непрерывный передел производительнее и полнее автоматизирован.

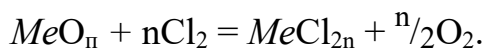
Для увеличения проплава и снижения расхода энергии шихту предварительно подогревают в трубчатых печах, сжигая мазут или газ. При этом на 1т шлака суммарно затрачивают 1750 кВт·ч. Пример состава чугуна и шлака в округленных цифрах дан ниже, %:

Элемент	Ti	Fe	Si	Mn	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	C;
Шлак	48(80% TiO ₂)	2	1,5	1,0	2,5	3,0	2,5	—;
Чугун	0,5	98	0,5	0,1	—	—	—	2,0.

16.4. ПРОИЗВОДСТВО ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

16.4 1. ХЛОРИРОВАНИЕ

Хлорирование оксидов в общем виде записывается уравнением:



По этой реакции легко хлорируются оксиды меди, никеля, свинца и железа. В других случаях необходимо связывать кислород:



Титановый шлак дробят и измельчают до 0,1 мм, очищают от металлического железа магнитной сепарацией, смешивают с мелким

нефтяным коксом не более 0,15 мм и сульфитцеллюлозным щелоком в обогреваемом смесителе, а затем брикетируют на валковых прессах. Яйцевидные брикеты прокаливают для удаления влаги и летучих угля при температуре 1250 °С или более длительно при 700 °С. После этого в них углерода ~ 25 %, оксида титана (IV) TiO_2 60 %, а летучих менее 0,2 %.

Брикеты еще недавно хлорировали только в шахтных электропечах (см. рис. 153), а теперь все чаще применяют автогенные хлораторы непрерывного действия (рис. 108), пригодные, однако, для шихт с малыми примесями кальция и магния, не дающих заметных количеств легкоплавкого расплава хлоридов. Температуру регулируют сходом сыпи – загрузкой и разгрузкой, а также подачей хлора.

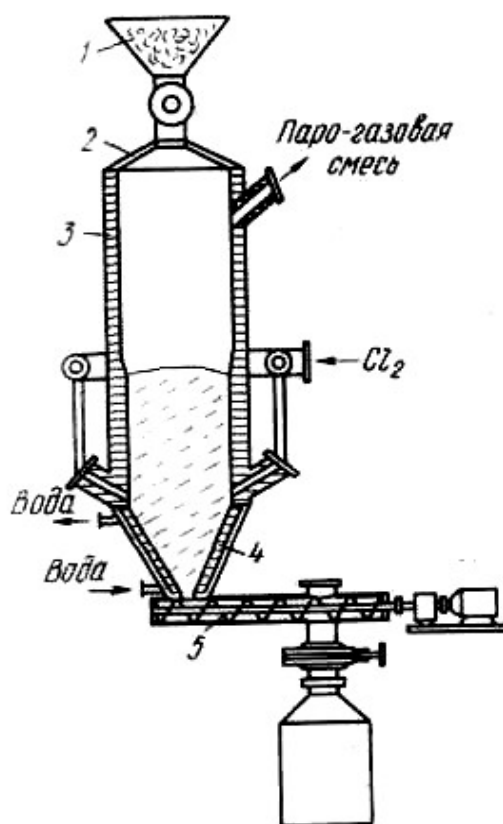


Рис. 108. Шахтный хлоратор непрерывного действия: 1 – загрузочный бункер с золотниковым питателем; 2 – свод, охлаждаемый водой; 3 – корпус; 4 – разгрузочный конус; 5 – шнек для выгрузки остатка

Хлорирование в солевом расплаве, разработанное в нашей стране, не требует брикетирования и его не затрудняет образование легкоплавких хлоридов.

При этом предварительно подсушенную мелкую шихту непрерывно загружают в жидкую ванну смеси солей, составленной, например, из 75 % KCl , 10 % $NaCl$, 6 % $CaCl_2$, 6 % $MgCl_2$ и нагретую до

800 °С. Снизу подают хлор-воздушную смесь, барботирующую расплав и заставляющую витать в нем частицы шихты. Жидкие соли смачивают уголь, поверхность которого адсорбирует хлор. Предполагают, что реакции хлорирования протекают на границе раздела восстановителя и расплава, в котором оксиды несколько растворимы. Газообразные хлориды собираются в пузырьки, всплывающие на поверхность ванны. Первое накопление в жидкой фазе оксида железа (III) ускоряет хлорирование, вероятно, путем каталитического действия его комплексов, в частности FeCl_4^- . Постепенно густеющий расплав частично выпускают и заменяют свежим, от которого отработанный отличается присутствием до 20 % солей железа и марганца, а также взвесей оксида кремния и до 1 % оксида титана (IV). Схема хлоратора показана на рис. 109.

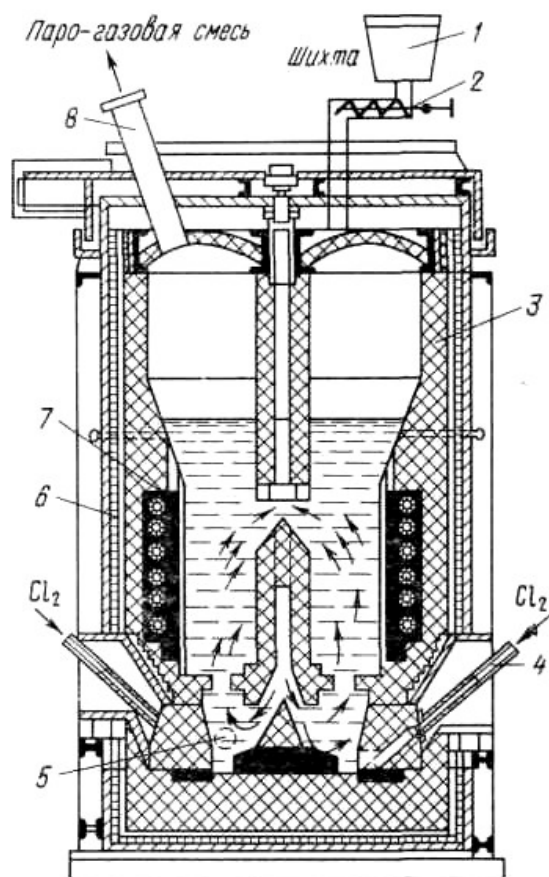


Рис. 109. Хлоратор с расплавом солей: 1 – загрузочный бункер; 2 – шнековый питатель; 3 – футеровка из шамота; 4 – фурмы для подачи хлора; 5 – летка для выпуска расплава; 6 – корпус; 7 – пусковые графитовые электроды; 8 – газоход

Недостаток жидкой ванны наряду с ее несомненными преимуществами – необходимость переработки или обезвреживания отработан-

ных солей, выход которых достигается $1/5$ от массы $TiCl_4$. Хлориды растворимы в воде и токсичны, поэтому прямой сброс их недопустим.

16.4.2 КОНДЕНСАЦИЯ ПАРОВ

Пары $TiCl_4$ разбавлены (CO , CO_2 , N_2 , Cl_2), загрязнены парами других хлоридов ($SiCl_4$, CCl_4 , HCl , $VOCl_3$), а также мелкими частицами шихты и возгонами. Более полное представление о составе газов, выходящих из хлораторов при температуре около $300\text{ }^\circ C$, и агрегатном состоянии примесей можно составить по рис. 110.

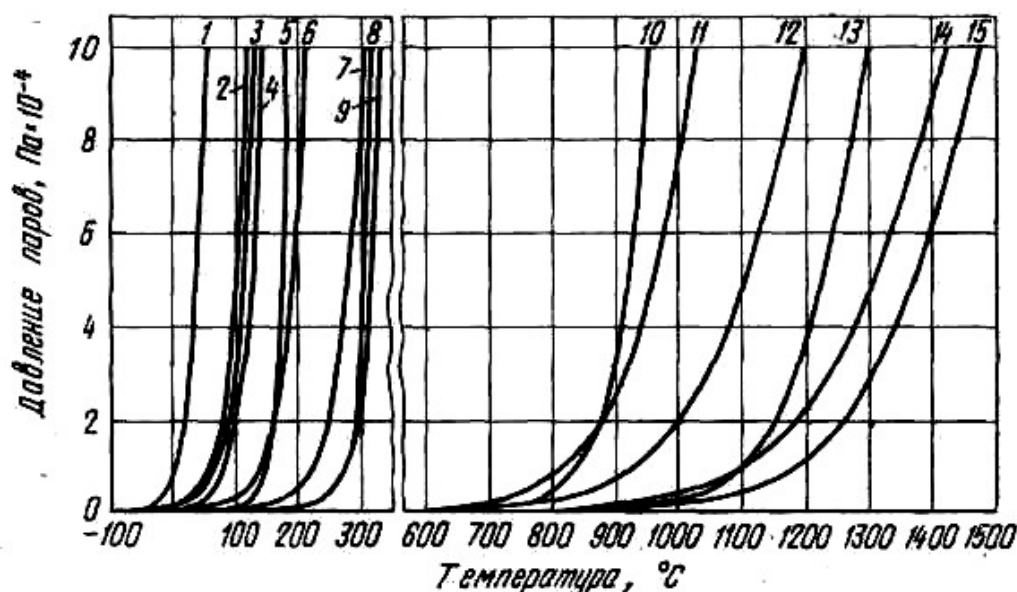


Рис. 110. Давление паров тетрахлорида титана и примесей: 1 – $SiCl_4$; 2 – $VOCl_2$; 3 – $TiCl_4$; 4 – Si_2OCl_6 ; 5 – $AlCl_3$; 6 – Si_2Cl_6 ; 7 – C_6Cl_6 ; 8 – $FeCl_3$; 9 – $ZrCl_4$; 10 – $CrCl_3$; 11 – $FeCl_2$; 12 – $MnCl_2$; 13 – $CrCl_2$; 14 – $MgCl_2$; 15 – $NaCl$

В газах шахтных хлораторов много CO , они взрывоопасны и требуют предохранительных устройств. После жидкой ванны оксида углерода (II) сравнительно мало, а больше CO_2 . Объем газов меньше и выпуск их из печи возможен без предосторожностей.

Извлечение титана из шлаков в технический тетрахлорид 93 %, и он содержит примерно:

– элемент	Si	Al	Fe	V	$TiOCl_2$	$COCl_2$	Cl_2	S;
– концентрация, %	0,2	0,05	0,02	0,1	0,3	0,1	0,05	0,02.

Схема очистки и конденсации показана на рис. 111. Газы направляются в камеру, где вместе с пылью оседают твердые хлориды железа и алюминия. Далее они проходят в башню с насадкой, орошаемую жидким охла-

жденным $TiCl_4$. Здесь улавливается основное количество летучих хлоридов, а остаток их в трубчатом холодильнике при температуре минус 10–15 °С.

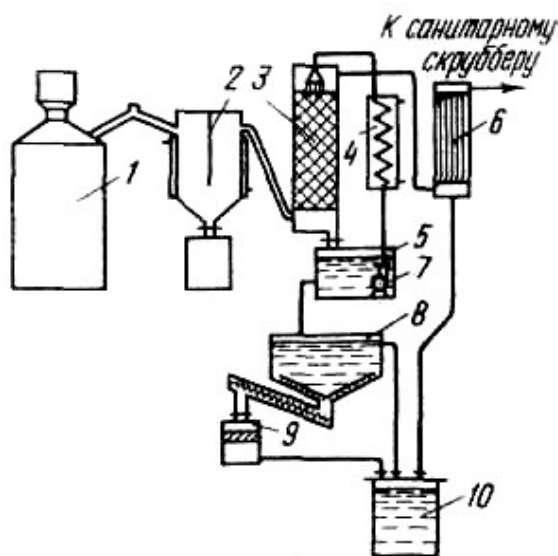


Рис. 111. Схема очистки и конденсации паров тетрахлорида титана: 1 – хлоратор; 2 – осадительная камера; 3 – оросительная башня; 4 – холодильник; 5 – сборник; 6 – конденсатор; 7 – насос; 8 – сгуститель; 9 – фильтр; 10 – сборник технического тетрахлорида

Жидкий $TiCl_4$ сливается в сгуститель, где из него оседают самые мелкие частицы, образующие отвальный шлам. Часть осветленного тетрахлорида после охлаждения в холодильнике возвращают в оросительную башню, а остальной, отфильтрованный через пористую керамику или активированный уголь, поступает на дальнейшую очистку.

16.4.3. ОЧИСТКА ТЕХНИЧЕСКОГО ТЕТРАХЛОРИДА

Технический $TiCl_4$ очищают от примесей ректификацией, пользуясь различием температур кипения хлоридов:

– хлорид	$TiCl_4$	$FeCl_3$	VCl_4	$VOCl_3$	$SiCl_4$
– температура кипения, °С	136	319	164	127	57

Перед ректификацией технический тетрахлорид титана пропускают через медную стружку, нагретую до 90–100 °С, чтобы частично восстановить железо и ванадий до Fe^{2+} и V^{4+} , хлориды которых имеют более высокие температуры кипения, и связать избыточный элементарный хлор в $CuCl_2$.

Ректификация – способ разделения смесей жидких веществ, основанный на различии температур кипения компонентов. При испарении

смеси пары всегда обогащены низкокипящим компонентом (**НКК**). Если эти пары сконденсировать, получается новая жидкость, имеющая более низкую температуру кипения, чем исходная, и более богатая **НКК**. Повторяя испарение и конденсацию несколько раз, можно в итоге сконденсировать из паров чистый **НКК**. Высококипящий компонент (**ВКК**) концентрируется в остатках от дистилляции.

Все это делают в одном аппарате – ректификационной колонне, собранной из тарелок.

Разделяемую смесь помещают в обогреваемый извне испаритель – в нижней части колонны, где смесь постоянно кипит. Пары поднимаются по колонне и, охлаждаясь в ней, конденсируются на тарелках в жидкость. Заполнив тарелку до уровня перелива, жидкость стекает вниз. Эти потоки непрерывны; вместе они составляют флегму, уносящую с собой труднокипящие компоненты смеси обратно в куб.

Снизу вверх, на каждой следующей тарелке, содержащие **НКК** в жидкости все более высокое. Расчетом можно определить число тарелок, необходимое для получения в парах с верхней из них почти чистого **НКК** (рис. 112).

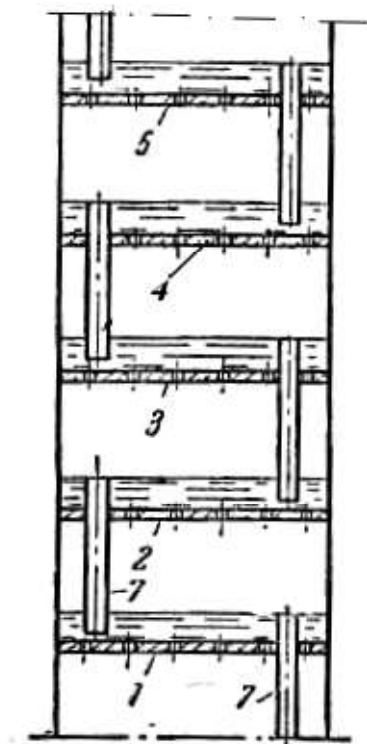


Рис. 112. Схема ректификационной колонны: 1 – 5 – тарелки; 7 – переливы

Эти пары отводятся в конденсатор; сконденсированная из них жидкость – готовый очищенный продукт. Такую ректификацию проводят периодически до накопления известного количества кубового остатка, который отбрасывают или перерабатывают отдельно.

Более производительна непрерывная ректификация. Сущность очистки та же, но испарителем **НКК** служит нижняя часть колонны из тарелок, называемая исчерпывающей. Поднимающиеся из нее пары поступают в укрепляющую часть, на тарелках которой содержание **НКК** последовательно повышается. При конденсации выделяется тепло, поэтому жидкость постоянно кипит даже и на тарелках укрепляющей части колонны. Из колонны пары поступают в дефлегматор, где конденсируются остатки **ВКК** и получается основная масса флегмы, стекающей обратно в колонну (рис. 113).

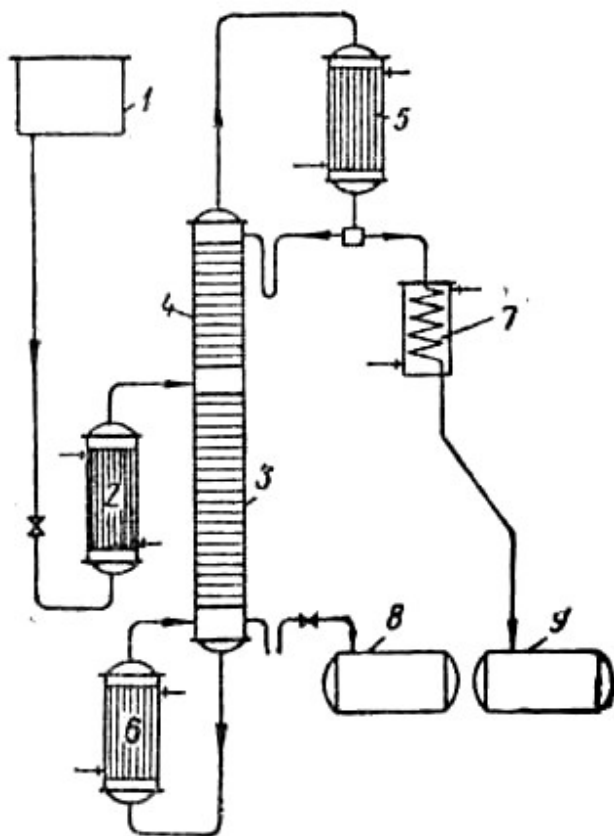


Рис. 113. Схема непрерывной ректификации: 1 – напорный бак; 2 – подогреватель; 3 – исчерпывающая часть колонны; 4 – укрепляющая часть; 5 – дефлегматор; 6 – кипяtilьник (куб); 7 – холодильник для дистиллята; 8 – сборник кубового остатка; 9 – сборник дистиллята

Ректификацию $TiCl_4$ проводят в следующем порядке. Примесь $SiCl_4$ имеет более низкую точку кипения ($58\text{ }^\circ\text{C}$), чем $TiCl_4$ ($136\text{ }^\circ\text{C}$), а другие хлориды кипят при сравнительно высоких температурах (см. рис. 110). Очистку проводят двустадийной ректификацией. $SiCl_4$, а также CCl_4 , CS_2 , $SOCl_2$ и другие **НКК** отделяют в первой колонне при температурах укрепляющей части $60\text{--}130\text{ }^\circ\text{C}$, а в кубе $140\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 114). Предел очистки от кремния $\sim 10^{-3}\%$ ограничен из-за невозможности отделения Si_2OCl_6 , кипящего как и $TiCl_4$, при $136\text{ }^\circ\text{C}$.

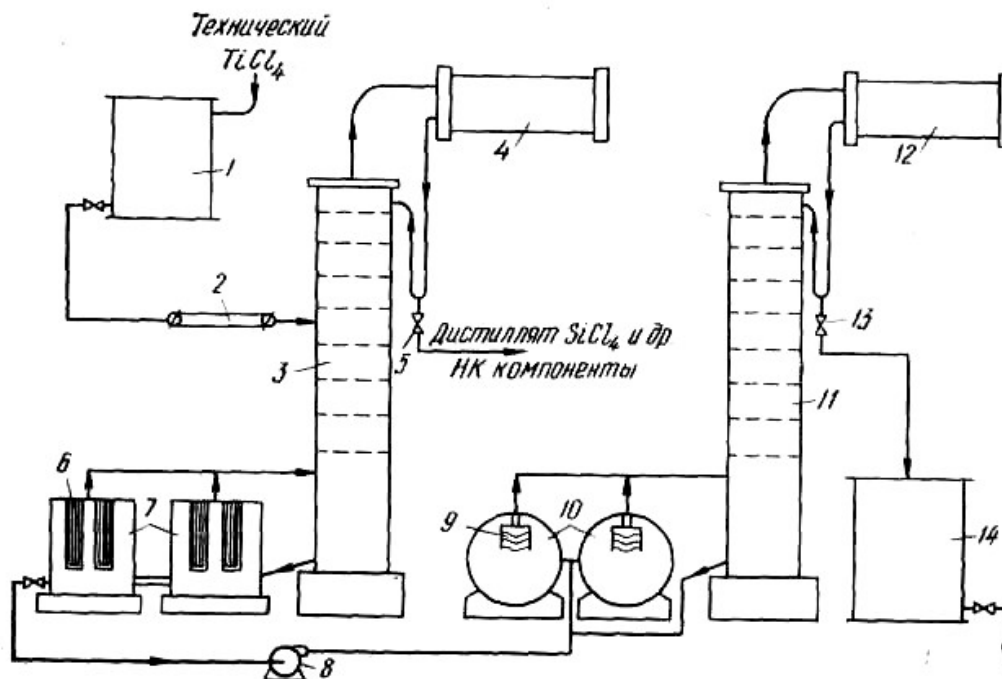


Рис. 114. Схема двустадийной ректификации технического тетрахлорида титана: 1 – напорный бак; 2 – электронагреватель; 3 – колонна для отгонки низкокипящих хлоридов (НКК); 4 – дефлегматор; 5 – регулятор отбора дистиллята; 6 – электронагреватель; 7 – куб-испаритель; 8 – насос; 9 – электронагреватель; 10 – куб-испаритель; 11 – колонна для отгонки $TiCl_4$; 12 – дефлегматор; 13 – регулятор отбора дистиллята; 14 – сборник чистого тетрахлорида

Хлориды железа, $NbCl_5$, $TiOCl_2$ и другие **ВКК** отделяют ректификацией кубового остатка. В дефлагматоре второй колонны получают тетрахлорид титана, содержащий каждую из примесей в количествах не более $10^{-3}\%$.

Ректификационные колонны с ситчатыми или щелевыми тарелками делают из нержавеющей стали.

Примесь $VOCl_3$ с весьма близкой температурой кипения ($127\text{ }^\circ\text{C}$) трудно отделить ректификацией. Ее предварительно восстанавливают медным порошком до $VOCl_2$. Медь реагирует также с $AlCl_3$ и при этом пассивируется. Очистку проводят в механических мешалках. Сначала

водой, добавляемой во влажном активированном угле, гидролизуют AlCl_3 , оксихлорид его выпадает в осадок:



Затем добавляют медный порошок в пятикратном количестве к массе ванадия. После получасового перемешивания при остатке в растворе менее 10^{-3} % ванадия очистку заканчивают, как отфильтровывают и направляют на отдельную переработку, а фильтрат – на ректификацию.

Известен также сероводородный способ удаления ванадия; однако он требует дорогой герметичной аппаратуры из-за токсичности H_2S .

Тетрахлорид кремния, получаемый в качестве отхода ректификации, – ценный продукт. После дополнительной очистки он идет на производство элементарного кремния и его соединений. Ванадиевый шлам пригоден для получения металла, но при медной очистке он беден. Применение сероводорода в этом отношении имеет преимущество, но из-за его токсичности менее распространено.

16.4.4. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТЕТРАХЛОРИДА

16.4.4.1. Восстановление магнием

Восстановление проводят периодическим способом в герметичных реакторах (ретортах) из нержавеющей стали, заполненных аргоном. Реакторы устанавливают вертикально в электрическую печь. Сверху они закрыты крышками с резиновым уплотнением, охлаждаемым местным водяным холодильником. К крышке приварены патрубки для загрузки магния, подачи TiCl_4 откачки воздуха и подвода аргона.

После установки реторты в печь, откачки из нее воздуха и заполнения аргоном, при температуре около 700°C заливают расплавленный магний и начинают подачу жидкого тетраоксида титана. Нагреватель выключают и поддерживают температуру в пределах $800\text{--}900^\circ\text{C}$ регулированием скорости поступления TiCl_4 и охлаждением реторты обдувают снаружи воздухом. Отвод тепла позволяет быстрее проводить восстановление.

Жидкий хлористый магний периодически выпускают через патрубок в днище реторты. После введения расчетного количества TiCl_4 и затухания реакции включают обогрев и выдерживают реторту еще около часа при 900°C , чтобы завершить восстановление.

На рис. 115 показана схема установки и автоматизации управления пе-

ределом. Давление в реторте после заполнения аргоном около 101325 Па, а с развитием реакции оно повышается до 121590 Па. Жидкий хлорид магния периодически выпускают через нижний патрубок.

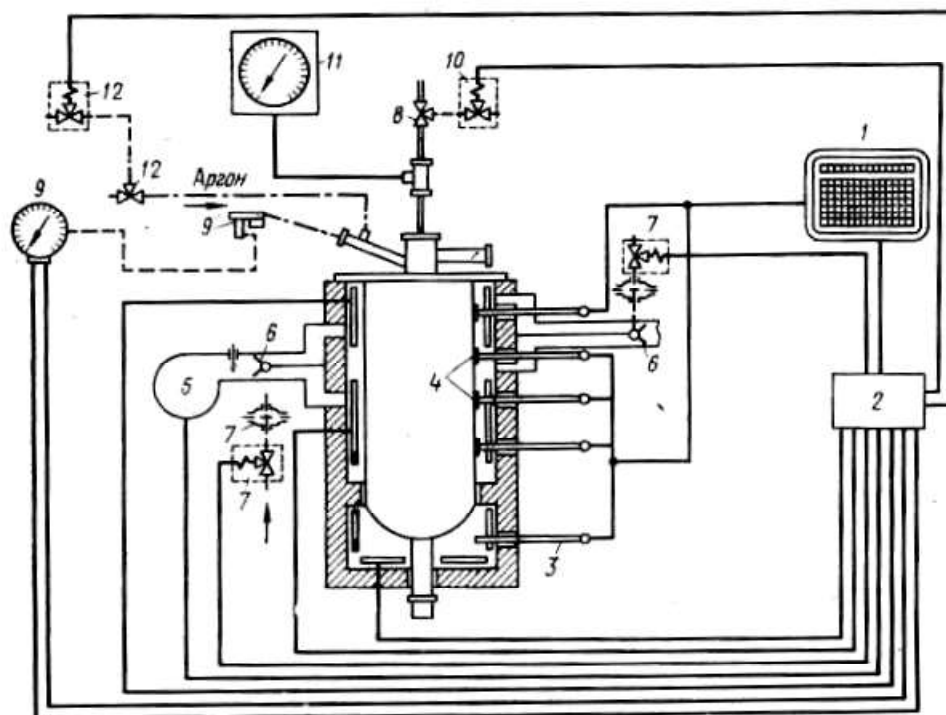


Рис. 115. Схема автоматизации реторты для магнетермического восстановления титана: 1 – регулирующий потенциометр; 2 – релейный блок управления; 3 – датчик температуры низа реторты; 4 – датчики температуры стенок; 5 – вентилятор наружной обдувки стенок воздухом; 6 – поворотные заслонки; 7 – механизм действия заслонок; 8 – клапан программированной подачи тетрахлорида титана; 9 – измеритель давления в реторте; 10 – датчик аварийного давления, прекращающий подачу $TiCl_4$; 11 – контроль и суммирование расхода тетрахлорида; 12 – система регулирования давления подачи аргона

Промышленные реторты (реакторы) имеют диаметр до 2000 мм при высоте 3000 мм. За один цикл получают 2000 кг титановой губки. По окончании восстановления реторту вынимают из печи краном для охлаждения водой и воздухом до 40 °С. Содержимое состоит из 60 % титана, 30 % магния и 10 % хлорида магния. Разделение этих веществ основано на различном давлении паров при 900 °С в вакууме: у титана оно ничтожно мало; у хлорида магния – около 1,07 кПа, а у металлического магния – около 10,7 кПа. Крышку реторты снимают и укрепляют

вместо нее охлаждаемый водой конденсатор. Реторту снова устанавливают в печь и уплотняют так, чтобы вакуум можно было создать внутри и вне нее (рис. 116). Это необходимо для предупреждения деформации стальных стенок под давлением атмосферы. Дистилляцию проводят при 950–1000 °С в течение 25 ч. Конденсат плавят, получая обратный магний и $MgCl_2$, последний используют для электролиза магния. На некоторых заводах для разделения продуктов реакции применяют особые реторты, в которые продукты восстановления перегружают в сухом помещении, где влага воздуха не может вызвать частичный гидролиз $MgCl_2$ с образованием труднолетучего оксихлорида. Емкость реторт используется здесь полнее, но работать в сухих помещениях трудно. Испытаны также обратные реторты, которые служат конденсатором при дистилляции, а затем для восстановления без трудоемкого удаления конденсата.

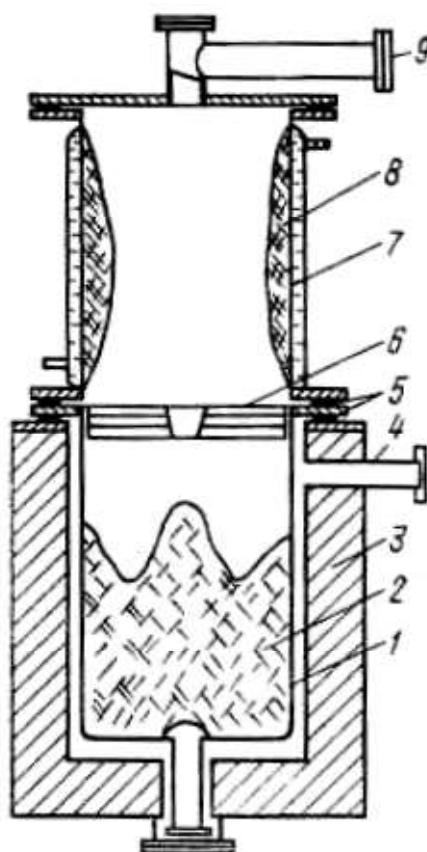


Рис. 116. Установка для отделения титановой губки от избытка магния и хлорида магния: 1 – реторта; 2 – продукты реакции; 3 – электропечь; 4 – насос для откачки воздуха из печи; 5 – уплотняющие прокладки; 6 – экран

ны; 7 – конденсатор; 8 – кристаллы магния; 9 – патрубок для откачки газов из реторты

Титановую губку извлекают из реторт пневматическими зубилами. Иногда в нижней части перед восстановлением кладут толстое ложное дно, которым выдавливают содержимое перевернутой реторты с помощью штока гидравлического пресса.

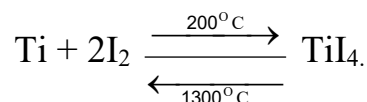
После извлечения, загрязненную оксидами, губку дробят на особых зубчатых и дисковых машинах и разделяют на фракции по крупности. Состав ее по марке ТГ-100 регламентирован следующими пределами, не более:

– элемент	Cl	Fe	H	C	Si	O;
– концентрация, % (по массе)	0,08	0,07	0,02	0,03	0,04	0,04.

Для плавки в слиток и для производства сплавов идут наиболее чистые крупные фракции 5–30 мм.

16.4.4.2. Йодидное рафинирование титановой губки

Это рафинирование с получением плотного металла проводится по реакции:



Она позволяет частично удалить примеси кислорода, азота, железа, магния и др., повысив чистоту металла более чем до 99,9 %. Губку и стружку от обработки титана загружают в кольцевое пространство между стенкой реторты и молибденовой сеткой (рис. 117).

После герметизации и откачки воздуха до остаточного давления $1,33 \cdot 10^{-2}$ – $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па, реторту помещают в термостат с температурой 100–200 °С и особым приспособлением разбивают в ней ампулу с йодом. Титановую проволоку (кern) накаливают до 1300–1400 °С электрическим током. Пары йода, заполняя все пространство реторты, реагируют с губкой и стружкой, выделяя пары TiI_4 ; на накаливаемом kernе они разлагают-

ся, образуя кристаллы чистого титана и освобождая йод. Аппарат, показанный на рис. 117, дает в сутки около 10 кг чистого титана.

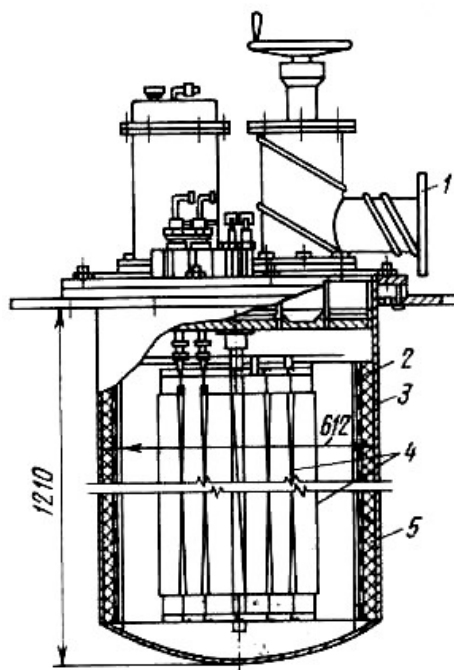


Рис. 117. Аппарат для йодидного рафинирования титана: 1 – фланец для присоединения к вакуумной системе; 2 – молибденовая сетка; 3 – стенка реактора; 4 – керн; 5 – титановая губка

Технико-экономические показатели магниетермического производства титана пока невысоки и металл дорог. Извлечение по переделам можно характеризовать следующими цифрами, %:

- выплавка шлаков.....98;
- шихтовка и брикетирование.....98;
- хлорирование.....93;
- очистка технического хлорида.....95;
- получение товарной губки.....90.

Итоговая величина прямого извлечения из концентрата в губку 84 %. Главные виды оборотов – брак губки, отходы хлорирования и очистки $TiCl_4$. Безвозвратные потери при брикетировании, хлорировании, очистке и других переделах суммарно около 5 %. Себестоимость губки складывается из следующих затрат, %:

- на сырье и основные материалы.....35;
- энергия.....10;
- амортизация оборудования.....10;

- затраты с начислениями.....10;
- прочие цеховые, заводские и другие расходы.....35.

Переработка отходов – брака губки и вторичного сырья возможна электролизом, который пока не имеет большого распространения. Электролитом служит расплав KCl и NaCl, в котором растворены низшие хлориды титана со средней степенью окисления 2,3, а концентрация титана ~ 5%.

Герметичные электролизеры работают в среде аргона. Мелкие отходы, помещенные в стальную корзину, служат анодом. Катодный осадок состоит из скрепленных между собой гексагональных или игольчатых кристаллов длиной до 20 мм. Его срезают со стальной основы, дробят в щековых дробилках до 5 мм и выщелачивают в барабанных мельницах со стержнями из титана. Катодный осадок имеет чистоту стандартной губки, выход его по току 90 %, расход энергии на электролиз 4500 кВт·ч/т, а общий 10000 кВт·ч/т.

Восстановление TiCl₄ натрием применяют при дефиците магния



Натрий труднее хранить и перевозить, на воздухе он быстро окисляется и огнеопасен. Наряду с этим, благодаря низкой температуре плавления (97,7 °С), его легко подавать по трубам и точно дозировать. Продукт реакции – NaCl не гидролизует при выщелачивании из титановой губки водой, чего нельзя сказать о MgCl₂. Вместе с тем из-за более высокого теплового эффекта установки для восстановления натрием крупнее и сложнее из-за устройств для отвода тепла, выделение которого по реакции весьма велико.

16.4.4.3. Плавка титановой губки

Для получения слитков губку плавят в дуговой электропечи особого устройства, приспособленной для работы в вакууме, предупреждающем загрязнение титана газами воздуха.

Материал тигля также может загрязнить титан, поэтому плавку ведут в медной изложнице, стенки которой охлаждаются водой. Затвердевая около холодных стенок, титан не сплавляется с медью.

Дно изложницы или слиток титана в ней служит одним полюсом дуги постоянного тока, другой электрод из графита или титана опускают в изложницу сверху. Титановый электрод сам плавится и поэтому назы-

вается расходуемым. После зажигания длину дуги регулируют с помощью селеноида, окружающего плавильное пространство.

Плавка губки с графитовым электродом дает слиток титана, несколько загрязненный карбидом. Этот металл служит для изготовления расходуемых электродов. Иногда расходуемый электрод прессуют из губки, тогда первая плавка с графитовым электродом становится ненужной. Для прессования больших расходуемых электродов необходимы прессы мощностью около 3500 т.

Универсальная дуговая печь (УВД) с графитовым и расходуемым электродами для плавки титана показана на рис. 118. Она имеет устройство для вертикального перемещения электрода и опускания дна медной изложницы, чтобы получать длинные цилиндрические слитки титана.

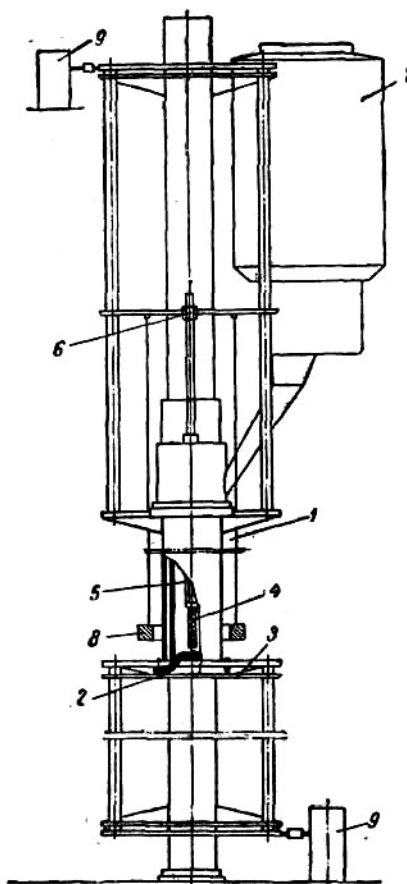


Рис.118. Универсальная дуговая печь для плавки титана (УВД): 1 – медная охлаждаемая водой изложница; 2 – поддон изложницы; 3 – механизм для опускания поддона; 4 – графитовый электрод; 5 – держатель электрода; 6 – механизм для перемещения электрода; 7 – бункер для губки; 8 – соленоид; 9 – редуктор электромотора

Перед началом плавки откачивают воздух из плавильного пространства печи до остаточного давления 6,66 Па. Опуская графитовый электрод, зажигают дугу и растягивают ее полем соленоида до 150–200 мм. Губку вместе с отходами титана (обрезками, стружкой) постепенно подают в плавильное пространство из бункера. Медленно опуская дно изложницы, получают слиток титана нужной длины. Этот слиток приваривают к держателю электрода вместо графитового и повторяют плавку. При второй плавке – с расходующим электродом – длина дуги около 35 мм, напряжение 30 В, сила тока до 5400 А.

Для получения сплавов титана с алюминием, марганцем, ванадием, хромом и другими металлами легирующие добавки примешивают к губке, поступающей на первую плавку. При второй плавке они окончательно и достаточно равномерно распределяются в объеме слитка.

17. МЕТАЛЛУРГИЯ ВОЛЬФРАМА

17.1. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМА

Вольфрам в периодической системе находится в одной группе с кислородом и серой, но в другой, побочной подгруппе. Максимальная положительная валентность вольфрама – шесть, и она наиболее устойчива. Наряду с этим во внешнем слое атома у него два электрона, которые обуславливают низшую валентность – два. Вольфрам менее металличесен, чем молибден и хром. Природный вольфрам с атомной массой 183,86 состоит из пяти изотопов: W^{180} , W^{182} , W^{183} , W^{184} , W^{186} .

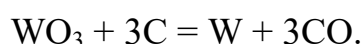
В элементарном состоянии вольфрам впервые выделили в 1783 г, а промышленное применение его началось только в XX в., когда было обнаружено влияние добавок вольфрама на свойства сталей и изобретена лампочка накаливания.

Вследствие весьма высокой температуры кипения вольфрам практически нелетуч, чем и объясняется пригодность его для изготовления нитей накала. Обратимого электрохимического потенциала в водных растворах вольфрам не имеет из-за нестойкости иона низшей валентности, разлагающего воду. Металл при обычной температуре стоек в атмосфере кислороде, а нагретые выше 500 °С сгорают в триоксиде WO_3 , желто-зеленого цвета. В тонком порошкообразном состоянии он пирофорен – способен самовозгораться. Азотная кислота пассивирует вольфрам, а в смеси с плавиковой энергично его растворяет благодаря комплексообраз-

разованию. Серная, соляная кислоты и растворы щелочей на металл не действуют.

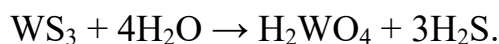
Наиболее устойчивый высший оксид WO_3 , называемый вольфрамовым ангидридом, имеет кислотные свойства. С водой он дает трудно-растворимую вольфрамовую кислоту H_2WO_4 – желтое мелкокристаллическое вещество, легко растворимое в щелочах и аммиаке с образованием солей – вольфраматов, например, Na_2WO_4 , $(NH_4)_2WO_4$ и др. Вольфраматы щелочноземельных, тяжелых металлов и железа, в частности $CaWO_4$, $FeWO_4$ и др., в воде нерастворимы.

Вольфрамовый ангидрид можно восстановить до металла углеродом при $750\text{ }^\circ\text{C}$ по реакции:



Металл получается в виде серого порошка, загрязненного примесью карбидов WC и W_2C . Водородом вольфрам восстанавливается также легко, но без побочного образования других соединений.

Сульфиды WS_2 и WS_3 известны, и их можно синтезировать; однако сродство к сере у вольфрама меньше, чем к кислороду, поэтому его сульфиды нестойки на воздухе, а в воде медленно гидролизуются, например:



Галогениды типов $WC1_2$, $WC1_4$, $WC1_5$, WF_4 , WF_5 получают в виде газов прямым хлорированием или фторированием металла при высоких температурах. Эти соединения преимущественно ковалентного типа в конденсированном состоянии растворимы в CS_2 , CCl_4 , спирте, эфире, а водой гидролизуются.

Вольфрам при нагревании с соответствующими элементами дает твердые огнеупорные бориды, нитриды, карбиды и силициды. Для реакции необходимы тонкое измельчение, иногда – брикетирование и высокие температуры.

17.2. РУДЫ И ИХ ОБОГАЩЕНИЕ

Промышленное значение имеют два минерала: вольфрамит— изоморфная смесь вольфраматов железа и марганца ($xFeWO_4 \cdot yMnWO_4$) и шеелит – вольфрамат кальция $CaWO_4$.

Вольфрамовые руды содержат до (1– 1,5 %), чаще (0,3–0,5 %) WO_3 ; они образуют жилы в кварцитах или залегают на границе контакта гранитных пород и известняков. При выветривании коренных руд получают россыпи.

Вольфраму сопутствует в рудах олово в виде касситерита, а также минералы молибдена, висмута, мышьяка и меди. Главная масса пустой породы состоит из кварца.

Вольфрамитовые руды обогащают гравитационным и магнитным способами, а шеелитовые – флотацией.

17.2.1. ГРАВИТАЦИОННОЕ ОБОГАЩЕНИЕ

Гравитационное обогащение основано на различии скоростей оседания из пульпы твердых частиц минералов, имеющих различные плотности. Например, плотность вольфрамита колеблется в пределах 7,1–7,9 кг/м³, а кварца 2,6 кг/м³. Понятно, что при равных или близких размерах частицы первого быстрее оседают в воде, чем второго.

На частицу, падающую в вязкой среде, в частности в воде, действуют силы веса и трения. В начале падения она движется ускоренно, однако с увеличением скорости увеличивается и сила трения, поэтому через некоторое время частица приобретает постоянную скорость, называемую критической.

Отсадка – послонное расположение на дне сосуда частиц выпавших из пульпы нескольких минералов, соответствующее плотностям. Распределение по слоям будет наиболее четким, если все частицы пульпы имеют одинаковые размеры, например, в результате предварительного грохочения или классификации. Однако последнее не обязательно при малой высоте падения, когда скорость частиц не достигает критической, а зависит преимущественно от плотности. Для ограничения высоты падения и устранения захватывания одних частиц другими отсадку проводят в пульсирующем потоке жидкости, который может иметь переменное направление – вверх и вниз или постоянное только вверх.

Отсадочная машина – сосуд с жидкостью, ниже зеркала, которой установлено металлическое решето. Пульсация осуществляется в результате движения жидкости либо качания решета. Наиболее употребительны машины, работающие по принципу пульсации жидкости; они подразделяются на поршневые и пульсаторы.

Поршневая отсадочная машина (рис. 119) имеет камеры, каждая из которых разделена не доходящей до дна перегородкой на два отделения – поршневое и отсадочное. В первом находится поршень 1, приводимый в движение от эксцентрика 2, а во втором – неподвижное решето. Машина имеет несколько последовательно установленных камер, решето в каждой из них опущено по сравнению с предыдущим примерно на 100 мм.

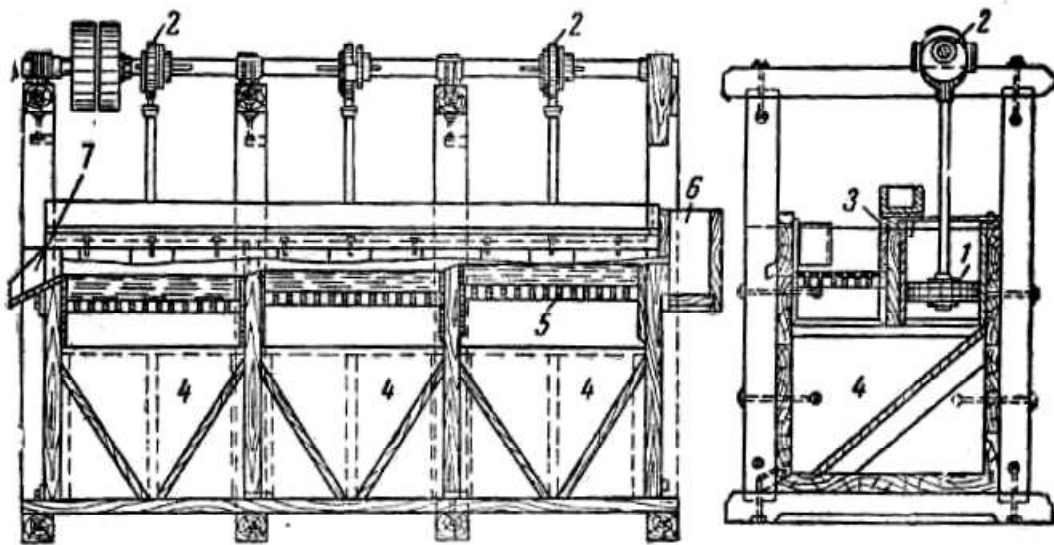


Рис. 119. Поршневая отсадочная машина: 1 – поршень; 2 – эксцентрик; 3 – перегородка; 4 – камера; 5 – решето; 6 – ящик; 7 – желоб

На каждом решете лежит постель из измельченного магнетита или мелких металлических шариков. Материал постели должен иметь плотность, промежуточную между плотностями разделяемых минералов. Отсадку крупных классов (8–10 мм) можно проводить без постели.

Пульпа руды подается в первую камеру и, пройдя последовательно все остальные, сливается в желоб 7. Действием поршней, совершающих 100–300 ходов в минуту с амплитудой 5–80 мм, в порах постели создается пульсирующий поток воды. При этом быстро оседающие тяжелые зерна минералов собираются в нижних частях камеры 4 и отсюда периодически выгружаются; более легкие зерна минералов уносятся горизонтальным потоком пульпы. Производительность машин этого типа 10–40 т руды в сутки на 1 м² площади решета.

Пульсирующая отсадочная машина показана на рис. 120. Отличительная деталь ее – пульсатор, схема устройства которого приведена на этом же рисунке (справа). Вода входит в пульсатор по трубе 3 и попадает под резиновую диафрагму 4. Преодолевая сопротивление пружины 5, она отжимает клапан 6 и проникает в машину; затем вследствие мгновенного падения давления клапан перекрывается. Таким образом, создается постоянно направленный пульсирующий поток воды, в котором и происходит отсадка; частота пульсации достигает 600 импульсов в минуту.

К достоинствам пульсирующих машин следует отнести высокое качество отсадки при малых затратах энергии, а также отсутствие механического привода.

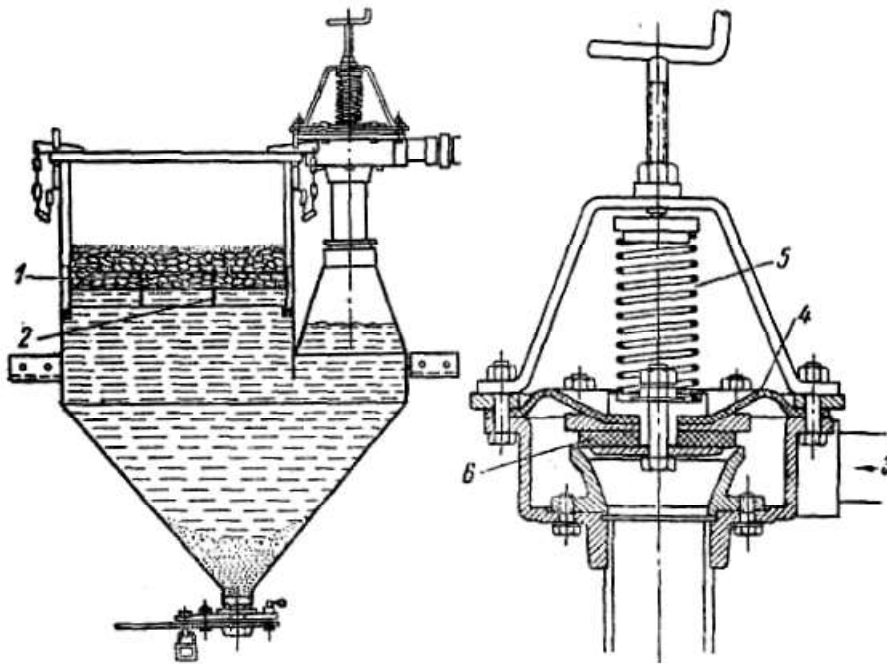


Рис. 120. Пульсирующая отсадочная машина: 1 – постель; 2 – сито; 3 – труба для подачи воды; 4 – диафрагма; 5 – пружина; 6 – клапан

Высокочастотные отсадочные машины работают при числе вибраций 1500–2000, а иногда и 3000–4000 в минуту. Комбинированные высокочастотные машины сочетают действие поршня с вибрацией сита; они дают хорошие результаты при обогащении шламовых (тонких) фракций руд.

Гравитационное обогащение проводится также на концентрационных столах, описанных выше (рис. 93).

17.2.2. ФЛОТОГРАВИТАЦИЯ

Часто разницы плотностей минералов недостаточно для четкого разделения их на столах, особенно при крупностях менее 2 мм. По этой причине пирит и другие тяжелые сульфиды иногда плохо отделяются от вольфрамита и шеелита. Добавки в пульпу собирателей, например, ксантогенатов и масел, вызывают флотацию сульфидов, в результате которой они всплывают в потоке пульпы на столе и уносятся сливом.

Схемы обогащения вольфрамовых руд весьма разнообразны и сложны; в них гравитационное обогащение сочетается с магнитной сепара-

цией, флотогравитацией и флотацией.

Шеелит хорошо флотируется с применением в качестве собирателя олеиновой кислоты; минералы кальция – кальцит и флюорит CaF_2 – при этом депрессируют раствором жидкого стекла – Na_2SiO_3 .

Комбинируя разные способы обогащения, получают из руд концентраты, содержащие до 65–72 % WO_3 при извлечении, достигающем 82–85 %.

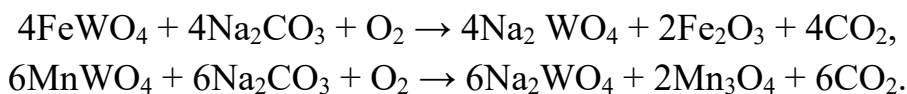
Ниже приводятся обычные составы вольфрамовых концентратов: 40–70 % WO_3 ; 0,008–18,0 % MnO ; 5–10 % SiO_2 ; 0,008–0,25 % Mo ; 0,5–4 % S ; 0,03–1,5 % Sn ; 0,01–0,05 % As ; 0,01–0,11 % P ; 0,1–0,22 % Cu .

Для дополнительного удаления примесей концентраты иногда обжигают или обрабатывают кислотами. Обжигом удаляют серу и мышьяк, кислотной обработкой – железо и другие примеси. Кислотную обработку применяют также для снятия поверхностных пленок оксидов железа с немагнитных минералов перед магнитным обогащением.

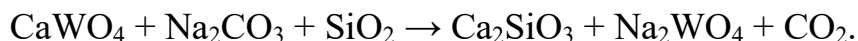
17.3. СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ ВОЛЬФРАМОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Способы переработки вольфрамитовых и шеелитовых концентратов различны, однако в том и другом случае первой стадией их является вскрытие, т. е. превращение минералов вольфрама в легкорастворимые химические соединения.

Вольфрамитовые концентраты вскрывают спеканием или сплавлением с содой; при этом протекают следующие реакции:



Шеелит тоже разлагают содой, но в шихту добавляют кварцевый песок, связывающий известь в труднорастворимый силикат кальция:

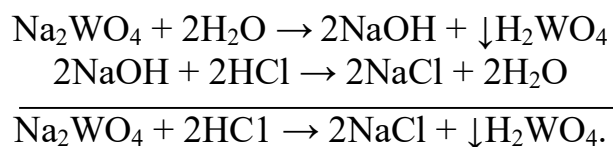


Спек или сплав выщелачивают водой и отфильтровывают нерастворимый остаток пустой породы.

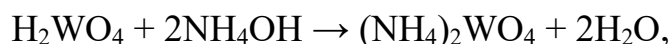
Растворы Na_2WO_4 очищают от примесей кремневой кислоты, при-

сутствующей здесь в виде Na_2SiO_3 , а также от мышьяка, фосфора и молибдена.

Затем осаждают вольфрамовую кислоту. При подкислении соляной кислотой H_2WO_4 выпадает в результате гидролиза вольфрамата натрия:



Осадок технической вольфрамовой кислоты требуется дополнительно очищать, растворяя его в водном аммиаке и повторно осаждая. В аммиаке H_2WO_4 растворяется с образованием вольфрамата аммония:



а осаждается затем соляной кислотой так же, как из раствора Na_2WO_4 .

Более полная очистка достигается выделением из раствора крупных кристаллов паравольфрамата аммония. Образование паравольфрамата является результатом частичного гидролиза $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ при осторожном добавлении в раствор кислоты или удаления части аммиака выпариванием. Растворимость паравольфрама аммония в воде при 70°C равна 79,4 г/л, а при 17°C только 0,64 г/л. Наиболее крупные кристаллы его удается получать при медленном охлаждении растворов. Остатки вольфрамата выделяют из маточников в виде CaWO_4 и возвращают в предыдущие переделы.

Когда растворы от выщелачивания спеков (сплавов) сильно загрязнены примесями, осаждение H_2WO_4 ведут с промежуточным выделением вольфрамата кальция, который осаждается при добавлении к раствору вольфрамата натрия, хлористого кальция или известкового молока. Реакцию проводят в кипящем растворе, содержащем 0,3–0,6 % свободной щелочи, при перемешивании механической мешалкой. Осадок после многократной декантации горячей водой получается в виде пасты, которую разлагают горячей соляной кислотой при перемешивании и нагревании острым паром.

Разные варианты схем переработки концентратов показаны на рис. 121.

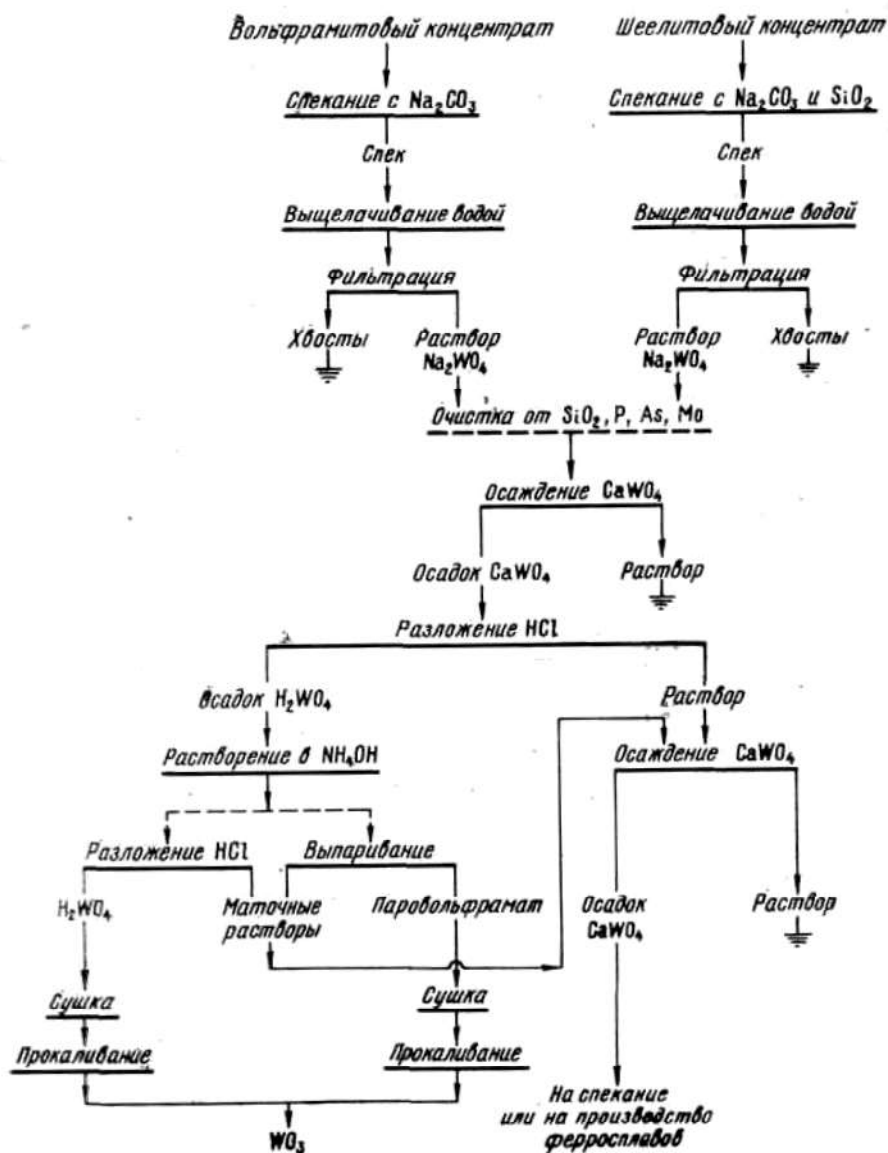
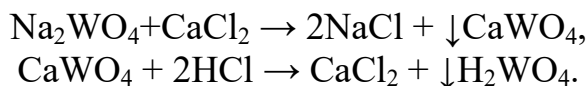
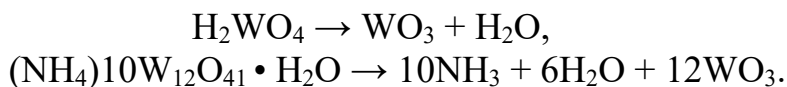


Рис. 121. Схема переработки вольфрамовых концентратов

Все это можно описать двумя последовательно проводимыми реакциями:



Для некоторых потребителей вольфрамовая кислота или паравольфрамат аммония – конечный продукт. В других случаях эти вещества прокачивают в муфельных электрических печах при 500–800 °С и получают вольфрамовый ангидрид:



Вольфрамовый ангидрид может быть либо конечным продуктом, либо использоваться для получения порошка вольфрама.

Если порошок вольфрама требуется для легирования сталей и присутствие в нем карбидов допустимо, восстановление проводят углеродом. Для целей производства ковкого пластичного вольфрама, проволоки или листа WO_3 можно восстанавливать только водородом.

17.4 ПРОИЗВОДСТВО ВОЛЬФРАМОВОГО АНГИДРИДА

17.4.1 СПЕКАНИЕ И ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ

Спекание проводят при 800–850 °С, а сплавление – при 900–1000° С. При сплавлении доступ кислорода воздуха в шихту затруднен, поэтому в качестве дополнительного окислителя здесь применяют селитру.

Спекание или сплавление концентратов с содой при небольших масштабах производства проводят в отражательных печах, отапливаемых мазутом или газом. Шихту составляют из концентрата, и соды (взятой с 10–15 %-ным избытком против стехиометрического), а, в случае необходимости, добавляют небольшое количество селитры. Сплав выпускают из печи в жидком виде, спек обычно выгружают вручную.

При переработке больших количеств сырья применяют непрерывный способ спекания в трубчатых вращающихся печах.

Трубчатые печи, похожие по устройству на применяемые для спекания бокситов или кальцинации глинозема, имеют длину до 20 м и диаметр около 2 м; производительность их достигает 25 т шихты в сутки.

После измельчения спек или сплав выщелачивают водой в чанах с механическими мешалками. Температура при выщелачивании 70–90° С. Выщелачиванием измельченного спека или сплава в две-три стадии по принципу противотока можно получить растворы Na_2WO_4 , содержащие 200–270 г/л WO_3 .

Нерастворимый остаток отделяют фильтрованием или непрерывной противоточной декантацией в системе отстойников. Для пульп с высоким ж : т выгодно применять фильтр-прессы, описанные в металлургии цинка, а для густых пульп – вакуум-фильтры. Хвосты промывают до содержания в них не более 0,02–0,03 % водорастворимого вольфрама. При высоком содержании общего вольфрама хвосты подвергают повторному вскрытию.

На крупных предприятиях, применяющих непрерывное спекание, измельчение и выщелачивание спека, которое проводят в обогреваемых паром барабанных выщелачивателях, сходных по устройству со стержневы-

ми мельницами. Общая схема спекания и выщелачивания (рис. 122).

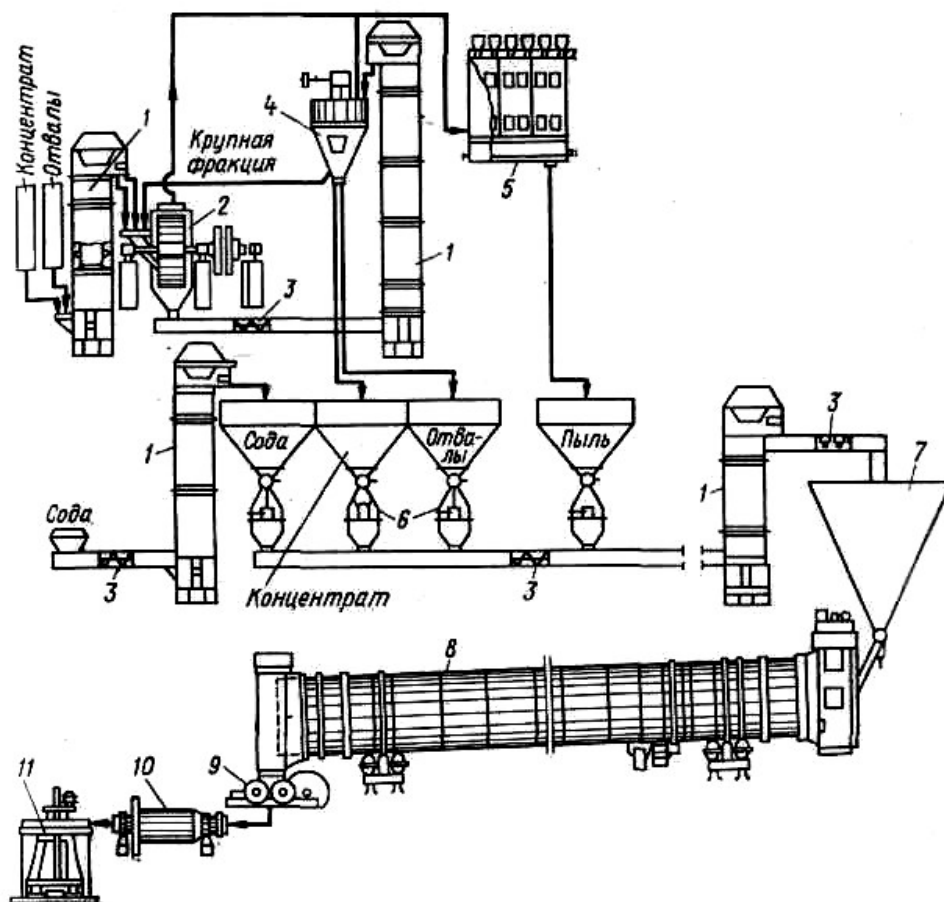


Рис. 122. Схема цепи аппаратов для спекания и выщелачивания вольфрам-овых концентратов: 1 – элеватор; 2 – шаровая мельница; 3 – шнек; 4 – воздушный сепаратор; 5 – электрофильтр; 6 – дозаторы; 7 – бункер; 8 – печь; 9 – валковая дробилка; 10 – барабанный выщелачиватель; 11 – мешалка

Для бедных и низкосортных шеелитовых концентратов разработан способ непосредственного выщелачивания раствором соды в автоклавах. Для этого требуется температура 180–200 °С, достигаемая при абсолютном давлении около 1,5 МПа (15 ат). Применяя 4-кратный избыток соды против теоретического, удастся перевести в раствор до 98 % вольфрама.

Применяемые для этого автоклавы горизонтального типа работают периодическим способом. После выщелачивания пульпу направляют в сепаратор пара. Выделяющийся там вторичный пар используют для подогрева пульпы. Схема автоклавной установки показана на рис. 123.

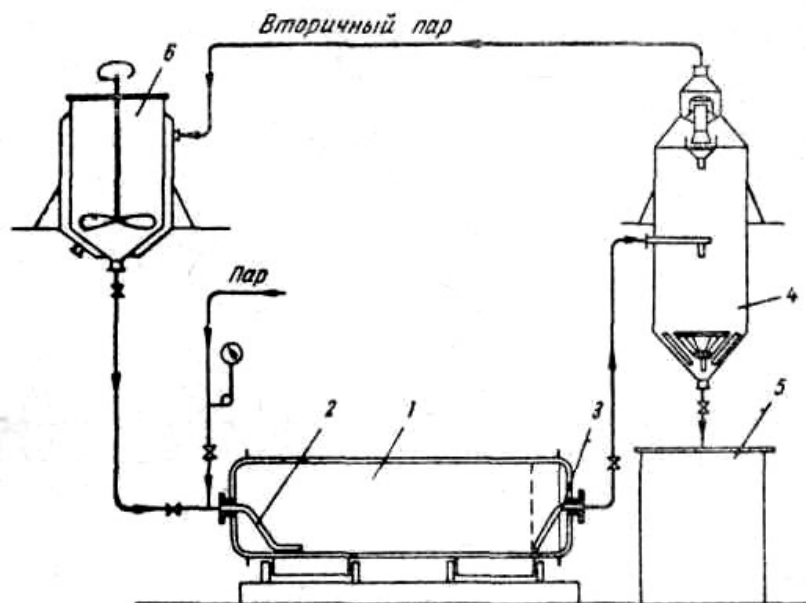
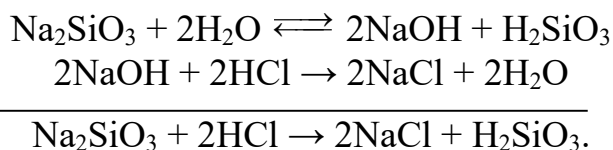


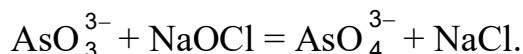
Рис. 123. Схема автоклавной установки для переработки шеелитовых концентратов: 1 – горизонтальный автоклав; 2 – труба для подачи пульпы и пара; 3 – разгрузочная труба; 4 – сепаратор пара; 5 – чан для выщелоченной пульпы; 6 – мешалка для подготовки исходной пульпы

17.4.2 ОЧИСТКА РАСТВОРОВ

Примесь кремневой кислоты, присутствующую в растворах в виде силиката натрия, удаляют осторожным подкислением растворов соляной кислотой или добавками NH_4Cl до $\text{pH} = 8-9$. Силикат натрия гидролизуются, выделяя коллоидную кремнекислоту, которая при нагревании и перемешивании коагулирует и выпадает в осадок:



Очистка от мышьяка и фосфора основана на образовании труднорастворимых магниевых солей мышьяковой и фосфорной кислот. Перед осаждением арсенит окисляют в арсенат гипохлоритом натрия:



Затем в раствор добавляют хлористый магний и после 4-часового кипячения отфильтровывают осадок, состоящий из $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$.

Более полная очистка достигается при одновременном введении в раствор аммиака или аммонийной соли; в этом случае после долгого

стояния в осадок выпадают еще менее растворимые двойные соли магния и аммония: $MgNH_4PO_4$ и $MgNH_4AsO_4$.

Очистка от молибдена основана на том, что при добавлении в раствор сернистого натрия молибден прежде вольфрама связывается в растворимую тиосолеь Na_2MoS_4 . Затем раствор подкисляют соляной кислотой, в результате чего молибден выпадает в осадок в виде MoS_3 .

Потери вольфрама предупреждаются точной дозировкой сульфида натрия.

17.4.3. ОСАЖДЕНИЕ ВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТЫ

При подкислении растворов вольфрамата натрия выпадает желтый осадок вольфрамовой кислоты.

Хорошо фильтруемый осадок получается, если вливать раствор вольфрамата натрия в кипящую соляную кислоту, содержащую небольшое количество азотной кислоты или селитры. Азотная кислота предупреждает частичное восстановление вольфрама до пентавалентного, образующего в этих условиях растворимые соединения синего цвета.

Осаждение проводят в гуммированных или выложенных кислотоупорной плиткой механических мешалках. Осадок промывают 6–8 раз декантацией. Добавление к промывной воде соляной кислоты или хлористого аммония ускоряет отстаивание, предупреждая образование коллоидной вольфрамовой кислоты.

Осадок 6–8 раз тщательно промывают горячей дистиллированной водой, содержащей около 1 % HCl или NH_4Cl , отфильтровывают и отжимают на центрифуге.

По другому способу раствор вольфрамата натрия нейтрализуют соляной кислотой до содержания в нем 0,3–0,7 % щелочи, а затем обрабатывают при кипении концентрированным раствором $CaCl_2$. Выпадающий при этом осадок $CaWO_4$ – «искусственный шеелит» содержит примеси $CaSO_4$ и другие нерастворимые соли кальция: Ca_2SiO_4 , $Ca_3(PO_4)_2$. Значительная часть выпавшего $CaSO_4$ растворяется при промывке осадка горячей водой. Промытый осадок в виде пасты обрабатывают горячей концентрированной соляной кислотой с примесью HNO_3 . Искусственный шеелит этим превращается в вольфрамтовую кислоту, а примеси других солей кальция растворяются.

Осаждение $CaWO_4$ проводят в железных чанах с мешалками, а последующее его разложение в таких же чанах, защищенных слоем резины или керамической плитки.

17.4.4. ОЧИСТКА ТЕХНИЧЕСКОЙ ВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТЫ

Техническая вольфрамовая кислота содержит 0,3–0,4 % примесей, преимущественно SiO_2 , натрия и кальция.

Технический продукт смешивают с водой и в виде пульпы с отношением ж : т $\approx 1,5$, подогретой до 85 °С, при перемешивании вливают в раствор аммиака. После отстаивания раствор $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$, содержащий около 300 г/л WO_3 , сливают, а осадок промывают декантацией (декантатор – отстойник, сгуститель).

Для нового выделения чистой H_2WO_4 горячий раствор вольфрама аммония вливают при перемешивании в кипящую соляную кислоту. Чтобы постигнуть лучшей очистки, растворение и осаждение иногда повторяют.

Выделением из растворов $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ паравольфрамата аммония получается более чистый продукт. По этому способу горячий аммиачный раствор выпаривают в аппаратах из нержавеющей стали и подвергают кристаллизации. В результате частичной потери аммиака с парами воды образуется паравольфрамат, который затем выделяется в виде крупных кристаллов.

Получение того же продукта возможно и путем медленной частичной нейтрализации раствора $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ соляной кислотой до нейтральной реакции и последующей кристаллизации в течение 7–12 ч. Повторной кристаллизацией из маточного раствора выделяют дополнительное количество кристаллов, а затем остаток вольфрама осаждают в виде CaWO_4 и направляют в оборот.

17.4.5. ПОЛУЧЕНИЕ ТРИОКСИДА ВОЛЬФРАМА

Паравольфрамат аммония разлагается при 250 °С, а вольфрамовая кислота – при 750–850 °С. Для прокаливания этих продуктов применяют небольшие трубчатые вращающиеся печи с трубой из нержавеющей стали, обогреваемые электричеством. Отходящие газы, содержащие в основном водяной пар, пропускают через рукавный фильтр.

Крупность частиц получаемого вольфрамового ангидрида зависит от температуры, она имеет большое значение при дальнейшем производстве вольфрамового порошка. Крупность частиц WO_3 контролируют по величине насыпной массы или по адсорбции паров метанола в особом контрольном ап-

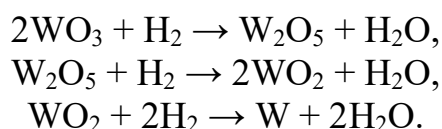
парате.

17.5. ПРОИЗВОДСТВО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ВОЛЬФРАМА

Металлический вольфрам выпускают в виде порошка и компактного металла. Порошкообразный вольфрам получают восстановлением вольфрамового ангидрида водородом или углеродом.

17.5.1. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ВОДОРОДОМ

В ходе восстановления можно различить три стадии:



Каждая последующая стадия требует более высокой температуры и большего содержания водорода в газовой смеси, чем предыдущая.

На производстве вольфрамовый ангидрид восстанавливают в трубчатых печах (рис. 124). Стальная труба такой печи обогревается электрическим током или газом на участке длиной около 2 м, диаметр трубы 50–100 мм. Вольфрамовый ангидрид помещают в никелевые лодочки, постепенно продвигаемые навстречу току водорода. Лодочка последовательно попадает в зоны все более высоких температур и более сухого водорода, а затем постепенно охлаждается. Для окончательного ее охлаждения служит холодильник перед разгрузочным концом трубы. В самой горячей зоне печи температура достигает 860 °С.

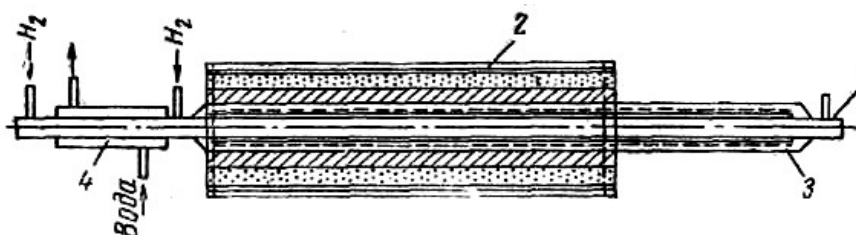


Рис. 124. Трубчатая печь для восстановления вольфрамового ангидрида водородом: 1 – труба; 2 – корпус печи; 3 – нихромовая обмотка; 4 – холодильник

Необходимый для восстановления чистый водород получают электролизом воды в электролизерах с железными или никелевыми электродами, электролитом служит раствор едкой щелочи.

Перед подачей в печь водород очищают от кислорода, пропуская его через накалившую медную сетку, платинированный асбест или титановую губку. Затем водород высушивают, поглощая из него влагу натронной известью, хлористым кальцием или силикагелем; остатки влаги улавливают-

ся фосфорным ангидридом. Водород, прошедший через печь, вновь используют для восстановления после удаления из него паров воды.

Производительность печей зависит от емкости лодочек и скорости их движения. Чем быстрее продвижение лодочек, тем крупнее порошки.

Восстановление проводят в два приема: сначала при $720\text{ }^{\circ}\text{C}$ до WO_2 , затем двуоксид смешивают с новой порцией вольфрамового ангидрида и повторяют обработку при $860\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Более производительны многотрубные печи, например одиннадцатитрубные. Все трубы располагают параллельно в одной камере, обогреваемой нихромовыми спиральными нагревателями.

На крупных заводах для восстановления вольфрамового ангидрида применяют также вращающиеся печи с трубой из нержавеющей стали длиной до 4 м и диаметром около 400 мм (рис. 125).

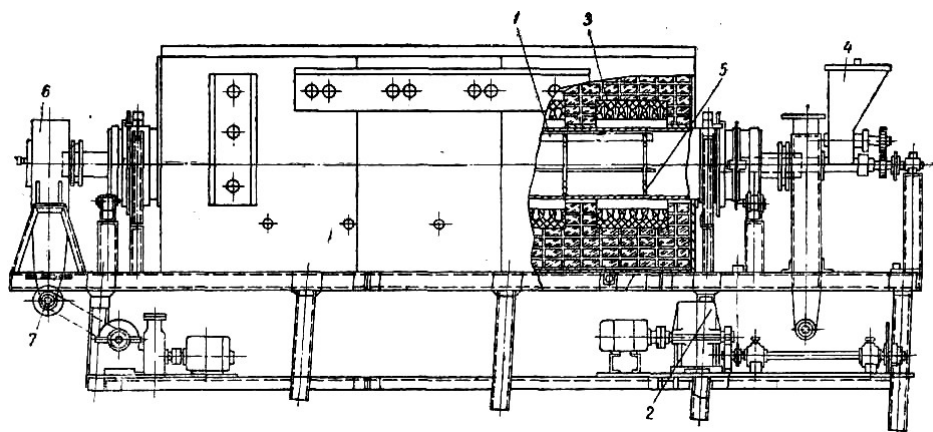


Рис. 125. Вращающаяся трубчатая печь для непрерывного восстановления вольфрамового ангидрида водородом: 1 – стальная труба; 2 – привод для вращения трубы; 3 – корпус печи и электронагреватель; 4 – загрузочный бункер с питателем; 5 – стальные дырчатые диски, соединенные уголком; 6 – разгрузочное устройство и место подачи водорода; 7 – механизм для разгрузки

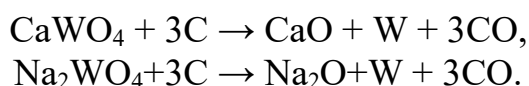
Труба обогревается извне электрическим нагревателем. Внутри трубы устанавливают дырчатые диски, соединенные между собой ребрами из стального уголка. Это устройство не позволяет тяжелому материалу слишком быстро передвигаться вдоль трубы и способствует лучшему контакту его с потоком водорода.

17.5.2. ВОССТАНОВЛЕНИЕ УГЛЕРОДОМ

Применение этого более простого и дешевого способа получения порошкообразного вольфрама возможно, если присутствие примеси карбидов не вызывает возражений потребителя. В качестве восстановителя применяют газовую сажу и другие безольные углеродистые материалы.

На производстве этот процесс проводят при 1400–1800 °С либо в электрических трубчатых печах с трубой из графита, служащей одновременно нагревателем, либо в графитовых тиглях. Таким путем можно получить мелкий порошкообразный вольфрам, пригодный для производства твердых сплавов.

Можно восстанавливать и вольфраматы, минуя таким образом стадии переработки их в вольфрамовый ангидрид, например:



Соли натрия удаляют из продуктов восстановления промывкой в воде, а оксид кальция – на концентрационных столах. Порошки, полученные этим способом, пригодны только для легирования сталей или для получения технических сплавов с другими металлами.

17.5.3. ПОЛУЧЕНИЕ КОВКОГО ВОЛЬФРАМА

Ковкий вольфрам в виде проволоки или жести получают только из вольфрамового порошка, восстановленного водородом. Содержание примесей в этом порошке не должно превышать 0,05 %. Крупность частиц порошка обычно от 0,5 до 6 мкм при средней величине 2–3 мкм.

Из порошка под давлением 196–294 МПа (2,0–3,0 т/см²) прессуют штабики – правильные прямоугольные призмы со стороной основания 10 мм; длина штабика 600 мм. При прессовании частицы порошка взаимно перемещаются, плотно укладываясь в пресс-форме.

Достижимое таким образом увеличение поверхности взаимного соприкосновения частиц обеспечивает прочность заготовки. Для уменьшения трения между порошком и стенками пресс-формы порошок перед прессованием смачивают смесью спирта и глицерина или раствором воска в бензине.

Для дальнейшего упрочнения штабики нагревают в водороде при 1150–1300 °С, так как при этом удаляется смазка, восстанавливаются пленки, разобщающие частицы порошка, и несколько укрупняются мелкие частицы вольфрама.

Штабики укладывают в никелевые лодочки на слой вольфрамового порошка или особые подкладочные пластинки из вольфрама или молибдена. Лодочки нагревают в электрических муфельных печах в токе водорода, постепенно продвигая их навстречу газу и повышающейся температуре. После этого предварительного спекания штабики еще недостаточно прочны и весьма пористы, окончательное упрочнение их достигается сваркой.

Сваркой называют процесс нагревания штабика до температуры, близ-

кой к точке плавления вольфрама – до 3000–3100 °С. Штабики зажимают между двумя охлаждаемыми водой медными контактами сварочного аппарата (рис. 126) и пропускают через них ток. Этот аппарат собран на стальной плите и изолирован от атмосферы колпаком с двойными охлаждаемыми водой стенками, пространство под колпаком заполнено водородом.

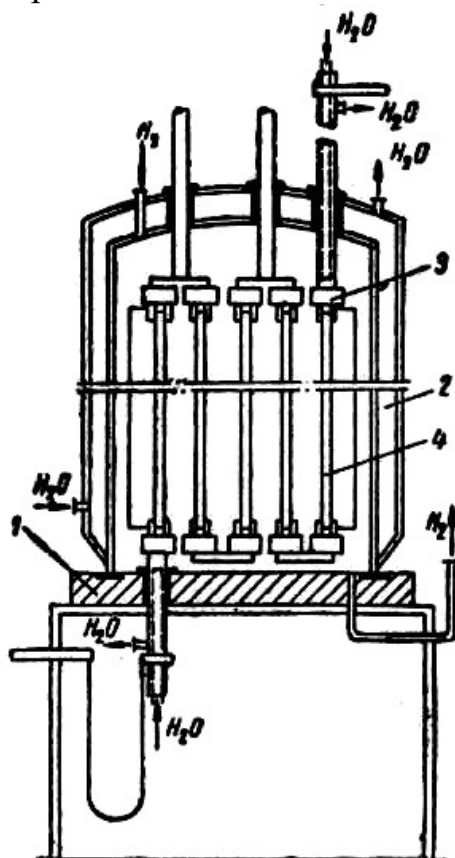


Рис. 126. Аппарат для сварки штабиков: 1 – стальная плита; 2 – охлаждаемый водой колпак; 3 – контакты, охлаждаемые водой; 4 – штабики, соединенные в последовательную цепь

Режим сварки подбирают опытным путем. Сначала определяют ток переплавки пробного штабика, вызывающий его расплавление. Далее за нагреванием штабиков следят по показаниям амперметра, постепенно повышая силу тока до достижения 80–90 % тока переплавки.

Общая продолжительность сварки – от 15 мин до 1 ч. Во время сварки при высокой ее температуре испаряются остатки примесей, плотность штабика повышается до 17–18,5 г/см³, а пористость снижается до 10–15 %.

Сваренные штабики можно ковать при 1300–1400 °С – в среде водорода они достаточно пластичны. В особых ковочных машинах из штабиков выковывают сначала прутки диаметром 2–3 мм, которые затем подвергают горячему волочению в несколько стадий и получают прово-

локу сечением до 0,01 мм.

Листовой вольфрам получают горячей прокаткой в водороде штабиков или других подобных заготовок после первичнойковки.

18. МЕТАЛЛУРГИЯ МОЛИБДЕНА

18.1. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛИБДЕНА

Молибден похож на вольфрам, как по виду, так и по химическим свойствам. Во внешнем слое атома молибдена один электрон, и в связи с этим молибден как металл активнее вольфрама; однако различие невелико. Молибден имеет максимальную положительную валентность 6.

Природный молибден с атомной массой 95,94 состоит из семи стабильных изотопов: Mo^{92} , Mo^{94} , Mo^{95} , Mo^{96} , Mo^{97} , Mo^{98} и Mo^{100} . Впервые молибден был получен в 1782 г., а нашел промышленное применение только в начале нашего века.

Температуры плавления и кипения молибдена ниже, чем вольфрама, однако и его надо признать практически нелетучим элементом.

На воздухе молибден начинает заметно окисляться при температуре около 400 °С. Выше 600 °С кислород воздуха и пары воды довольно быстро окисляют молибден до MoO_3 . С углеродом и оксидом углерода при 1100 °С он образует карбид Mo_2C , а с азотом выше 1500 °С – нитрид, вероятно Mo_2N .

С соляной и серной кислотами молибден начинает заметно реагировать только при 80–100 °С, а азотная кислота и царская водка растворяют его и при нормальной температуре однако быстро только при 100° С.

В холодных растворах щелочей молибден устойчив, а горячие медленно его разрушают.

Высший оксид – молибденовый ангидрид (MoO_3) – наиболее устойчив; он плавится при 795 °С и кипит при 1155 °С. С водой MoO_3 дает молибденовую кислоту H_2MoO_4 , известную в виде мелких кристаллов, труднорастворимых в воде, и другие труднорастворимые кислоты сложного состава – акваполикислоты. В щелочных растворах молибден присутствует в виде иона MoO_4^{2-} , которому соответствует ряд солей – молибдатов. Оксид MoO_2 менее стоек, чем MoO_3 .

Сродство молибдена к сере довольно велико, оно соизмеримо со

сродством к кислороду, поэтому в природе часто встречается дисульфид MoS_2 (молибденит), а синтетическим путем можно получить также MoS_3 .

Галогениды типов MoCl_2 , MoCl_3 , MoCl_4 , MoCl_5 , MoF_3 , MoF_4 , MoF_5 получают в виде газов прямым хлорированием или фторированием металла при высоких температурах. Эти соединения преимущественно ковалентного типа в конденсированном состоянии растворимы в CS_2 , CCl_4 , спирте, эфире, а водой гидролизуются.

Молибден при нагревании с соответствующими элементами дает твердые огнеупорные бориды, нитриды, карбиды и силициды. Для реакции необходимы тонкое измельчение, иногда – брикетирование и высокие температуры.

18.2 СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МОЛИБДЕНА

Из известных минералов молибдена главное промышленное значение имеет молибденит MoS_2 ; около 99 % молибдена получают из молибденитовых руд, в том числе медно-молибденовых.

В некоторых рудах встречаются и другие минералы молибдена: повеллит CaMoO_4 , молибдит $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и вульфенит PbMoO_4 .

Молибдену в рудах часто сопутствуют олово, вольфрам, мышьяк, медь и висмут; в медно-молибденовых рудах молибден – спутник меди.

Пустая порода молибденовых руд представлена в основном кварцем, серицитом и флюоритом. Руды залегают в виде гнезд или жил в кварцитах либо образуют вкрапленники.

Руды обычно содержат 0,1–0,2 % Mo, а медно-молибденовые – 0,03–0,05 % Mo и до 2 % Cu.

Молибденит хорошо флотируется даже при добавлении только вспенивателя – соснового масла. Практически в пульпу в качестве собирателей добавляют углеводороды: керосин или масла. Сrostки MoS_2 с кварцем разрушают стадийным измельчением при перечистках первичного концентрата.

Медно-молибденовые руды флотируют, подобно обычным медным рудам, и получают коллективные концентраты, которые потом разделяют. Перед селективной флотацией собиратель снимают с минералов меди и других сульфидов сернистым натрием, а затем после добавления углеводородов флотируют молибденит.

Из молибденовых руд извлечение молибдена в концентрат достигает

90 %, а из медно-молибденовых 50–70 %.

Обычные пределы состава молибденовых концентратов таковы: 47–50 % Мо; 0,07–0,15 % Р; 0,07 % As; 0,5–2,0 % Cu; 5–7 % SiO₂. В молибдените часто присутствует изоморфная примесь рения, содержание которого достигает лишь 0,0004–0,02 %, однако, молибденовые руды – главный вид сырья для извлечения этого рассеянного металла.

18.3. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МОЛИБДЕНА

В производстве молибдена из концентратов сначала получают чистый молибденовый ангидрид МоО₃, который затем восстанавливают до металла водородом либо углеродом. Порошок молибдена применяют для изготовления сплавов или перерабатывают в плотный ковкий металл металлокерамическим способом, подобно вольфраму.

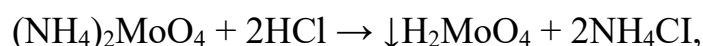
Известны две основные схемы производства молибденового ангидрида. Одна из них основана на легкой летучести МоО₃ и непосредственной возгонке молибденового ангидрида из обожженного концентрата.

По этому способу молибденовый ангидрид возгоняют из обожженного концентрата при 900 – 1100 °С, быстрому его испарению способствует удаление паров током воздуха. Возгон улавливают пылеуловителями.

Выход трехоксида молибдена из концентратов, содержащих значительные количества примесей кальция, железа и меди, оказывается пониженным из-за образования оксидами этих металлов прочных молибдатов еще во время обжига. Молибдат свинца летуч; при наличии свинца в концентрате он загрязняет возгон.

Способ возгонки более прост, чем аммиачный, но выгоден только для очень богатых и чистых концентратов.

Другая схема предусматривает выщелачивание МоО₃ из обожженного концентрата аммиачной водой с получением растворов (NH₄)₂МоО₄. После очистки от примесей из этих растворов осаждают молибденовую кислоту по реакции:



либо выкристаллизовывают из них после удаления части аммиака выпариванием парамолибдат аммония (NH₄)₆Мо₇О₂₄.

Из конечного маточного раствора остатки молибдена осаждают в виде молибдата кальция или молибдата железа, перерабатываемых далее отдельно.

Молибденовый ангидрид получают из молибденовой кислоты или из парамолибдата аммония прокаливанием этих веществ при 400–450 °С в муфельных или других печах. Схема переработки молибденовых концентратов аммиачным способом показана на рис. 127.

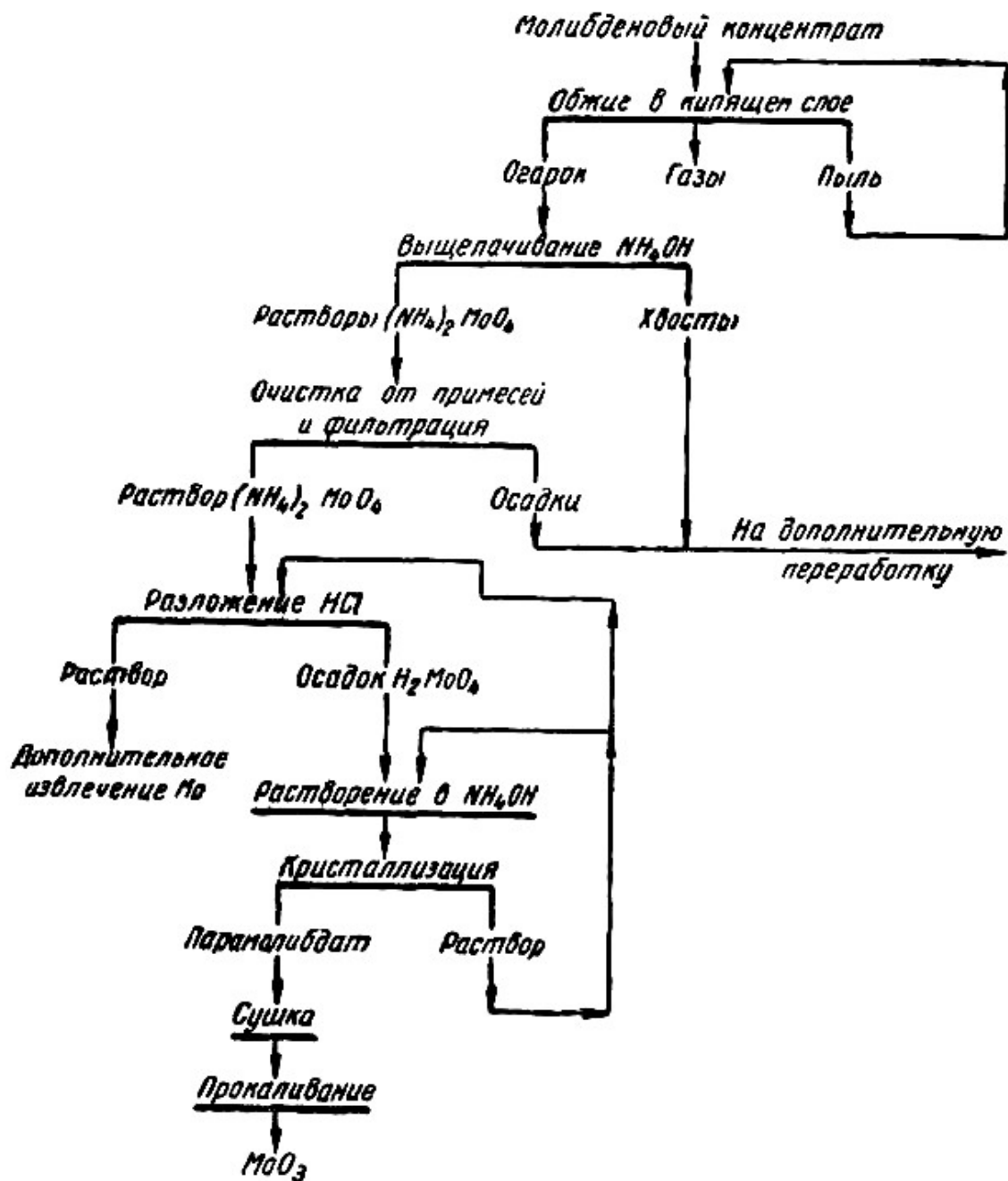


Рис. 127. Схема переработки молибденовых концентратов аммиачным способом

Аммиачным выщелачиванием или возгонкой часто удается извлечь из концентрата не более 80 % молибдена, поэтому отходы, в которых

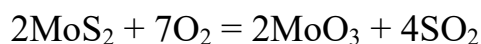
остается до 20 % Мо, требуется дополнительно перерабатывать.

Бедные низкосортные молибденовые концентраты, промпродукты обогащения, а также отходы от аммиачного выщелачивания и возгонки выщелачивают NaOH или спекают с содой при 650–700° С и затем выщелачивают водой. Из получаемых растворов, содержащих молибден в виде Na₂MoO₄, осаждают молибдат кальция или молибдат железа – непосредственно пригодные для выплавки ферромolibдена продукты.

18.3.1. ПРОИЗВОДСТВО МОЛИБДЕНА АММИАЧНЫМ СПОСОБОМ

18.3.1.1. Обжиг молибденовых концентратов

Основная реакция обжига – окисление молибденита:



Сульфиды меди, железа и других металлов окисляются по подобным реакциям, образуя соответствующие оксиды и сернистый газ.

При высоких температурах MoO₃ заметно испаряется, давление паров его имеет следующие величины:

Температура, °С .	600	700	800	900;
Давление, Па	613·10 ⁻³	8	1679	6838.

В огарке необходимо оставлять не более 2 % серы, а температуру выше 600 °С поднимать нельзя из-за уноса MoO₃ газами. Обжиг можно ускорить только подачей избытка воздуха и перемешиванием концентрата.

В многоподовых печах удастся поддерживать необходимую температуру (580–590°С), если подов много, например 12, и воздух подавать на каждый из них отдельно. Производительность по концентрату при этом не выше 70 кг/(м²·сут.).

В печах КС молибденовые концентраты начали обжигать впервые у нас в стране. Концентрат предварительно окатывают и подают в виде гранул с поперечником до 3 мм. Этим уменьшают вынос пыли, в которой остается до 10 % MoS₂ и ее необходимо оборачивать. В пыли, улавливаемой электрофильтрами, концентрируется рений, семиоксид его Re₂O₇ летуч. Производительность обжига достигает 1300 кг/(м²·сут.), она почти в 20 раз выше, чем в многоподовых печах. Схема установки для этого показана на рис. 128.

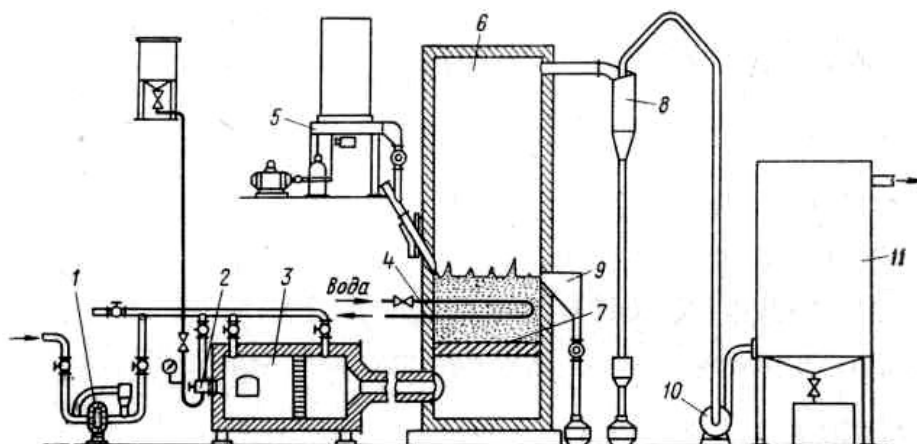


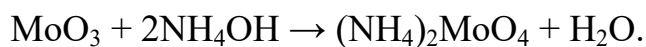
Рис. 128. Установка для обжига молибденовых концентратов в кипящем слое: 1 – воздухонагреватель; 2 – форсунка; 3 – топка; 4 – холодильник регулирования температуры КС; 5 – загрузочный бункер; 6 – печь; 7 – подина КС; 8 – циклон; 9 – разгрузочное устройство; 10 – дымосос; 11 – электрофильтр

Для производства ферромolibдена обжиг КС непригоден, в огарке слишком много (2,5%) серы, в том числе 2% сульфатной, связанной в CaSO_4 : сера загрязняет чугун и сталь. Обжиг в многоподовых печах в этом случае лучше: при длительном контакте в слое сульфаты разлагаются трехоксидом молибдена:



18.3.1.2 Выщелачивание триоксида молибдена аммиачной водой

Извлечение молибдена растворами аммиака основано на реакции:

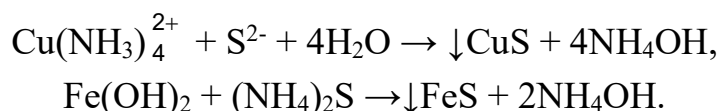


Растворы загрязняются примесями меди и цинка, сульфаты и оксиды, которых образуют водорастворимые комплексные аммонийные соли, и железом за счет частичного образования гидрозоля оксида железа (II); кремнезем и другие составляющие породы остаются в нерастворимом остатке. Предварительной промывкой обожженного концентрата водой уменьшают загрязненность растворов, получаемых в результате выщелачивания.

Выщелачивание проводят в железных герметизированных горизонтальных аппаратах барабанного типа или в чанах с мешалками. Обож-

женный концентрат обрабатывают дважды свежим 10 %-ным раствором аммиака. Иногда перед вторым выщелачиванием хвосты первого выщелачивания снова обжигают. После второго выщелачивания в хвостах остается до 10 % Мо, извлекаемого впоследствии щелочным или содовым способами. Неполнота извлечения молибдена в аммиачные растворы объясняется образованием молибдатов при обжиге или неполным окислением MoS₂. Содержание MoO₃ в аммиачных растворах достигает 140–190 г/л.

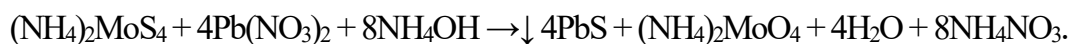
Очистка аммиачных растворов нужна для удаления меди и остатка железа. Гидрозоль оксида железа (II) Fe(OH)₂ частично растворим в NH₄OH и образует коллоидные растворы. Обе примеси осаждаются в виде сульфидов сернистым аммонием:



Избыток сернистого аммония дает с молибдатом аммония тиосоле, при этом раствор загрязняется серой:



Для разрушения MoS₄²⁻ в раствор добавляют азотнокислый свинец:

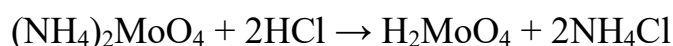


Избыток реагента должен быть минимальным, так как он связывает часть молибдена в нерастворимый молибдат свинца.

Осадки сульфидов отфильтровывают, а из очищенного раствора выделяют молибденовую кислоту или парамолибдат аммония.

18.3.1.3. Осаждение молибденовой кислоты или парамолибдата аммония

Осаждение молибденовой кислоты по реакции



вливанием раствора молибдата аммония в соляную кислоту дает мелкокристаллические труднофильтруемые и труднопромываемые осадки. Постепенным добавлением кислоты к раствору (NH₄)₂MoO₄

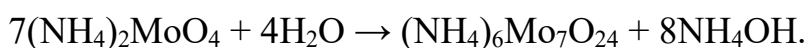
до pH = 3,5–4 достигается лучшая фильтруемость осадка вследствие образования при этом полимолибдатов переменного состава. После осаждения около 95 % всего молибдена остаток его выделяют в виде H_2MoO_4 дальнейшим добавлением HCl до pH = 2–2,5. Молибденовая кислота является обратным продуктом.

Растворимость молибденовой кислоты в воде 1,55 г/л при 20 °С, поэтому осаждение не может быть полным.

Остатки молибдена осаждают из фильтрата хлористым кальцием в виде молибдата кальция CaMoO_4 .

Для получения молибденовой кислоты высокой чистоты осадок полимолибдатов растворяют в аммиаке и повторяют осаждение. Содержание примесей в дважды переосажденной кислоте около 0,1 %.

Часто молибден выделяют из аммиачных растворов в виде парамолибдата аммония, который является продуктом неполного гидролиза:



Растворением полимолибдатов в аммиачной воде получают растворы плотностью 1,41–1,43 г/см³. Охлаждаясь в кристаллизаторах, они выделяют крупные кристаллы парамолибдата аммония. Маточный раствор возвращают на растворение и частично на разложение HCl , предупреждая этим накопление примесей.

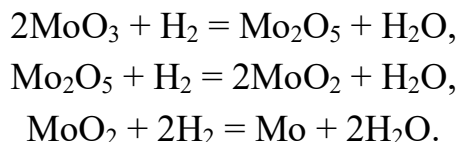
18.3.1.4. Получение молибденового ангидрида

Прокаливанием молибденовой кислоты либо парамолибдата аммония в муфельных или других печах при 400–450 °С получают молибденовый ангидрид.

Как и парамолибдат, молибденовый ангидрид пригоден для производства ферросплавов, однако чаще его используют для получения молибденового порошка и ковкого молибдена.

18.3.1.5. Производство молибденового порошка и ковкого молибдена

Восстановление молибденового ангидрида до металла происходит в три стадии, соответствующие трем оксидам молибдена:



Первая реакция протекает легче, чем у вольфрама, а последняя, наоборот, требует более высоких температур и меньшего содержания паров воды в газах. Частично восстановленный MoO_3 плавится при 500–600 °С. Чтобы избежать этого, первую стадию восстановления ведут при 450 °С, а вторую при 1100 °С.

Молибденовый порошок прессуют в штабики под давлением 2,9 МПа (3000 кг/см²), которые обрабатывают далее так же, как вольфрамовые. Предварительное спекание ведут при температуре около 1200 °С, сварку – при 2200–2400 °С. Ковку и волочение осуществляют при температурах на 100–300 град. ниже, чем для вольфрама.

Для получения крупных слитков и заготовок молибден плавят в вакуумных дуговых электропечах.

Дуга возбуждается между расходуемым электродом из спеченного молибденового порошка и жидким металлом, находящимся в охлаждаемом водой медном кристаллизаторе подобно тому, который применяют при выплавке титана.

За последнее время стали применять электроннолучевую плавку молибдена. Этот способ позволяет долго выдерживать жидкий металл в глубоком вакууме и избавляться при этом от многих летучих примесей.

Поток электронов исходит от нагретого катода из вольфрама или тантала, которому сообщен высокий отрицательный потенциал. Проникая через отверстие заземленного анода 2, этот поток фокусируется электромагнитной катушкой 3 подобно тому, как свет фокусируется линзами, и направляется на конец заготовки из спрессованных штабиков. Высокая кинетическая энергия электронов при ударе их о заготовку превращается в теплоту, которая нагревает и плавит заготовку.

Система для разгона и фокусировки электронного пучка – электронная пушка работает в высоком вакууме – порядка $133,3 \cdot 10^{-4}$ – $133,4 \cdot 10^{-5}$ Па. Наилучшее использование энергии достигается при напряжении 30–35 кВ при котором доля возникающего побочно рентгеновского излучения

минимальна, а коэффициент полезного действия установки достигает 95 %. Большие слитки молибдена можно получать, постепенно опуская дно кристаллизатора. Принцип электронно-лучевой плавки нетрудно понять, рассматривая схему рис. 129.

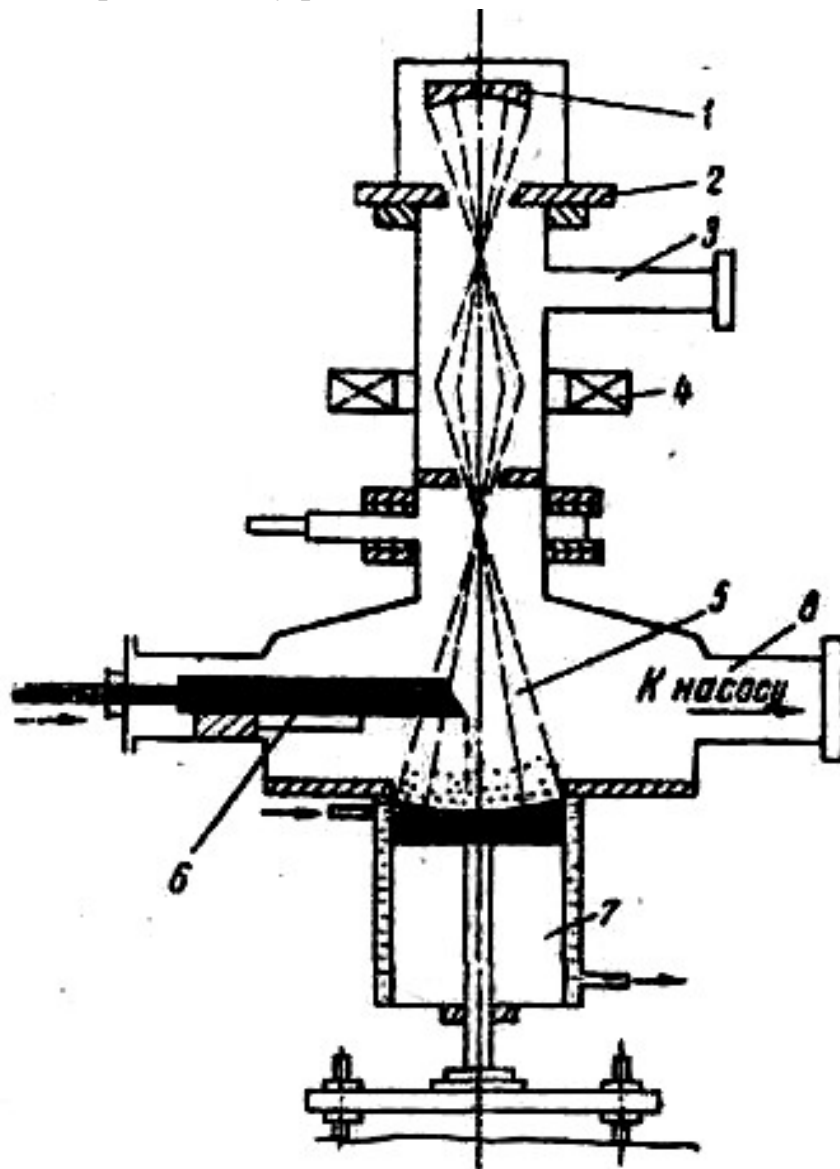


Рис. 129. Схема электроннолучевой плавки молибдена: 1 – катод электронной пушки; 2 – анод электронной пушки; 3 – патрубок для откачки воздуха из пушки; 4 – электромагнитная катушка; 5 – пучок электронов; 6 – заготовка для переплавки; 7 – медный кристаллизатор с водяным охлаждением; 8 – патрубок для откачки воздуха из плавильной камеры

Электронно-лучевая плавка применяется также для получения слитков других тугоплавких металлов.

РАЗДЕЛ 5
ЛЕГКИЕ МЕТАЛЛЫ

19. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ЛЕГКИХ МЕТАЛЛАХ

20. МЕТАЛЛУРГИЯ АЛЮМИНИЯ

21. МЕТАЛЛУРГИЯ МАГНИЯ

19. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ЛЕГКИХ МЕТАЛЛАХ

19.1. ЛЕГКИЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ОТРАСЛЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Легкими металлами принято называть цветные металлы, имеющие небольшую плотность. К ним относят алюминий, магний, бериллий, кальций, стронций и барий, а также щелочные металлы: литий, натрий, калий, рубидий и цезий. Наряду с небольшой плотностью эти металлы обладают и другой общностью физико-химических свойств – образуют стойкие, трудно поддающиеся разрушению соединения с кислородом и галоидами, и имеют наиболее отрицательные электродные потенциалы в ряду напряжений.

В связи с общностью свойств современные способы получения легких металлов основываются на одних и тех же принципах. Большинство этих металлов получают в настоящее время электролизом расплавленных солей или электротермическими методами.

Легкие металлы обычно не получают восстановлением углеродом, так как это ведет к большому расходу энергии и, кроме того, чистые металлы начинают выделяться из соединений только при высокой температуре в парообразной фазе. Отделение паров легких металлов от газообразных окислов углерода сопряжено с большими трудностями и хотя технически возможно, но экономически пока не целесообразно.

В ряду напряжений легкие металлы расположены значительно ниже водорода и их не удается выделить электролизом из водных солей по аналогии с медью, никелем и цинком, так как на катоде при электролизе водных растворов солей алюминия, магния и других легких металлов выделяется водород. Поэтому многие легкие металлы получают электролизом расплавленных солей, не содержащих ионов водорода. Кроме того, электроотрицательный характер легких металлов предъявляет очень высокие требования к чистоте всех материалов, поступающих на электролиз. Присутствующие в этих материалах примеси или комплексы более электроположительные, чем получающийся легкий металл, могут загрязнить его при электролизе, выделяясь вместе с ним или даже раньше его на катоде. Поэтому в металлургии легких металлов уделяется большое внимание технологии получения этих материалов.

Необходимо отметить, что не все легкие металлы имеют одинаковое значение в технике. В настоящее время наибольшее применение получил алюминий, который по своему значению и масштабам производства в последние два десятилетия занял второе место (после железа) в мировой

экономике. Быстрый рост применения алюминия вызван большим распространением его минералов в земной коре и ценным комплексом физико-химических и технологических свойств этого металла и его сплавов.

Довольно высокими темпами развивалось производство магния. Это обуславливалось наличием во многих странах больших запасов горных пород, содержащих магний, а также возможностью извлечения его из морской воды. Но применение магния, в значительной степени зависящее от военных нужд, сильно влияло на масштабы его производства, обеспечивая бурный рост в военные годы и сокращение объемов производства в послевоенные годы.

Третьим по значению и масштабам применения следует считать бериллий, интерес к которому возрос в связи с развитием атомной энергетики. Бериллий нашел применение в атомных реакторах в качестве эффективного замедлителя тепловых нейтронов. Кроме того, бериллий является важным компонентом некоторых медных сплавов, а также алюминиево-магниевых сплавов, применяемых в ракетной технике и скоростной авиации.

Остальные легкие металлы пока применяют в небольших количествах, поэтому в здесь описываются лишь способы получения алюминия и магния.

19.1.1. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ АЛЮМИНИЯ

Алюминий – главный представитель группы легких металлов, входящей в третью группу Периодической системы Д. И. Менделеева.

Наиболее важное свойство алюминия – малая плотность ($2,7 \text{ г/см}^3$). Она почти в три раза меньше плотности железа. Другими важными свойствами алюминия, благодаря которым он нашел широкое применение в электротехнике и двигателестроении, являются его высокие электропроводность и теплопроводность (см. табл. 1).

Алюминий пластичен, химически стоек против азотной и органических кислот. Поверхность алюминия на воздухе быстро покрывается плотной и прочной пленкой окиси толщиной $2 \cdot 10^{-4}$ мм, которая препятствует дальнейшему проникновению кислорода к металлу и придает алюминию высокую коррозионную стойкость, однако против щелочей он не стоек. Установлено существование трех искусственных радиоактивных изотопов алюминия с периодами полураспада, равными нескольким секундам и минутам. Устойчивых изотопов у алюминия не обнаружено.

Расход тепла на расплавление алюминия вследствие значительной величины теплоты плавления и большой теплоемкости довольно велик, несмотря на относительно невысокую температуру плавления ($660 \text{ }^\circ\text{C}$).

Температура кипения близка к 2500 °С.

Алюминий относится к хорошо деформируемым металлам, так как имеет подобно железу, никелю, меди, золоту и серебру кристаллическую решетку гранцентрированного куба. Отожженный алюминий непрочен, но его можно упрочнить, например, путем холодной прокатки.

Свойства алюминия зависят от его чистоты. Чем меньше введено в металл примесей и добавок, тем выше его коррозионная стойкость и электропроводность, однако добавками некоторых металлов можно значительно улучшить ряд свойств алюминия, например, прочностных и литейных. К таким металлам относятся магний, кремний, медь, цинк и марганец. В алюминиевые сплавы, обрабатываемые давлением, с целью повышения их механических свойств добавляют магний, медь и марганец. Так, сплавы алюминия с небольшими добавками меди, магния и марганца – дуралюмины, после старения имеют такую же прочность, как конструкционные углеродистые стали.

Литейные алюминиевые сплавы обычно содержат значительное количество кремния, который повышает их жидкотекучесть и уменьшает объемную усадку. Однако механические свойства таких сплавов хуже, чем сплавов, обрабатываемых давлением. Некоторые данные о механической прочности сплавов алюминия и сталей двух марок для сравнения приведены в табл. 27.

Таблица 27

Сравнительные механические свойства алюминиевых сплавов и стали

Сплав	Состояние	Механические свойства			
		σ_b , кгс/мм ²	δ %	НВ, кгс/мм ²	σ_b/γ
Сплав Д16 (4,5% Cu; 1,5 % Mg; 0,6 % Mn; ост. Al)	После старения	50	20	110	18,5
Сплав В95 (1,7 % Cu; 2,3 % Mg; 0,4 % Mn; 6% Zn;	Закаленное и отпущенное	60	12	150	21,2
Сталь Ст3 (0,4 % Mn; 0,2 % C; 0,2 % Si; 99,4 % Fe	Нормализо- ванное	45	22	150	5,7
Высококачественная сталь (0,3 % Mn; 0,3 % C; 3,5 % Ni; 1,5 % Cr; 94,4 % Fe)	Закаленное	150	6	300 и выше	19,3
	Отпущенное	100	15		12,8

Для удобства пользования таблицей значения σ_b и НВ даны в метрической системе единиц.

Если относить прочность не к одинаковому сечению, а к одинаковой

массе, [предел прочности к плотности (σ_b / γ)], то окажется, что алюминиевые сплавы прочнее мягкой стали и близки по прочности к высококачественной стали.

Алюминиевые сплавы хорошо переносят ударную нагрузку, так как поглощение энергии у них при ударе в три раза выше, чем у стали.

Вследствие указанных свойств алюминия важнейшим его потребителем стало самолетостроение. В последние десятилетия алюминиевые сплавы все шире применяют в автомобилестроении, и в транспортном машиностроении. Изготовление пассажирских вагонов дает возможность значительно сократить вес поезда и повысить безопасность движения за счет уменьшения пути торможения.

Применение алюминиевых сплавов в судостроении для палубных надстроек, дымовых труб, мачт, шлюпок и т. д. дает возможность увеличить грузоподъемность судов или уменьшить их осадку, что особенно важно для речных судов. Наряду с этим увеличивается остойчивость судов, так как с уменьшением массы палубных надстроек опускается центр тяжести.

После 1950 г. в США стали применять алюминий и его сплавы для несущих конструкций подъемно-транспортных сооружений (стрелы экскаваторов, фермы мостовых кранов), что позволило снизить массу этих конструкций на 50 %, уменьшить установочные мощности и пути торможения, увеличить скорости перемещения груза и повысить производительность кранов. Соответственно снижается масса подкрановых путей, стоек, балок, эстакад, противовесов, а иногда и размеры фундаментов.

Алюминиевые сплавы стали основным материалом при изготовлении всевозможных двигателей внутреннего сгорания, для которых важна не только легкость, но и высокая теплопроводность.

В электротехнике широко используют чистый алюминий и некоторые его сплавы для изготовления проводов, а также алюминиевых выпрямителей, конденсаторов и т. д.

Современное приборостроение немыслимо без алюминия. Кинофотоаппаратура, радиоаппаратура и другие отрасли приборостроения используют алюминиевые сплавы как основной материал.

Благодаря большому сродству к кислороду алюминий восстанавливает большинство металлов из их окислов. На этой особенности алюминия основана целая отрасль металлургии – алюмотермия, занимающаяся получением редких различных металлов из их окислов путем восстановления этих окислов порошкообразным алюминием. Алюмотермией получают чистый хром, ванадий, стронций, барий, литий и другие металлы.

Низкосортный алюминий используют для раскисления некоторых сталей. Из алюминия делают сосуды для хранения уксусной, олеиновой, стеариновой и других органических кислот, а также аппаратуру для производства борной кислоты, жиров, спиртов, масел, лаков, эфиров, глицерина и т. д.

В пищевой промышленности широко используют алюминиевую аппаратуру в молочном, кондитерском, пивоваренном, сахарном производствах. Поскольку соединения алюминия безвредны для человека, для упаковки пищевых продуктов служит алюминиевая фольга.

В послевоенные годы алюминий и его сплавы стали широко применять для изготовления мебели и других предметов домашнего обихода. Алюминиевую пудру применяют как краску. За рубежом значительно расширилось применение алюминия в строительстве, особенно для изготовления кровли, оконных рам, перил. Часть высотных зданий в США строится из алюминиевых блоков. В ювелирной промышленности алюминиевым сплавам путем анодирования придают цвет золота, серебра и другие оттенки, изготавливают корпуса часов и различные украшения. Наконец, корпуса ракет и многие части искусственных спутников земли изготовлены из алюминиевых сплавов.

В связи с многообразным применением производство алюминия быстро росло, и в шестидесятых годах он прочно занял второе место среди металлов, применяемых в технике.

В ряде областей техники используют различные соединения алюминия. Плавленую окись алюминия (Al_2O_3) – корунд – используют для изготовления шлифовальных кругов, так как она является прекрасным абразивным материалом. Из чистой окиси алюминия изготавливают жаропрочные изделия, искусственные рубины, а также высококачественные зубные цементы. Безводный хлористый алюминий служит катализатором при переработке нефти и в органических синтезах. Сернокислый алюминий $[Al_2(SO_4)_3]$ применяют в качестве коагулятора при очистке воды от взвешенных частиц и бактерий. Широко известны алюминиевые квасцы, например, $[KA_1(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$, применяющиеся в текстильной, кожевенной и бумажной промышленности.

19.1.2. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИЯ

Магний – серебристо-белый металл. Он расположен во второй группе Периодической системы Д. И. Менделеева рядом с алюминием. В свободном атоме магния имеется ядро и двенадцать элек-

тронов. Два электрона, находящиеся на внешней орбите 3s атома, и легко могут быть оторваны, что приводит к образованию иона Mg^{2+} , поэтому он двухвалентен во всех соединениях, известных в настоящее время.

Природный магний состоит из смеси трех стабильных изотопов. Причем искусственный изотоп Mg^{2+} с полураспадом 21,3 ч может быть применен в качестве радиоактивного индикатора. Кристаллы магния обладают компактной гексагональной структурой.

Важнейшее физическое свойство магния – малая плотность, равная 1,738 г/см³ (при 20 °С) и 1,584 г/см³ в точке плавления в жидком состоянии. При хранении магния в сухом воздухе на его поверхности образуется окисная пленка, предохраняющая металл при небольшом нагревании до 200 °С от дальнейшего окисления; в этих условиях коррозионная стойкость чистого магния превышает стойкость технического железа. Магний нестойк в водных растворах солей (кроме фтористых) и растворяется во многих минеральных и органических кислотах. Коррозионная стойкость магния резко снижается с увеличением в нем примесей, особенно меди и никеля.

Магний в виде слитков или изделий не огнеопасен. Возгорание магния может произойти лишь при температуре, близкой к точке его плавления (651 °С) или после расплавления, если магний не будет изолирован от кислорода воздуха. Применение покровного флюса обеспечивает безопасное плавление и нагревание этого металла. Порошкообразный магний или тонкая магниевая лента легко загорается от спички и горит ослепительно белым пламенем, что раньше часто использовали при фотографировании. Магний немагнитен и не искрит при ударах или трении.

Механические свойства магния зависят от его чистоты и состояния (литой, деформированный). Предел прочности при 20 °С составляет 112,7–196 Па, относительное удлинение 8–11,5 %, твердость по Бринеллю 294–352 Па.

Магний применяют главным образом в виде сплавов. Для улучшения механических и технологических свойств в магний добавляют алюминий и цинк; добавка марганца увеличивает его коррозионную стойкость. В последние годы появились новые сплавы, содержащие цирконий и торий. Эти сплавы обладают повышенной жаропрочностью. В космической и ракетной технике стали находить применение сверхлегкие сплавы с добавками лития.

Магниевые сплавы обладают хорошими литейными свойствами, поддаются обработке давлением, что позволяет получать листы, прутки, трубы, свариваются и легко обрабатываются резанием. Они хорошо поглощают вибрацию и обладают удельной прочностью более высокой,

чем алюминиевые сплавы и углеродистые стали.

Эти свойства наряду с малой плотностью дают возможность широко применять магниевые сплавы при изготовлении различных деталей авиационных и автомобильных двигателей. Кроме того, сплавы устойчивы против воздействия масел и бензина, немагнитные и не дают искры при трении и ударе.

Современные самолеты насчитывают до 400 наименований деталей из магниевых сплавов массой иногда больше 1 т.

В машиностроении и приборостроении успешно применяются магниевые сплавы для изготовления перфораторов, переносных лесозаготовительных пил и другого механизированного инструмента; кино- и фотоаппаратов, малогабаритных переносных пишущих и счетных машин и других приборов.

Магний практически не образует сплавов с ураном, устойчив к воздействию CO_2 до 500 °С и обладает хорошей теплопроводностью. Сочетание этих свойств позволило применять магниевые сплавы для капсуль ядерного горючего, оболочек тепловыделяющих элементов ядерных реакторов и резервуаров для ядерного горючего.

Стандартный электродный потенциал магния значительно отрицательнее железа, что позволяет его успешно применять для протекторной защиты паровых котлов, трубчатых холодильников и при строительстве морских судов. В последнее время получают признание гальванические элементы с магниевыми анодами, характеризующиеся большой емкостью, постоянством напряжения и выгодным соотношением силы тока и массы элемента.

Главным потребителем магния является сама металлургия. Благодаря высокому сродству к галогенам и кислороду магний широко применяют для восстановления дорогостоящих металлов из соединений. В значительных количествах восстанавливают магнием титан, цирконий и торий из их хлоридов; бериллий, скандий и уран – из их фторидов, бор из его оксида.

Магний применяют как легирующую добавку ко многим алюминиевым сплавам (авиаль, магнилий, дуралюмин и т. д.). Его широко используют для модифицирования чугуна, так как он способствует образованию шаровидного графита и резко повышает прочностные характеристики чугуна.

Известно применение жидкого магния в качестве растворителя для извлечения плутония из урана.

Способность магния давать яркий свет и высокую температуру при горении использовалась в военной технике (производство

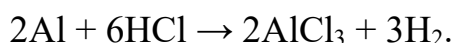
осветительных ракет, трассирующих и зажигательных снарядов и авиабомб). Этим объясняется резкое увеличение производства магния в годы войны.

20. МЕТАЛЛУРГИЯ АЛЮМИНИЯ

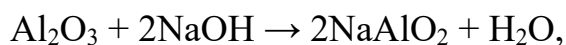
20.1. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЯ

Алюминий – элемент третьей группы периодической системы; во внешнем слое его атома три электрона, которые алюминий отдает, проявляя свою высшую валентность, равную трем. Низшие валентности алюминия (I и II) известны, но проявляются редко, а образующиеся соединения одно- и двухвалентного алюминия нестойки.

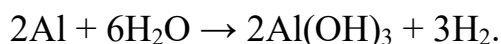
Алюминий менее активен, чем натрий и магний, это следует из его положения в ряду напряжений: электродный потенциал алюминия – 1,66 В. Несмотря на такой отрицательный потенциал, алюминий не разлагает холодную воду и довольно устойчив против действия разбавленных кислот благодаря плотности покрывающей его пленки оксида. Оксидная пленка медленно растворяется в разбавленных или концентрированных кислотах – азотной и серной; она легче разрушается теми же кислотами средних концентраций и соляной кислотой. После разрушения поверхностной пленки металл начинает энергично растворяться. Например, в соляной кислоте:



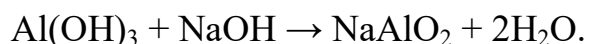
Щелочи растворяют поверхностную пленку оксида алюминия, образуя соль алюминиевой кислоты – алюминат натрия:



а далее металл реагирует с водой:

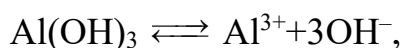


Образовавшийся при этом гидроксид алюминия также дает алюминат:

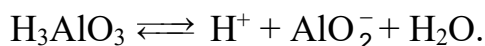


Способность алюминия реагировать и с кислотами, и со щелочами объясняется амфотерностью его оксида, который проявляет либо кислотные, либо щелочные свойства. В кислой среде гидроксид алюми-

ния, подобно основаниям, диссоциирует на ионы:

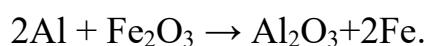


а в щелочных растворах по диссоциации он сходен с кислотами:

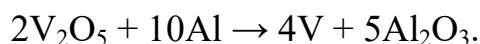


Прочность оксидной пленки на поверхности алюминия и мгновенное возобновление ее после механического разрушения объясняются высоким сродством алюминия к кислороду: кислород воздуха, быстро окисляя обнаженную поверхность металла, вновь образует защитную пленку оксида.

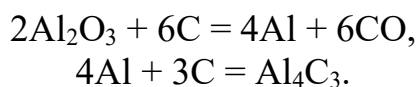
Способность алюминия в виде порошка энергично сгорать на воздухе, развивая температуру до 3000 °С, также объясняется высоким сродством этого металла к кислороду. Горение алюминия возможно и за счет кислорода, химически связанного в оксидах других металлов, например, по реакции:



Смесь алюминиевого порошка с оксидом железа — термит применяли для сварки железных деталей, например рельсов в местах стыка. Подобные реакции алюминия с другими оксидами пригодны для восстановления тугоплавких металлов: марганца, хрома, вольфрама и других. Эту разновидность металлотермии — алюминотермию — применяют, например, для восстановления ванадия по реакции:



Благодаря высокому сродству к кислороду алюминий удается восстанавливать углеродом из оксида только при температуре около 2500 °С, получая и металл, и карбид:



Однако из-за энергичного испарения алюминия и его карбида восстановительная плавка непригодна для получения алюминия.

Оксид алюминия Al_2O_3 — белое мелкокристаллическое вещество с плотностью 3960 кг/м³; он плавится при 2050 °С и кипит при 2980 °С.

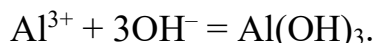
Природные формы Al_2O_3 описаны ниже, а искусственным путем его можно получить сжиганием металла на воздухе или прокаливанием гидроксида $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Высокая температура плавления Al_2O_3 позволяет использовать этот оксид как огнеупорный материал (корунд). Большая твердость корунда

делает его пригодным для изготовления абразивных кругов, а в виде порошка – для шлифовки.

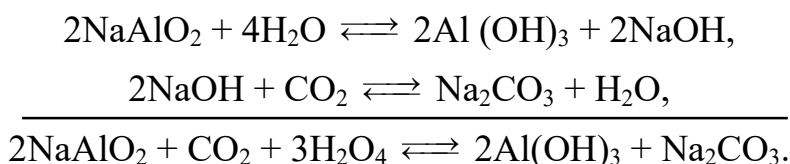
Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ нерастворим в воде; его можно получить осаждением из кислых или щелочных растворов алюминия.

Действием щелочей на кислые растворы солей алюминия гидроксид осаждается по реакции:

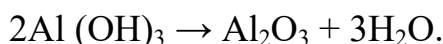


Осадок растворим в избытке щелочи с образованием алюмината. В водном аммиаке гидроксид нерастворим.

От действия кислот на щелочные растворы алюмината гидроксид алюминия выделяется в результате гидролиза: кислота нейтрализует избыток ионов гидроксида, после чего алюминат гидролизуется с образованием $\text{Al}(\text{OH})_3$. Например, при действии газообразной углекислоты на щелочной раствор алюмината натрия протекают следующие реакции:

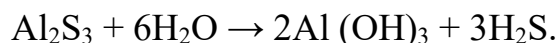


При прокаливании гидроксид алюминия теряет воду и превращается в Al_2O_3 :



В зависимости от температуры получают разные полиморфные модификации Al_2O_3 : рыхлую гигроскопичную $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (800 °С) либо более плотную $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1200 °С).

Алюминий имеет малое сродство к сере, поэтому в природе сульфиды его не встречаются. Искусственно полученный сульфид быстро разлагается от действия влаги воздуха:



20.2 СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ

Алюминий находится в рудах в виде окисленных минералов – оксидов, двойных основных сульфатов и силикатов. Из-за трудности отделения алюминия от химически родственного ему кремния для производства наиболее пригодны руды, содержащие гидратированный оксид алюминия: в виде минералов гидрагиллита, бемита и диаспора. Важнейшие рудные

минералы алюминия приведены в табл. 28.

Таблица 28

Важнейшие минералы алюминия

Название минерала	Формула	Содержание Al_2O_3 , %
Корунд	Al_2O_3	100
Диаспор, бемит	$Al_2O_3 \cdot H_2O$	85
Гибсит (гидрагиллит)	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	65,4
Нефелин	$(Na_xK_y)O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	32–36
Алунит	$(Na_xK_y)SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$	37–39
Каолинит	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	39,5
Кианит (андалузит, силлиманит)	$Al_2O_3 \cdot nSiO_2$	63,2

Горные породы, содержащие гидрагиллит, бемит или диаспор, а также иногда небольшие количества корунда и алюмосиликатов – бокситы представляют главный вид рудного сырья. Помимо алюминия, в бокситах всегда есть примеси титана, ванадия, хрома и галлия. Пустая порода состоит из гидратированных оксидов железа, различных водных силикатов и карбонатов кальция и магния. Состав бокситов некоторых месторождений нашей страны приведен в табл. 29.

Таблица 29

Средний состав бокситов некоторых месторождений

Месторождения	Тип боксита	Содержание, %			
		Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2
Северо-Уральские	Бемит-диаспоровый	5–57	2,5–8,5	20–22	2,5–3
Южно-Уральские	Бемит-диаспоровый	48–60	5–12	18–20	2,5–3
Средне-Уральские	Гидрагиллитовый	33–39	6–8	15–20	3–4
Енисейские	Гидрагиллитовый	32–46	6–10	25–35	4,8–5,5
Северо-Западные	Гидрагиллит-бемитовый	39–46	8–15	14–16	2–3

Качество бокситов, годных для производства алюминия, оценивается по содержанию Al_2O_3 и его минералогической форме. Предпочтительнее гидрагиллитовые бокситы. Кроме того, учитывается кремневый модуль – отношение процентных содержаний Al_2O_3 и SiO_2 , который не должен быть ниже 7.

Помимо получения алюминия, бокситы служат также сырьем для производства электрокорунда, глиноземистого цемента, огнеупорных изделий, а также применяются в качестве флюса и огнеупорного по-

рошка в мартеновском производстве стали.

20.2.1. НЕФЕЛИНСОДЕРЖАЩИЕ ПОРОДЫ

Качество этих руд оценивается по соотношению $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$, которое должно быть по возможности близко к единице, а также по минимальному содержанию железа. Нефелин иногда встречается вместе с апатитом $[\text{Ca}_{10}\Gamma_2(\text{PO}_4)_6]$, где Γ – фтор или хлор], апатит отделяют флотацией и используют для производства удобрений, а из хвостов после их перемешивания получают нефелиновый концентрат примерно следующего состава: 30 % Al_2O_3 , 20 % $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, 44 % SiO_2 .

В нефелиновых сиенитах нефелина меньше и нет апатита, к тому же они более загрязнены железом. После удаления части железа магнитной сепарацией нефелиново-сиенитовый концентрат поступает на гидрометаллургическую переработку, при которой попутно с глиноземом получают поташ и соду.

20.2.2. АЛУНИТЫ, ГЛИНЫ, КАОЛИНЫ И ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫЕ СИЛИКАТЫ

Породы, содержащие изоморфные смеси натриевого и калиевого алунитов, могут быть ценным сырьем для производства глинозема, поташа, соды и серной кислоты.

В глинах содержится каолинит и, если при этом в глине не менее 30–32 % Al_2O_3 , она может служить низкосортным сырьем для получения алюминия.

Высокоглиноземистыми силикатами называют породы с высоким содержанием андалузита, силлиманита и кианита, пригодные для прямой выплавки сплавов алюминия с кремнием – силуминов.

20.3. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

Невозможность восстановления Al_2O_3 углеродом надолго задержала развитие производства алюминия.

Впервые металл получил датский химик Эрстедт в 1825 г., действуя амальгамой калия на хлористый алюминий. Способ Эрстедта затем усовершенствовал Веллер, и небольшое производство алюминия возникло во Франции в 1854 г. Технология была несовершенной, металл получался низкого качества, был дорог и не имел большого спроса. За 35 лет

существования завод выдал всего 35 т алюминия.

В 1886 г. одновременно Ч. Холл в США и П. Эрру во Франции предложили получать алюминий электролизом глинозема, растворенного в расплавленном криолите Na_3AlF_6 . До сих пор этот способ остается наиболее удобным и выгодным, он применяется современными заводами.

На рис. 130 показана схема электролизной ванны. Подина и стены ее выложены угольными блоками и угольными плитами, спеченными из мелкого нефтяного и пекового кокса.

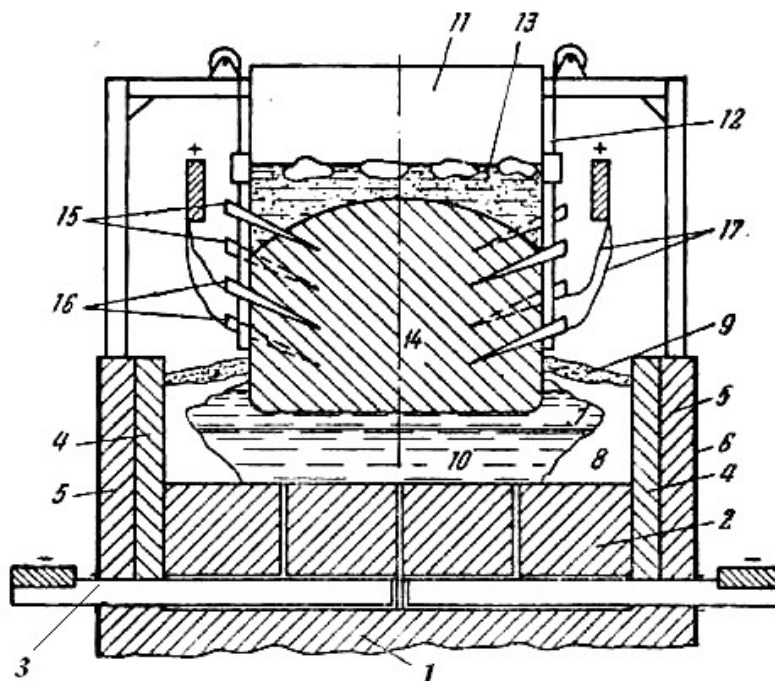
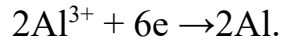


Рис. 130. Ванна для электролиза глинозема: 1 – фундамент; 2 – подовые угольные блоки; 3 – шина, подводящая ток к подине; 4 – угольные плиты; 5 – кладка из шамотного кирпича; 6 – стальной кожух; 7 – расплавленный электролит; 8 – корка затвердевшего электролита; 9 – глинозем, подготовленный для загрузки; 10 – жидкий алюминий; 11 – анод; 12 – алюминиевый кожух анода; 13 – жидкая анодная масса; 14 – конус спекания; 15 – штыри для крепления анода на подвесном устройстве; 16 – штыри, подводящие ток; 17 – гибкие шины

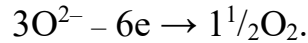
Ванна заполнена расплавленным криолитом, а в нем растворено до 8 % глинозема. Сверху в расплав опущен угольный анод. При температуре 900–1000 °С Al_2O_3 , растворенный в электролите, диссоциирует на ионы



На поверхности угольной подины, служащей катодом, ионы Al^{3+} восстанавливаются до металла



Жидкий алюминий собирается на подине: плотность его, равная 2340 кг/м^3 , выше плотности электролита ($\sim 2030 \text{ кг/м}^3$). На угольном аноде разряжаются ионы кислорода:



Кислород окисляет анод, образуя CO и CO_2 . Напряжение, необходимое для электролиза (напряжение разложения при $950 \text{ }^\circ\text{C}$), составляет $1,6\text{--}1,7 \text{ В}$, а для примесей Fe_2O_3 и SiO_2 – соответственно $0,89$ и $1,69 \text{ В}$. Из этого следует, что для получения чистого алюминия необходим чистый глинозем.

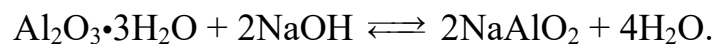
Производство из руд чистого глинозема – первая необходимая стадия производства алюминия.

В нашей стране сорта глинозема, пригодные для получения алюминия, имеют содержание вредных примесей не более $0,2 \%$ SiO_2 , $0,08 \%$ Fe_2O_3 , $0,6 \%$ ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) и до $1,2 \%$ влаги.

Способы получения глинозема из разных руд различны. Технология производства Al_2O_3 из бокситов была впервые разработана в конце прошлого века К. И. Байером – австрийцем, жившим и работавшим в России.

20.3.1. СПОСОБ БАЙЕРА

Способ основан на обратимости реакции между гидратированным оксидом алюминия и щелочью:



Оксиды железа, находящиеся в бокситах, при выщелачивании остаются в нерастворимом остатке – красном шламе, придавая ему характерный темно-красный цвет.

При нагревании боксита с концентрированной щелочью оксид алюминия переходит в раствор в виде алюмината натрия, реакция идет вправо. Эта реакция называется *выщелачиванием*. Последующее разбавление и охлаждение растворов NaAlO_2 , отделенных от нерастворимого остатка, вызывают гидролиз с выделением в осадок гидроксида алюминия.

Гидраргиллит реагирует с растворами щелочи при температуре около $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Для подобного же растворения бемита и диаспора необходимо нагревание растворов до $160\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$, и реакция происходит только под давлением в толстостенных стальных сосудах – автоклавах.

Водные растворы кипят при температурах выше только на единицы

градусов, чем вода, поэтому приведенная ниже зависимость температуры кипения воды от давления, характеризует и водные растворы:

p , кПа/м ² (ат)	98,1(1)	598,6(6)	981(10)	1580(16)	1962(20);
$t_{\text{кип.}}$, °С	100	159,2	180,3	201,9	213,0.

После автоклавной варки измельченного боксита со щелочью получают пульпу из раствора алюмината и нерастворимого осадка, состоящего преимущественно из красновато-бурого оксида железа – красного шлама. Шлам отделяют от раствора отстаиванием, фильтрованием и промывкой, а затем выбрасывают.

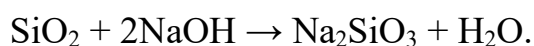
Алюминатный раствор подвергают гидролизу при продолжительном перемешивании; он разлагается с выделением осадка глинозема. Осаждению способствует введение в раствор затравки – части ранее полученного осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$. Затравка, предоставляя готовые центры кристаллизации, позволяет получить осадок в виде сравнительно крупных кристаллов, которые легко фильтруются.

Осаждение, проводимое при продолжительном (50–70 ч) плавном перемешивании, на заводах называли *выкручиванием*. Теперь чаще применяют барботажное перемешивание воздухом в чанах, называемых декомпозирами. Поэтому и процесс осаждения называют *декомпозицией*.

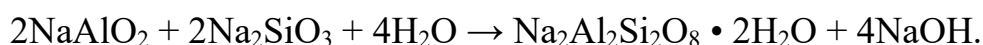
Осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ отделяют от раствора щелочи сгущением, фильтрованием и промывкой, а затем прокаливают при 1200 °С и превращают в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Щелочной раствор упаривают и вновь используют для варки боксита.

Процесс Байера, впервые разработанный автором в конце прошлого века для нужд русской текстильной промышленности, широко распространен теперь во всех странах мира. Он сравнительно прост и дешев, но непригоден для бокситов с высоким содержанием кремнезема, который под действием щелочи переходит в раствор в виде силиката натрия:

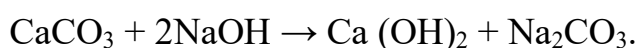


Силикат натрия дает с алюминатом натрия нерастворимые алюмосиликаты, например,

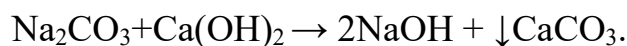


От этого часть алюминия и щелочи из раствора переходит в осадок и теряется с красным шламом.

В боксите часто есть карбонаты кальция и магния, при варке в автоклаве они образуют соду:



Сода накапливается в растворах также от взаимодействия щелочи с углекислотой воздуха. При выпарке растворов она выделяется в виде кристаллов моногидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Эти кристаллы отделяют и нагреванием с известковым молоком превращают в щелочь:



Щелочь возвращают в производство.

Технико-экономические расчеты показывают, что переработка способом Байера бокситов с кремневым модулем $\alpha_{\text{кр}} < 8$ невыгодна. Некоторое время промышленность довольствовалась малокремнистыми бокситами, однако с ростом потребления алюминия пришлось перерабатывать и другое сырье, более загрязненное кремнеземом. Краткая схема способа Байера показана на рис. 131.

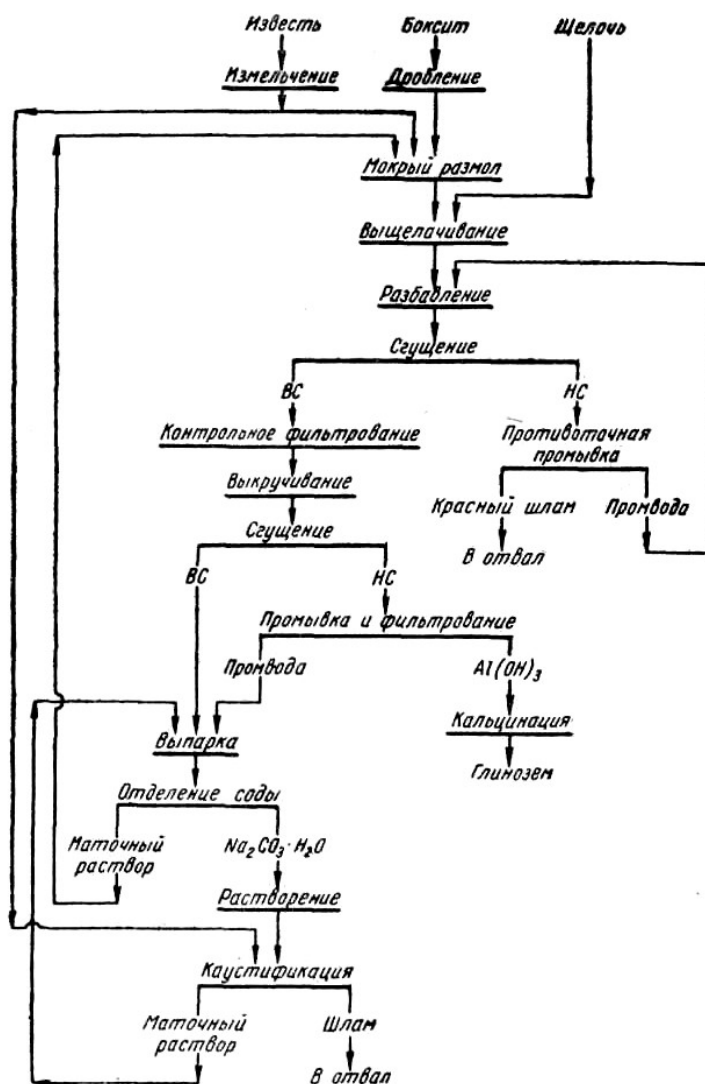


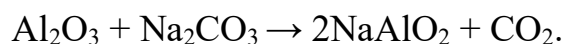
Рис. 131. Краткая схема производства глинозема из бокситов способом Байера

20.3.2. СПОСОБ СПЕКАНИЯ

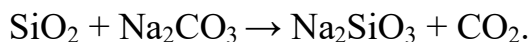
Идея отделения алюминия от кремния была впервые высказана в 1916 г., а внедрена в производство в 1931 г.

Этот способ, называемый обычно способом спекания, также основан на переводе оксида алюминия из боксита в водорастворимый алюминат натрия; однако реагентом для этого служит сода, более дешевая, но менее активная, чем щелочь. Поэтому для образования алюмината натрия здесь требуется значительно более высокая температура, недостижимая в водных растворах.

Измельченный боксит нагревают в смеси с содой при 1200 °С, алюминат натрия образуется по реакции



Одновременно сода дает с кремнеземом силикат натрия:



Помимо соды, в шихту добавляют известняк или известь. Оксид кальция также может связаться в алюминат CaAl_2O_4 и силикат CaSiO_4 ; эти соединения нерастворимы в воде.

Благодаря различию во взаимном сродстве оксидов, сода расходует преимущественно на образование алюмината натрия, в то время как известь связывается в силикат.

Шихта, состоящая из боксита, соды и известняка, при нагревании до 1200 °С спекается, откуда и произошло название способа. Спек содержит алюминий в виде водорастворимого алюмината натрия, а кремнезем – в виде нерастворимого силиката кальция, только небольшое количество его образует Na_2SiO_3 .

При выщелачивании водой алюминат растворяется, а силикат кальция остается в нерастворимом остатке. Однако небольшие количества кремнезема, связанные в силикат натрия, также переходят в раствор, вызывая необходимость его обескремнивания нагреванием в автоклавах.

Растворы алюмината натрия, получаемые способом спекания, сходны с известными растворами из способа Байера, только вместо избытка щелочи они содержат соду. Осаждение гидроксида алюминия карбонизацией (действием CO_2) возможно здесь с большей глубиной, почти пол-

ное; осаждаемая при гидролизе щелочь связывается углекислотой в соду.

Осадок $Al(OH)_3$ отделяют от раствора сгущением, фильтрованием, промывкой; затем прокаливанием при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ превращают его в глинозем. Краткая схема способа спекания показана на рис. 132.

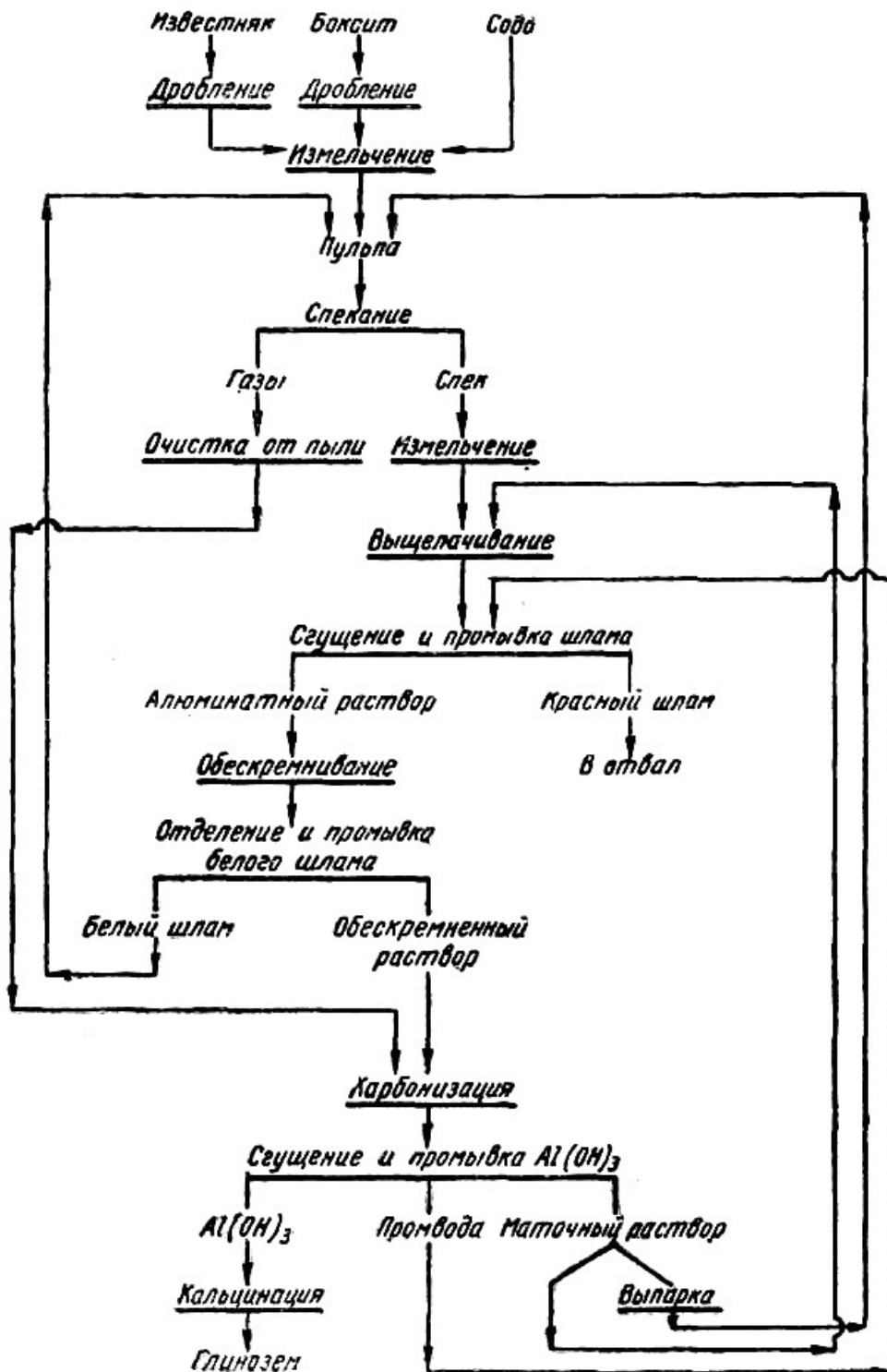


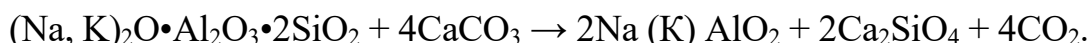
Рис. 132. Краткая схема производства глинозема способа спекания

Раствор соды упаривают и соду из него используют для спекания новых количеств боксита. Особенно удобно мокрое спекание: измельченный в содовом растворе боксит вводят в накалившую печь в виде пульпы. Мокрое спекание упростило производство, избавив от необходимости выпаривать досуха большие количества оборотных содовых растворов, и позволило заменить сухое измельчение мокрым.

20.3.3. ПЕРЕРАБОТКА НЕФЕЛИНОВ

В нефелинах, помимо оксида алюминия, содержатся щелочные металлы – натрий и калий, часто в достаточном для образования алюмината натрия количестве. Из нефелинов, попутно с глиноземом, получают поташ и соду.

Нефелиновый концентрат и известняк крупностью около 0,1 мм смешивают и спекают в трубчатых печах сухим способом при 1300 °С. Шихту готовят по расчету для реакции:



Спек измельчают и выщелачивают оборотным раствором в мешалках при 70–80 °С. После этого раствор, отделенный от шлама, обескремнивают в автоклавах и подвергают полной карбонизации. Осадок гидроксида отделяют, промывают и прокалывают. Около двух третей раствора, оставшегося после отделения гидроксида поступает в оборот (на выщелачивание), а остальную часть выпаривают и кристаллизуют из него сначала $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а затем после дополнительного выпаривания досуха выделяют поташ K_2CO_3 .

Шлам – нерастворимый остаток от выщелачивания, измельчают в пульпе в смеси с известняком. Мокрым спеканием этой пульпы в трубчатых печах при 1550 °С получают клинкер, а последующим измельчением его до 0,08 мм – цемент.

При такой комплексной переработке нефелина попутно с каждой тонной глинозема получают около 1 т соды и поташа и до 8 т цемента.

Глинозем, изготовленный по способу Байера и спеканием, в том числе и из нефелинов, идет на электролитическое получение алюминия.

20.3.4 ПРЯМАЯ ВЫПЛАВКА СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ С КРЕМНИЕМ

В некоторых отраслях промышленности вместо алюминия применяют сплавы его с кремнием. Они пригодны для производства весьма рас-

пространенных сплавов – силуминов.

Сплав кремния с алюминием – силикоалюминий можно получить непосредственно из руд, к тому же высококремнистых, например, из каолинов, кианитов и низкосортных бокситов.

Алюминий и кремний восстанавливают малозольным антрацитом, нефтяным коксом в дуговых электропечах при температуре около 2500 °С. Выход карбида алюминия Al_4C_3 при этом невелик, а алюминий не испаряется благодаря образованию сплава Al – Si. Силикоалюминий содержит 25–70 % Al; 28–70 % Si; 1–2 % Fe. Алюминий в этом сплаве значительно дешевле получаемого из глинозема.

20.4. ПРОИЗВОДСТВО ГЛИНОЗЕМА СПОСОБОМ БАЙЕРА

20.4.1. ПОДГОТОВКА И ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ШИХТЫ

Боксит, поступающий с рудника в виде крупных кусков, дробят, а затем измельчают в шаровых мельницах до крупности менее 0,06 мм. Измельчение проводят мокрое. В качестве жидкой среды при размоле обычно пользуются обратными щелочными растворами. Сюда же в шаровую мельницу загружают свежую щелочь, пополняющую затраты оборотной, и известь, ускоряющую варку. Одновременно с размолом достигается хорошее перемешивание пульпы, набухание и пропитывание твердых частиц щелочным раствором.

Минералы оксида алюминия реагируют с растворами щелочи с различной скоростью, которая убывает в таком порядке: гидраргиллит, бемит, диаспор, корунд. Скорость выщелачивания зависит также от концентрации щелочи, температуры (давления), тонины помола и строения боксита. В некоторых бокситах минералы алюминия покрыты пленками посторонних веществ и выщелачиваются медленнее. Они требуют более тонкого измельчения, которое способствует выщелачиванию потому, что увеличивает суммарную поверхность твердых частиц.

Концентрация щелочи (Na_2O) в растворе при выщелачивании диаспор-бемитовых бокситов 300–320 г/л, гидраргиллитовых – около 200 г/л. Температура соответственно 230 °С и 105 °С.

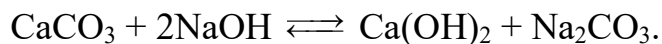
Реакция образования алюмината натрия была приведена выше. Оксиды железа со щелочью не реагируют, они остаются в красном шламе.

Примеси ванадия, хрома и галлия переходят в раствор соответственно в виде ванадата Na_3VO_4 , хромита $NaCrO_2$ и галлата $NaGaO_2$. Затраты щелочи на это невелики, но примеси накапливаются в обратных растворах и могут загрязнять глинозем.

Благодаря добавке извести титан остается в красном шламе преиму-

щественно в виде метатитаната кальция $\text{Ca}_2\text{TiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Карбонаты магния и кальция, часто присутствующие в бокситах, потребляют щелочь, например, по реакции:



Добавка извести сдвигает равновесие подобных реакций влево, а значит, препятствует образованию соды. Кроме того, известь полезна и тем, что вытесняет часть щелочи из выпадающих в осадок алюмосиликатов натрия.

Из шаровых мельниц пульпа с отношением ж : т около 5,5 подается в автоклавы – герметически закрываемые стальные сосуды, способные выдерживать давление, необходимое для подогрева пульпы до 250°C . Их нагревают «острым» паром, который подают прямо в пульпу; он же служит и для ее перемешивания барботажем (рис. 133).

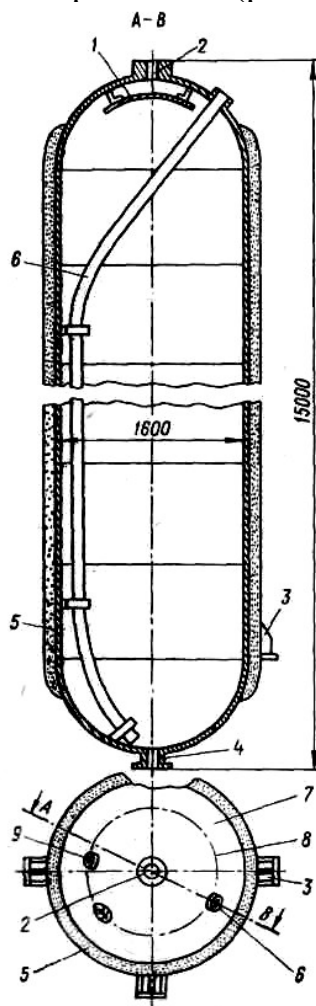


Рис. 133. Автоклав для выщелачивания боксита: 1 – зонтик; 2 – отверстие для сдува пара; 3 – лапы для крепления автоклава; 4 – горловина нижнего днища; 5 – теплоизоляция; 6 – разгрузочная труба; 7 – верхнее днище; 8 – отверстие для

манометра; 9 – загрузочное отверстие

Заводские автоклавы, вмещающие 24 м³ пульпы, имеют диаметр 1,6 м и высоту 13,6 м. Стенки их снаружи покрыты тепловой изоляцией, позволяющей более экономно расходовать пар и уменьшить разбавление пульпы конденсатом.

При выпуске пульпы из автоклава давление резко снижается. От этого могло бы происходить разбрызгивание раствора бурно выделяющимся паром. Чтобы избежать этого, пульпу выпускают в пароотделители – сепараторы пара, снижая давление в два приема, в двух последовательных аппаратах.

Сепаратор пара показан на рис. 134. Отбойник в нем сделан из стальных плит, он принимает на себя и гасит напор сильной струи пульпы. Каплеотделитель нужен для улавливания брызг из отходящего сепараторного пара.

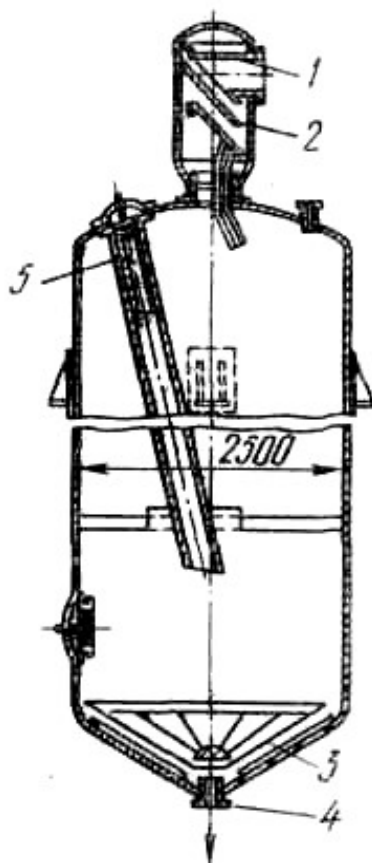


Рис. 134. Сепаратор пара второй ступени: 1 – отверстие для отбора пара; 2 – инерционный каплеотделитель; 3 – броневая защита днища; 4 – патрубок для слива пульпы; 5 – загрузочная труба с броневой защитой

На схеме установки для непрерывного выщелачивания показаны потоки движения пульпы и пара.

Из чана с мешалкой, служащего сборником, пульпа поступает в подогреватели, где она нагревается проходящим по трубам сепараторным паром первой ступени, и далее – в последовательно соединенные 8–10 автоклавов.

Острый пар подают только в первые два автоклава, давление его 2,5–3,0 МПа (25–30 ат). В остальных автоклавах перемешивание происходит в результате непрерывного перетекания, а температура поддерживается тепловой изоляцией. В первом сепараторе давление снижается до 2,0–2,4 МПа (20–24 ат), а во втором – до 147кПа (1,5 ат).

Продолжительность пребывания пульпы в автоклавах 2–2,5 ч.

Горячую автоклавную пульпу разбавляют в баках промывными водами от промывки красного шлама и направляют для отстаивания в сгустители. Шлам в сгустителях оседает медленно, особенно тонкие его частицы. Добавки в пульпу небольших количеств муки или крахмала способствуют коагуляции коллоидных частиц, их укрупнению, а значит и более быстрому оседанию (рис 135).

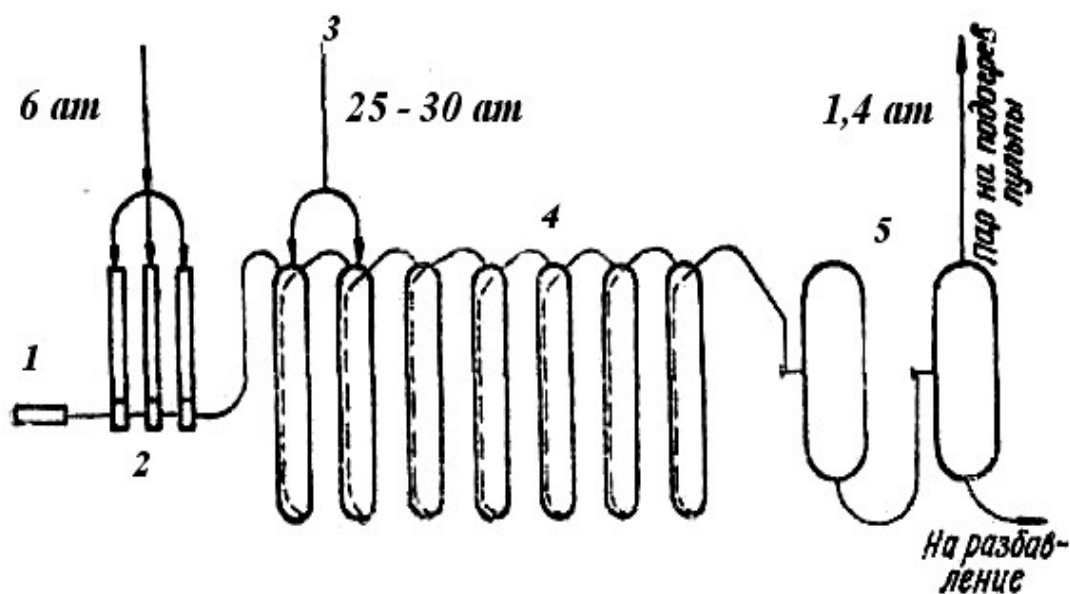


Рис. 135. Схема непрерывного выщелачивания бокситов в автоклавах: 1 – насос для подачи пульпы; 2 – подогреватели пульпы; 3 – автоклавы, обогреваемые паром; 4 – прочие автоклавы батареи; 5 – сепараторы пара

После отстаивания и слива основной массы раствора шлам промывают горячей водой для удаления остатков раствора. Это делают в системе каскадно установленных чанов – промывателей, в которой пульпа движется навстречу промывной жидкости (рис. 136). Чистая горячая вода подается только в хвостовой промыватель, слив которого поступает в предыдущий, и т. д. Слив первого промывателя идет на разбавление ав-

токлавной пульпы.

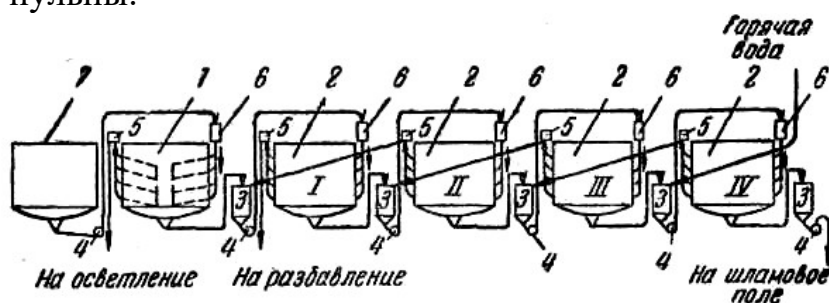


Рис. 136. Схема четырехкратной (I–IV) противоточной промывки красного шлама: 1 – сгуститель; 2 – промыватели; 3 – смешительные баки; 4 – насосы; 5 – сливные коробки; 6 – питающие коробки; 7 – сборник разбавленной пульпы

Сгущенный шлам из сгустителя, имеющий $ж:t \sim 2$, непрерывно перекачивается в первый промыватель, из него во второй и т. д. Из хвостового промывателя шлам направляется в отвал. Во время сгущения и промывки температура не должна быть ниже 60°C , иначе может начаться гидролиз и часть глинозема будет потеряна с красным шламом. Чтобы предупредить охлаждение растворов, для промывки применяют горячую воду, а аппаратуру теплоизолируют.

Для промывки удобны многоярусные сгустители и промыватели (рис. 137), они занимают меньшую площадь и лучше сохраняют тепло.

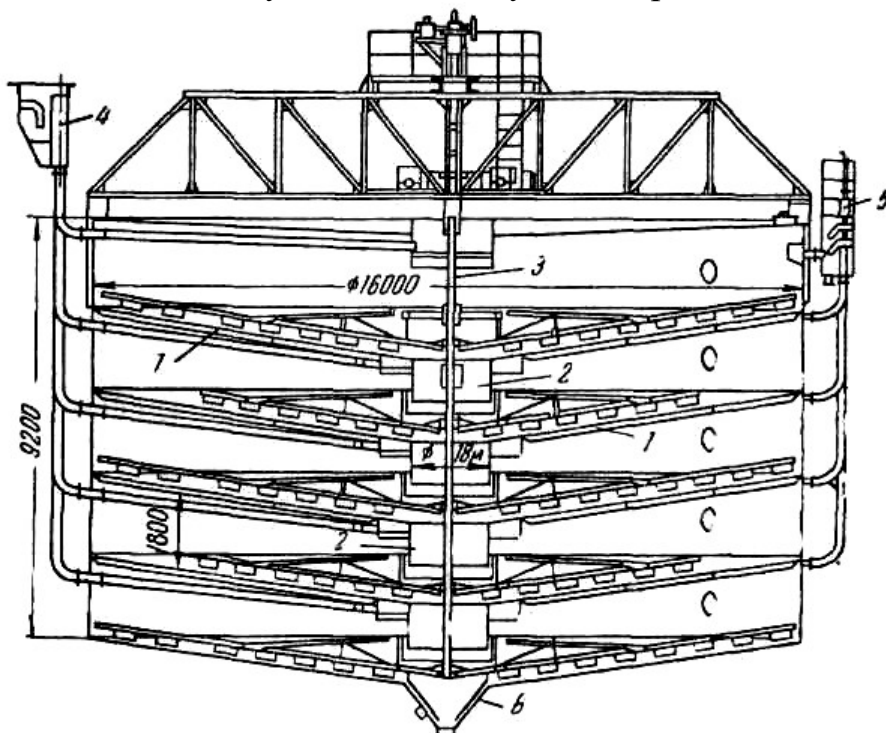


Рис. 137. Многоярусный промыватель: 1 – поды; 2 – переточные стаканы; 3 – вал, несущий лопасти с гребенками; 4 – питающие коробки; 5 – сливные коробки

ки; b – конус для выгрузки сгущенного продукта

Многоярусный промыватель работает подобно обычному сгустителю, но имеет несколько конических подов, образующих камеры. Пульпа подается в каждую камеру отдельно и отдельно отводится слив. Сгущенный продукт из всех камер выгружается через отверстие в днище. Соседние камеры разделяются слоем сгущенного продукта в переточном стакане.

После отделения шлама раствор содержит еще около 0,1 г/л твердых частиц, которые удаляют фильтрованием на фильтр-прессах через ткань или на листовых фильтрах через бумажную массу, нанесенную на металлическую сетку.

20.4.2. РАЗЛОЖЕНИЕ АЛЮМИНАТНОГО РАСТВОРА

Профильтрованный раствор подается на разложение (выкручивание или декомпозицию).

Реакция разложения алюминатного раствора противоположна по направлению реакции, протекающей при выщелачивании. Поэтому легко понять, что для разложения алюмината натрия требуется разбавление раствора и его охлаждение, а также перемешивание и введение затравки.

Предоставляя готовые центры кристаллизации, затравка ускоряет осаждение $Al(OH)_3$ и способствует получению осадка в виде легко фильтруемых крупных частиц. Быстрому осаждению способствует также перемешивание, поддерживающее частицы осадка во взвешенном состоянии: тогда они постоянно окружены раствором и растворенному веществу легко достигнуть поверхности растущего кристалла.

При разложении из раствора выделяется не весь алюминий, а только часть его. Одновременно, как это видно из реакции, повышается щелочность раствора и увеличивается его каустический модуль. Каустический модуль – молярное отношение концентрации щелочи и алюминия в растворе. При этом условно считают, что щелочь находится в виде Na_2O (мол. масса 62), а алюминий – в виде Al_2O_3 (мол. масса 102). Раствор, поступающий на разложение, содержит, например, 120 г/л Al_2O_3 и 130 г/л Na_2O , или соответственно $\frac{120}{102} = 1,18$ моль/л Al_2O_3 и $\frac{130}{62} = 2,1$ моль/л Na_2O . Каустический модуль такого раствора

$$\alpha_K = \frac{2,1}{1,18} = 1,78.$$

К концу передела каустический модуль раствора повышается до 3,4–3,7 за счет уменьшения концентрации алюминия, переходящего в осадок гидрооксида.

Для разложения алюминатных растворов применяют механические, а теперь чаще пневматические мешалки – декомпозеры, устроенные подобно чанам пачука. Диаметр аппарата 7–8 м, высота 25–28 м. От 9 до 16 декомпозеров соединяют каскадно в последовательную цепь; раствор перетекает из одного в другой непрерывным потоком, а общая продолжительность пребывания его в этой системе около 60 ч.

Пульпу $Al(OH)_3$, вытекающую из хвостового декомпозера, направляют в сгустители. Из сгущенного продукта классификацией выделяют наиболее мелкие кристаллы, служащие затравкой, а остальной осадок промывают противоточной декантацией, подобно красному шламу.

Количество глинозема, оборачиваемое в виде затравки, довольно велико – 80–150 % от его выхода в растворах выкручивания (затравочное отношение от 0,8 до 1,5).

Промытую гидроксид алюминия отфильтровывают на вакуум-фильтрах и направляют на сушку и прокаливание (кальцинацию). Общий вид декомпозера показан на рис. 138.

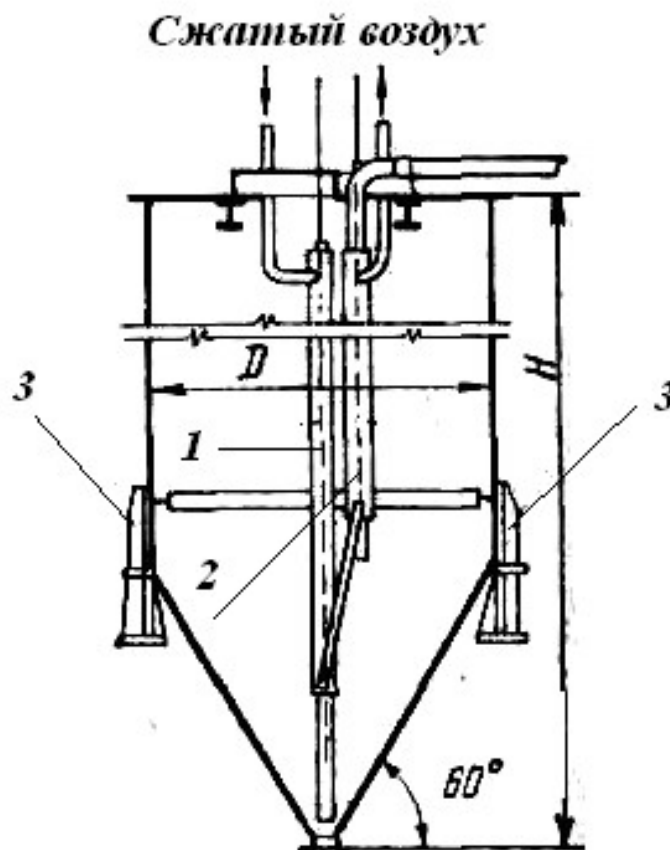


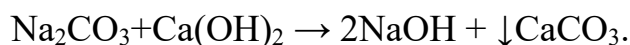
Рис. 138. Декомпозер с воздушным перемешиванием (непрерывного действия)

D = 9 м, H = 33,5 м: 1 – циркуляционный аэролифт; 2 – транспортный аэролифт; 3 – опоры

20.4.3. ВЫПАРКА ОБОРОТНЫХ РАСТВОРОВ И КАУСТИФИКАЦИЯ СОДЫ

Оборотные растворы, получаемые в виде верхнего слива сгустителей, выпаривают для удаления лишней воды и повышения концентрации щелочи. Выпарные аппараты соединяют в последовательную четырехкорпусную систему, работающую под разрежением. Раствор движется навстречу пару. Первый аппарат обогревается свежим паром, а последующие – соковым паром. При охлаждении выпаренного раствора выпадают кристаллы соды, накопившейся от взаимодействия щелочи с углекислотой воздуха и с карбонатами, входившими в состав боксита.

Кристаллы $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ отфильтровывают и превращают в NaOH нагреванием в мешалках с известковым молоком:



Осадок карбоната кальция отфильтровывают и отбрасывают, а раствор упаривают, фильтруют и направляют на приготовление сырой пульпы. Схема выпарного аппарата показана на рис. 139.

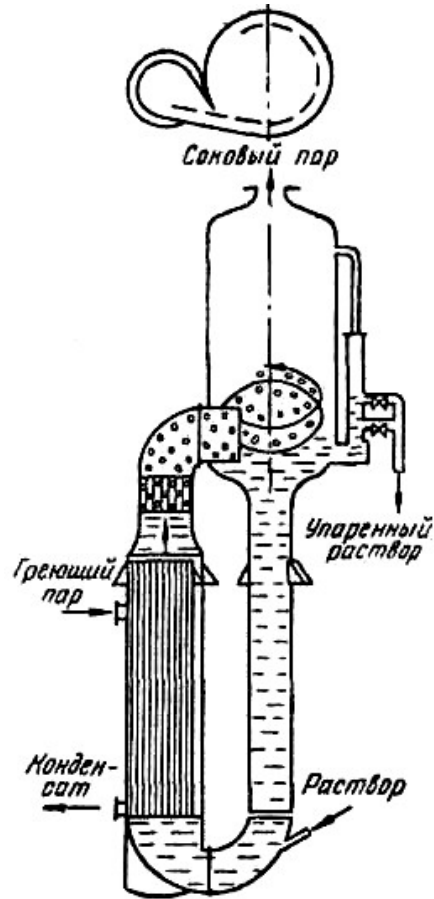
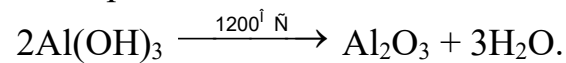


Рис. 139. Выпарной аппарат

20.4.4. КАЛЬЦИНАЦИЯ ГИДРОКСИ АЛЮМИНИЯ

Кальцинация необходима для удаления воды из молекулы $\text{Al}(\text{OH})_3$ и получения глинозема по реакции:



Трубчатая вращающаяся печь для кальцинации представляет собой стальную трубу диаметром 4,5 м и длиной до 110 м, выложенную внутри шамотным кирпичом (рис. 140).

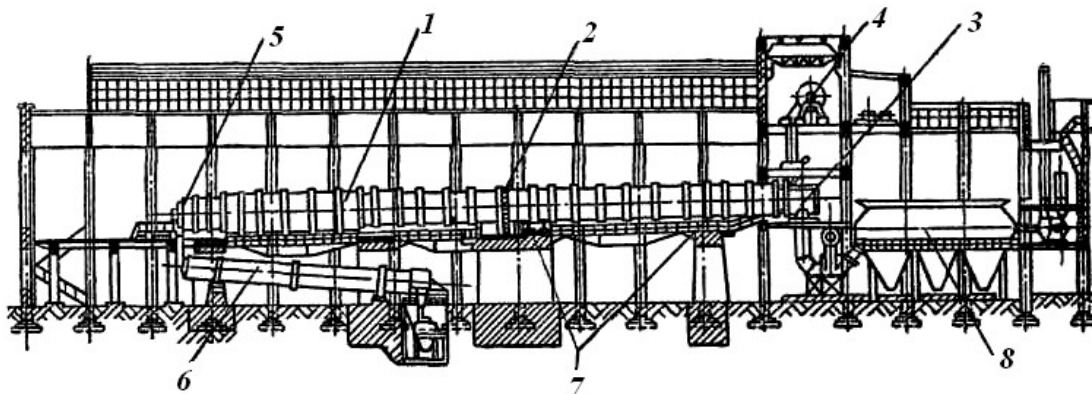


Рис. 140. Печь для кальцинации глинозема: 1 – трубчатая печь; 2 – привод для вращения трубы; 3 – загрузочная головка; 4 – вакуум-фильтр; 5 – топочная (разгрузочная) головка; 6 – холодильник для глинозема; 7 – опорные ролики; 8 – осадительная камера

Труба установлена на роликах с уклоном около 3 град. к горизонту и вращается от привода со скоростью 1–2 об/мин. С опущенного конца через разгрузочную (топочную) головку в трубу введена нефтяная форсунка или газовая горелка. Навстречу горячим газам от горения топлива по трубе пересыпается гидроокись алюминия. Ее непрерывно загружают из смесителя через загрузочную головку в приподнятый конец трубы вместе с оборотной пылью.

Горячий глинозем из печи попадает в холодильник, устроенный также в виде наклонной вращающейся трубы, орошаемой снаружи водой для охлаждения.

Выходящие из печи дымовые газы уносят в виде пыли до 50–60 % от загружаемого глинозема в печь, поэтому пыль улавливают пылеуловителями.

Только осадительной камеры недостаточно для полного улавливания пыли, поэтому вслед за ней устанавливают батарейные циклоны или электрофильтры. Так как частицы глинозема выносятся газами еще до полного их обезвоживания, пыль смешивают с сырым глиноземом и возвращают на кальцинацию.

Готовый глинозем выгружается из холодильника через мелкую сетку в бункер, а оттуда транспортируется по трубам сжатым воздухом в бункера (силосы) цеха электролиза.

20.5. ПРОИЗВОДСТВО ГЛИНОЗЕМА СПОСОБОМ СПЕКАНИЯ

20.5.1. СПЕКАНИЕ БОКСИТА

После крупного и среднего дробления боксит и известняк измельчают в шаровых мельницах в среде оборотного содового раствора; сюда же добавляют свежую соду. Из мельниц пульпу выпускают в бассейны с мешалками, где состав ее контролируют и корректируют. Спекание ведут в трубчатых вращающихся печах, похожих на печи для кальцинации глинозема (рис. 141).

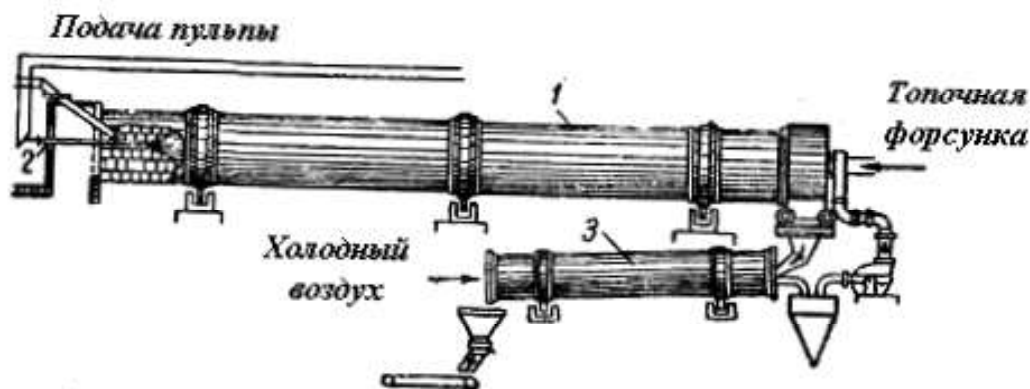
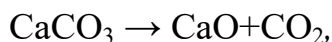


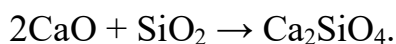
Рис. 141. Аппаратурная схема спекания мокрой шихты: 1 — трубчатая печь; 2 — форсунки для разбрызгивания пульпы; 3 — холодильник для спека

В горячей зоне печи сжиганием распыленного мазута или газа температура поддерживается в пределах 1200–1300 °С. Шихта подается в печь в виде пульпы, содержащей около 40 % воды. Ее вдувают особыми форсунками навстречу потоку горячих газов. Брызги пульпы высыхают налету и ее твердые частицы падают и перемещаются по трубе к участкам все более высоких температур.

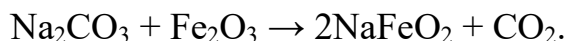
При 900 °С известняк энергично разлагается:



а при дальнейшем нагревании до 1100 °С оксид кальция связывает кремнезем в силикат:



Основная реакция спекания — образование алюмината натрия из окиси алюминия и соды — завершается при температуре около 1200 °С. Одновременно сода реагирует и с оксидом железа, образуя феррит натрия:



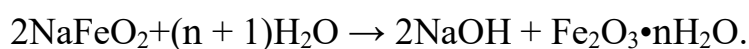
Из печи спек поступает в холодильник, а затем в приемные бункера.

В результате спекания получается кусковой, пористый, слегка оплавленный спек темно-серого цвета и печные газы.

Шихта, уносимая газами в виде пыли, улавливается пылеуловителями и возвращается на спекание.

20.5.2. ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ СПЕКА

Измельченный спек выщелачивают горячей водой, стремясь возможно полнее перевести в раствор алюминат натрия. Феррит натрия при этом гидролизуется, освобождая щелочь:



Для наиболее полного выщелачивания алюмината натрия требуется тонкое измельчение спека и достаточно продолжительное перемешивание его с горячей водой, а затем отделение и промывка нерастворимого остатка.

Все эти переделы сложны и дороги; кроме того, они существенно повышают извлечение алюминия только из бедных шихт. Поэтому, перерабатывая достаточно богатое сырье, часто ограничиваются измельчением спека до крупности около 7 мм и применяют проточное выщелачивание в трубчатых выщелачивателях.

Трубчатый выщелачиватель (рис. 142) – наклонно вращающаяся стальная труба, например, длиной 60 м и диаметром 3,6 м. В трубе укреплена дырчатая спираль. При вращении она передвигает спек вверх по трубе, а через отверстия навстречу спеку поступает вода или алюминатный раствор. При растворении алюмината натрия выделяется тепло, от этого раствор чрезмерно разогревается, поэтому трубу охлаждают водяными холодильниками и просасывают через нее воздух, способствующий испарению воды, а, следовательно, и охлаждению.

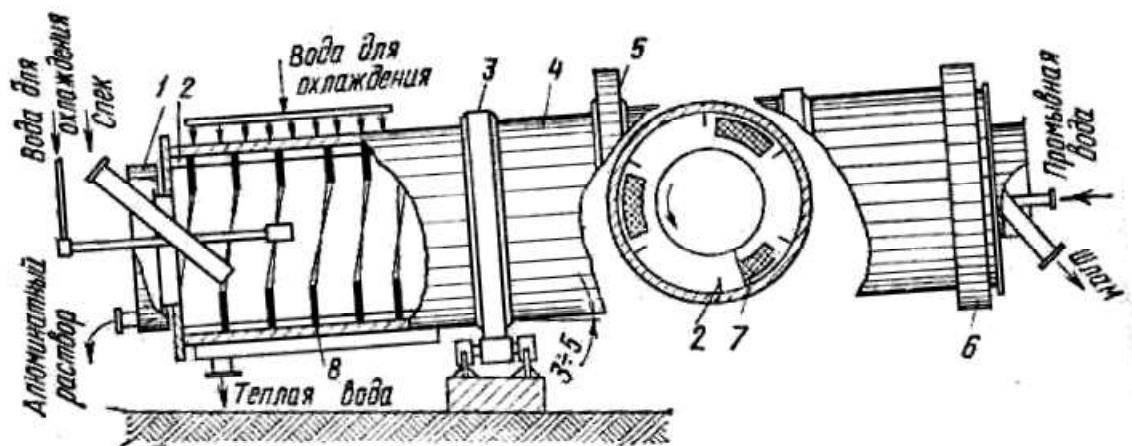


Рис. 142. Трубчатый выщелачиватель: 1 – загрузочная головка; 2 – лопатки; 3 – опорные бандажы и ролики; 4 – стальной корпус; 5 – приводная шестерня; 6 – ковшевой подъемник шлама; 7 – отверстия в центральных витках; 8 – витки

На других заводах проводят выщелачивание просачиванием в диффузорах. Кусковой спек загружают сверху и он ложится слоем высотой до 5 м на колосниковую решетку – мелкую сетку.

Под решетку подают горячую воду; она заполняет диффузор, просачиваясь через слой спека, и отводится сверху. Последовательно соединенные 12–14 диффузоров работают непрерывно, растворы перетекают из одного в другой. В один конец батареи подается горячая вода, а из другого сливается крепкий раствор алюмината натрия. Все диффузоры соединены трубопроводами; с помощью кранов можно отключить любой из них, не нарушая работы остальных.

Для разгрузки остатка от выщелачивания открывают люк в нижней части диффузора.

Допустим, что в последовательной цепи работают 10 диффузоров, причем № 1 только что включен, а в № 10 выщелачивание заканчивается. Кроме работающих диффузоров, в системе есть, по крайней мере, еще один аппарат, который в данное время загружают спеком. Когда выщелачивание в диффузоре № 10 закончится, его отключат на разгрузку, а в начало цепи поставят только что загруженный диффузор. Нумерация от этого сдвигается на единицу, и он станет аппаратом № 1.

Выщелачивание в диффузорах исключает необходимость отделения раствора от красного шлама и дает достаточно крепкие растворы алюмината натрия. Наряду с этим извлечение не всегда высокое из-за большой крупности кусочков спека, их неподвижности в диффузоре и не-

равномерного движения растворов по поперечному сечению столба спека. Кроме того, этот метод требует больших затрат ручного труда.

Общий вид диффузора для выщелачивания спека показан на рис. 143.

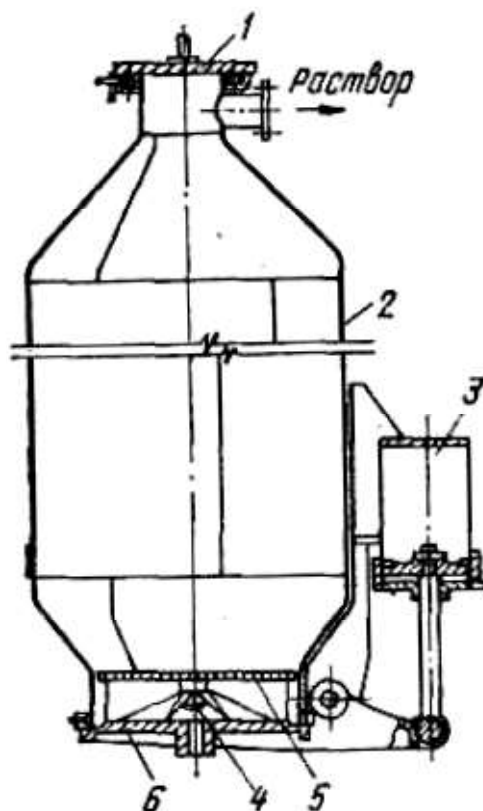


Рис. 143. Диффузор для выщелачивания спека: 1 – крышка загрузочного люка; 2 – стальной корпус; 3 – прижимное гидравлическое устройство нижней крышки; 4 – отверстие для подачи растворителя; 5 – решетка откидной крышки; 6 – крышка разгрузочного люка

20.5.3. ОБЕСКРЕМНИВАНИЕ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ

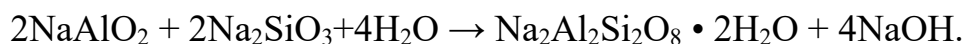
Растворы алюмината натрия содержат от 80 до 240 г/л Al_2O_3 . Растворы из диффузоров наиболее богаты, а полученные из измельченного спека в мешалках – сравнительно бедны.

Независимо от способа выщелачивания в растворах всегда есть примеси кремневой кислоты в виде силиката натрия. Загрязненность растворов характеризуют кремневым модулем – отношением концентрации

$$\alpha_{\text{КР}} = \frac{C_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{C_{\text{SiO}_2}}.$$

Кремневый модуль раствора после выщелачивания обычно ниже 300, и его надо повысить удалением SiO_2 до $\alpha_{\text{КР}} = 450\text{--}550$.

Кремнезем удаляют нагреванием раствора в батарее автоклавов при 160–170 °С в течение 2–3 ч. Нагревание способствует быстрому завершению реакции между алюминатом и силикатом натрия:



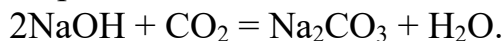
Такое же нагревание с добавкой извести приводит к образованию алюмосиликата кальция:



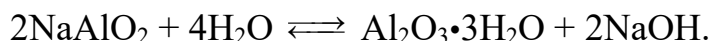
Обескремнивание проводят в батареях автоклавов, подобных применяемым для варки боксита по способу Байера. Осадок алюмосиликатов – белый шлам после сгущения и фильтрования направляют в шихту спекания.

20.5.4. КАРБОНИЗАЦИЯ

Цель карбонизации – выделить из раствора чистый гидрат оксида алюминия. Карбонизация заключается в продувке в течение 8–10 ч при температуре 75–80 °С через раствор алюмината натрия очищенных газов из печей спекания, содержащих 10–12 % CO_2 . Газы перед этим очищают от пыли. Углекислота реагирует с содержащимся в растворе едким натром по реакции:



По мере превращения едкой щелочи в углекислую стойкость алюминатного раствора падает и начинается его распад по реакции:



Выделяющаяся при реакции едкая щелочь вновь связывается углекислотой. Разложение алюминатного раствора при карбонизации является, таким образом, следствием гидролиза алюмината натрия. В отличие от выкручивания при карбонизации разложение идет быстро и как угодно полно. Процесс осуществляется практически до конца за 7–8 ч. Ход процесса показан на графике (рис. 144). Заслуживает особого внимания поведение остаточного кремнезема во время карбонизации. Как следует из графика, содержание кремнезема в растворе практически не меняется в течение нескольких часов, но резко снижается в последний период, когда в растворе остается мало глинозема. В связи с этим, стремясь получить для производства алюминия чистый глинозем, карбонизацию обычно не доводят до конца.

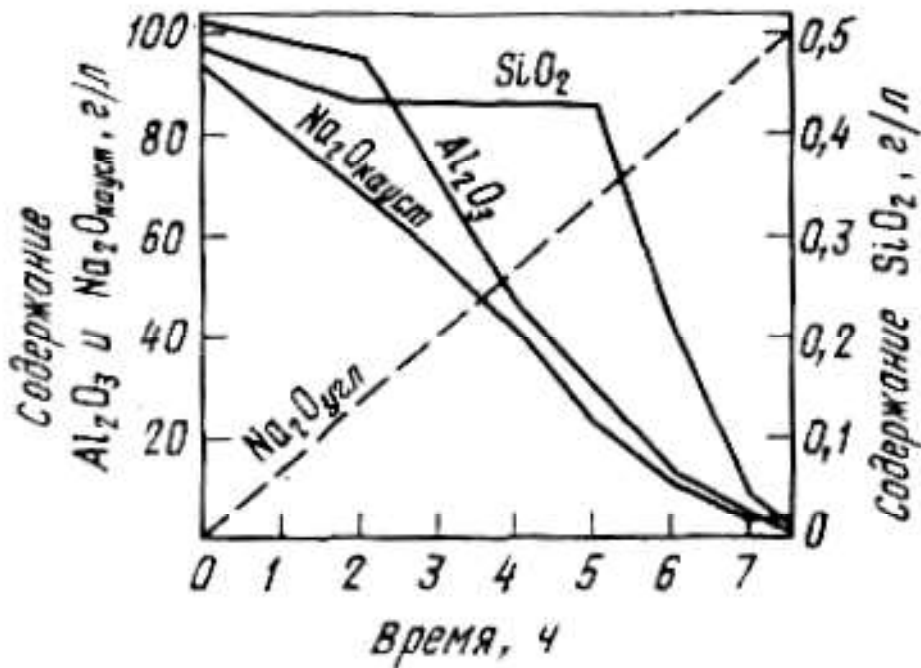


Рис. 144. Кривые карбонизации алюминатного раствора

Оставшийся после неполной карбонизации алюминатный раствор либо возвращают в производство, либо выделяют из него гидрат оксида алюминия низкого качества. Целесообразно после неполной карбонизации непродолжительное время выкручивать гидратную пульпу, прекратив подачу газа. Такой способ разложения раствора занимает больше времени, но дает возможность получить чистый крупнокристаллический гидрат и оборотный раствор с повышенным каустическим отношением. Это обстоятельство важно для обеспечения большей стойкости алюминатных растворов во время выщелачивания, так как наличие в оборотном растворе едкой щелочи предотвращает возможный гидролиз алюмината до разложения феррита натрия и обеспечивает образование нужного количества едкой щелочи (что особенно важно при переработке спеканием маложелезистых бокситов).

При карбонизации, так же как и при выкручивании, необходимо получить не только чистый гидрат, но и кристаллы нужного размера (~60 мкм). Мелкокристаллический осадок усложняет последующие операции. Крупнокристаллический гидрат, состоящий из друз, обычно содержит больше неотмываемой соды, что ухудшает качество глинозема.

Карбонизацию проводят в цилиндрических чанах — карбонизаторах с цепными мешалками (рис. 145), либо в цилиндро-конических чанах с пневматическим перемешиванием.

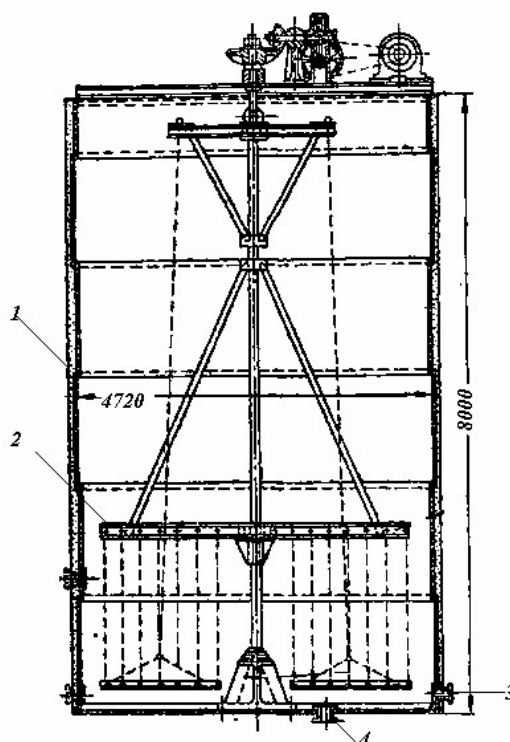


Рис. 145. Карбонизатор: 1 – бак; 2 — цепная мешалка; 3 – барботер для подачи углекислоты; 4 – сливной патрубков

Карбонизатор – стальной цилиндрический бак диаметром до 6 м и высотой 8 м, имеющий барботеры для подачи газа и цепную мешалку. Наиболее производительна и удобна для автоматизации непрерывная карбонизация, которую проводят в нескольких карбонизаторах, соединенных последовательно.

Гидроксид алюминия отделяют от содового раствора, промывают и кальцинируют так же, как и по способу Байера. Обратный содовый раствор концентрируют выпариванием и направляют на приготовление шихты мокрого спекания.

Способ спекания в вариантах может быть успешно применен для получения глинозема не только из высококремнистых бокситов, но и из других алюминиевых руд, например из нефелинов и некоторых видов глин.

20.6. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ СРАВНЕНИЕ СПОСОБОВ ПРОИЗВОДСТВА ГЛИНОЗЕМА. КОМБИНИРОВАННЫЕ СХЕМЫ

Наибольшую долю стоимости глинозема составляют затраты на боксит, реагенты, топливо и энергию. Другие расходы сравнительно невелики и мало зависят от технологии производства.

Сравним сначала средние округленные данные о расходе реагентов, топлива и энергии, т/т глинозема:

	Щелочь	Пар	Топливо	Сода	Известняк
Способ Байера	0,09	8,7	0,2	–	–
Способ спекания	–	6,4	1,5	0,32	1,5.

Щелочь в 3–4 раза дороже соды, а известняк сравнительно дешев. Однако затраты на топливо в способе спекания существенно больше, они заставляют применять этот способ по возможности реже.

Затраты боксита зависят от содержания Al_2O_3 и коэффициента его извлечения. Например, при 50 % Al_2O_3 в боксите и извлечении алюминия на 80 % на 1 т глинозема потребуется

$$\frac{1 \cdot 100 \cdot 100}{80 \cdot 50} = 2,5 \text{ т боксита.}$$

Потери алюминия и щелочи при работе по способу Байера зависят от содержания кремнезема. Поэтому при оценке качества боксита учитывают не только содержание в нем Al_2O_3 , но и SiO_2 , пользуясь кремневым модулем $\alpha_{кр} = \frac{Al_2O_3 \%}{SiO_2}$. Для способа спекания кремневый модуль имеет малое значение: кремнезем связывается известью и мало влияет на потери Al_2O_3 .

Сопоставление расходов на сырье с прочими затратами показывает выгодность способа Байера только для бокситов с $\alpha_{кр} > 8$. Способ спекания заведомо лучше при $\alpha_{кр} < 7$. Для бокситов, в которых $8 > \alpha_{кр} > 7$, разработаны комбинированные процессы, сочетающие автоклавную варку боксита со спеканием. Они известны в двух основных вариантах.

По первому из них – параллельному – удастся снизить расход щелочи и заменить ее более дешевой содой. Для этого одну часть боксита подвергают автоклавной варке, а другую (меньшую) спекают с содой и известняком. После выщелачивания спека и обескремнивания раствор из ветви спекания смешивают с раствором автоклавного процесса и вместе выкручивают. Соду, которая выделяется при выпарке оборотного раствора, используют для спекания. Количество боксита, поступающее в каждую из ветвей производства, рассчитывают так, чтобы потери щелочи можно было компенсировать преимущественно введенной в процесс содой.

Параллельный вариант выгоден при переработке на одном заводе высококремнистых и низкокремнистых бокситов.

При последовательном варианте, кроме замены щелочи содой, достигают и большого извлечения алюминия из бокситов с низким кремневым модулем. Весь боксит подвергают автоклавному выщелачиванию, а полученный красный шлам – спеканию с содой и известняком.

При спекании алюминат натрия образуется как из введенной в шихту соды, так и из щелочи, содержащейся в красном шламе:



Растворы, получаемые в результате автоклавного выщелачивания и выщелачивания спека, выкручивают вместе. Соду, выделяемую при выпарке обратного раствора, полностью используют для спекания и этим избавляются от необходимости ее каустификации.

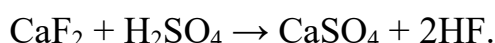
Последовательный вариант сохраняет основной недостаток спекания – высокий расход топлива.

20.7. ЭЛЕКТРОЛИЗ ГЛИНОЗЕМА

20.7.1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТА

Главную составную часть электролита – криолит Na_3AlF_6 сначала добывали из недр. Месторождения этого минерала редки, они не смогли обеспечить быстрый рост производства алюминия и криолит стали синтезировать.

Сырьем для этого служит природный флюорит (плавиковый шпат) CaF_2 . Минерал измельчают, обогащают флотацией и обрабатывают при температуре около 200 °С крепкой серной кислотой. При этом выделяется газообразный фтористый водород:



Примесь кремнезема дает с HF также летучий продукт SiF_4 .

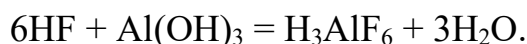
Смесь газов HF и SiF_4 поглощают водой, получая плавиковую кислоту HF, загрязненную кремнефтористоводородной кислотой H_2SiF_6 .

Соль Na_2SiF_6 менее растворима в воде, чем NaF, поэтому при добавлении соды кремнефтористый натрий выпадает в осадок:



Очищенную таким образом и отфильтрованную плавиковую кислоту обрабатывают стехиометрическим количеством гидроксида алюминия,

получая фтороалюминиевую кислоту:

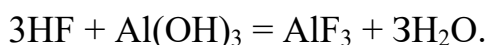


Последующая нейтрализация H_3AlF_6 содой дает криолит:

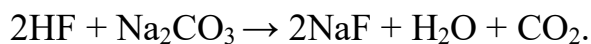


Криолит трудно растворим в воде, поэтому он выпадает в осадок, который отфильтровывают и сушат.

Нейтрализуя плавиковую кислоту большим количеством гидроксида алюминия, получают фтористый алюминий:



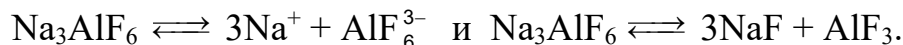
Действием соды на ту же кислоту получают фтористый натрий:



Для производства алюминия электролизом нужны все три соли: Na_3AlF_6 , NaF и AlF_3 .

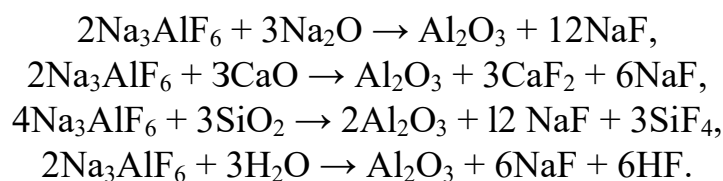
Криолит Na_3AlF_6 плавится при 1000°C ; добавки AlF_3 или NaF несколько понижают температуру его плавления.

В расплаве криолит диссоциирует двояко:



Фтористый алюминий имеет сравнительно высокое давление паров: температура кипения его 1260°C . При продолжительном нагревании жидкого криолита из него частично испаряется AlF_3 .

Примеси Na_2O , H_2O , CaO и SiO_2 , свойственные криолиту и глинозему, разлагают криолит в расплаве по реакциям:



По всем этим причинам криолитовое отношение $\frac{3\text{NaF}}{\text{AlF}_3} = 3$ в расплаве может увеличиваться, а от него зависят свойства электролита.

Иногда наблюдается обратное явление – понижение криолитового отношения из-за впитывания NaF в угольную футеровку ванны в начальный период ее работы. Тогда в электролит добавляют фтористый

натрий. Таким образом, отдельные фториды алюминия и натрия нужны для регулирования криолитового отношения, наиболее благоприятные величины, которого от 2,6 до 2,8.

Расплавленный криолит способен растворять в себе глинозем, с повышением концентрации которого до 15 % температура затвердевания расплава понижается. Для электролиза алюминия наиболее удобны электролиты, содержащие от 1,3 до 8 % Al_2O_3 .

Примесь фтористого кальция всегда присутствует в криолите, а при продолжительной работе ванны ее накапливается до 2–3 %. В этой концентрации фтористый кальций снижает температуру начала затвердевания электролита. Такое же и иное благоприятное действие оказывают применяемые иногда добавки MgF_2 и $NaCl$.

При сравнении напряжений разложения окиси алюминия и фторидов, входящих в электролит, видим, что восстановление натрия, кальция и магния на катоде, а также фтора на аноде во время электролиза Al_2O_3 происходить не может. Напряжения разложения этих солей при 950 °С имеют следующие величины, В:



Ионы натрия, концентрация которых в электролите довольно велика, могут восстанавливаться на катоде только при обеднении прикатодного слоя глиноземом вследствие задержки загрузки или плохого размещения. Восстановленный натрий испаряется и сгорает.

20.7.2. РАСХОД ЭНЕРГИИ НА ЭЛЕКТРОЛИЗ

По закону Фарадея для восстановления на катоде 1 г алюминия теоретически необходимо $\frac{26,8}{9} = 2,977$ А · ч (здесь 9 – эквивалентная масса алюминия). В действительности не весь ток выделяет алюминий, часть его расходуется на бесполезные побочные процессы восстановления примесей и другие, о которых речь ниже. Практически необходимое количество тока больше теоретически необходимого:

$$\frac{(It)_T}{(It)_{\text{пр}}} = K_T$$

где K_T – выход по току, выраженный в долях единицы или в процентах.

Напряжение, необходимое для электролиза, выше теоретически необходимого для разложения Al_2O_3 (E_p).

Ток, протекающий через ванну, преодолевает сопротивление ее це-

пи, состоящей из электролита, электродов и контактов подводки. Наибольшее слагаемое этой суммы – сопротивление электролита. Для преодоления сопротивления ванны R необходимо напряжение, равное IR , где I – сила тока, тогда напряжение на ванне

$$v = E_p + IR.$$

Чтобы получить расход энергии (в киловатт·часах), надо все члены уравнения умножить на силу тока и время:

$$v \cdot It = E_p \cdot It + I^2 \cdot Rt.$$

Теперь видно, что затрата энергии на электролиз ($v \cdot It$), выраженная в киловатт·часах, складывается из двух величин: $E_p \cdot It$, затрачиваемой непосредственно на электролиз, и $I^2 \cdot Rt$, выражающей закон Джоуля, расходуемой на нагревание электролита.

Практически напряжение на ванне обычно равно 4,5–5,0 В. Подводимая энергии к ванне, расходуется на сохранение необходимой высокой температуры электролита в количестве 67 % и только около 33 % – на электролиз.

Приняв $K_T = 0,88$ и $v = 4,9$ В (с учетом потерь в подводке), легко вычислить расход энергии на получение одной тонны алюминия, кВт·ч/т:

$$W = \frac{2,977 \cdot 10^6}{10^3} \cdot \frac{v}{K_0} = \frac{2,977}{0,88} \cdot 10^3 \cdot 4,9 \approx 16500$$

Множители 10^6 и 10^3 введены соответственно для перехода от граммов к тоннам и от ваттов к киловаттам.

Некоторые заводы работают экономнее; однако всегда для получения алюминия требуются большие затраты энергии, путем к снижению которых может быть повышение выхода по току и снижение напряжения на ванне.

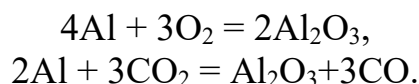
20.7.2.1. Выход по току

Выше уже отмечалось, что часть тока затрачивается на побочные процессы. Рассмотрим важнейшие из них.

1. Примеси железа и кремнезема, внесенные в электролит его составляющими или перешедшие из угольной футеровки и анодов, могут восстанавливаться на катоде вместе с алюминием. Они не только требуют лишних затрат тока, но и загрязняют металл.

2. Металлический алюминий несколько растворим в электролите. Распространяясь в объеме ванны и достигая анода, он окисляется кис-

лородом и углекислотой:



3. Металлический алюминий, особенно растворенный или взвешенный в электролите в виде мелких капель, способен также окисляться до субгалогенидов AlF и AlCl , например по реакции:



Распространяясь в электролите, эти соединения окисляются на аноде. На получение металла, окислившегося впоследствии на аноде, также затрачен ток. Можно считать, что это — потеря тока.

4. Скорость окисления увеличивается при сближении анода с катодом (межполюсное расстояние) и возрастает с температурой. Температура также зависит от межполюсного расстояния. С увеличением его возрастает сопротивление и повышается температура. Для точного регулирования этих взаимно зависящих условий электролиза требуется применение автоматики.

20.7.2.2. Напряжение на ванне

Другая причина высоких затрат энергии на получение алюминия связана с напряжением на ванне. Для экономии энергии это напряжение надо снижать. Главный фактор здесь – межполюсное расстояние, определяющее толщину слоя электролита между электродами. Чем оно больше, тем больше сопротивление и падение напряжения. Вместе с тем при сближении электродов понижается выход по току из-за усиленного окисления металла. Практикой выбрано межполюсное расстояние в пределах от 40 до 50 мм. Оно регулируется автоматически по измерению сопротивления слоя электролита между электродами ванны.

Напряжение можно снизить также, увеличив электропроводность расплава за счет большего криолитового отношения или повышения температуры; однако и то, и другое сопряжено с потерями тока из-за возможности совместного разряда ионов Na^+ либо усиленного окисления алюминия на аноде. Перегрев способствует и испарению AlF_3 .

Добавки NaCl или MgCl_2 повышают электропроводность расплава, а CaF_2 и MgF_2 ее понижают. Те и другие при суммарном содержании до 10% мало влияют на напряжение. Вместе с тем они полезны, так как понижают температуру начала затвердевания электролита и температу-

ру электролиза, сокращая потери тока, связанные с перегревом ванны.

20.7.2.3. Плотность тока

Плотность тока – отношение силы тока в амперах к площади катода в квадратных сантиметрах. Она определяет производительность ванны.

Повышая плотность тока, можно получить в той же ванне больше металла. Однако чем выше плотность тока, тем выше напряжение на ванне и затраты энергии на электролиз. Катодная плотность тока, установленная многолетним опытом производства, составляет 0,7–1,1 А/см².

20.7.2.4. Анодный эффект

Как уже указывалось, при электролизе на аноде выделяются газы, кислород дает с углеродом анода СО и СО₂. Если жидким электролитом хорошо смачивается угольный анод, пузырьки газов удаляются легко, а при плохой смачиваемости они сливаются в сплошную газовую прослойку (рис.146).

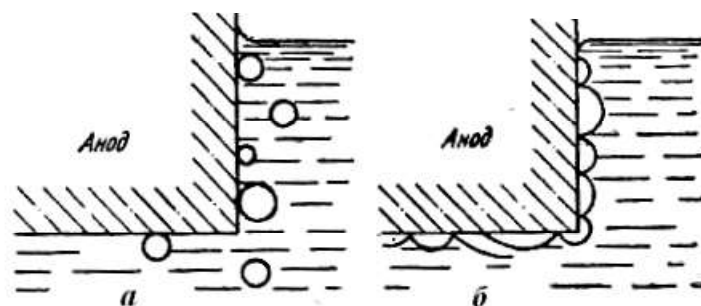


Рис. 146. Образование газовой пленки на угольном аноде при анодном эффекте: а – газовые пузыри при нормальном ходе электролиза, (электролит: крио-лит +10 % глинозема); б – образование газовой пленки, вызывающей анодный эффект, (электролит: крио-лит +0,6 % глинозема)

Смачиваемость зависит от содержания Al₂O₃ в электролите. Пока глинозема много, смачиваемость анода хорошая, а когда Al₂O₃ становится менее 1 %, она резко ухудшается. Между анодом и электролитом возникает слой газов, не проводящий тока. Сопротивление цепи ванны резко возрастает, вместе с этим увеличивается и расход энергии.

Чтобы вовремя обнаружить анодный эффект, параллельно ванне включают лампочку на 30–40 В. При нормальной работе она не горит: обычного напряжения на ванне недостаточно для накала. С наступлением анодного эффекта напряжение повышается и лампа загорается. Анодный эффект – сигнал для загрузки новой порции глинозема; однако свя-

занное с этим резкое повышение напряжения увеличивает расход энергии и обходится дорого. Поэтому анодные эффекты стараются предупредить своевременной загрузкой глинозема, допуская появление их не чаще одного раза за 3–5 суток.

20.7.3. УСТРОЙСТВО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА И ЕГО РАБОТА

Для производства алюминия электролитическим способом необходимы следующие угольные изделия:

- подовые блоки для футеровки пода электролизера, являющиеся одновременно и катодами, размером 400x400x550 мм;
- жидкая или твердая анодная масса для формирования самообжигающегося анода или обожженные аноды;
- плиты разных размеров для футеровки боковых стенок алюминиевых ванн.

Для получения этих изделий необходимы исходные углеродистые материалы с ограниченным содержанием золы, так как она рано или поздно перейдет в электролит и загрязнит алюминий. Кроме того, обожженные угольные изделия должны быть достаточно прочны (сопротивление сжатию 25–35 МПа) и плотны (пористость не выше 25 %).

Для производства электродов применяют два вида исходного сырья:

- твердые углеродистые материалы, составляющие основу электрода;
- связующие вещества, назначение которых прочно скреплять зерна основы.

В качестве твердых составляющих используют лучшие сорта антрацита, нефтяной и пековой (смоляной) кокс, т. е. остатки после крекинга нефти или перегонки каменноугольной смолы, характеризующихся малой зольностью (0,3–0,4 %).

Связующим служит пек – промежуточный продукт перегонки каменноугольной смолы, имеющий температуру размягчения 45–85 °С.

Антрацит, нефтяной или пековой кокс отдельно измельчают до 30–50 мм. Затем их прокаливают в трубчатых или ретортных печах. Цель прокаливания – удалить летучие вещества до содержания их не более 0,15–0,20 %, а также понизить реакционную способность материала, уменьшить его объем, увеличить прочность и электропроводность. Эти изменения достигаются при нагреве до 1300 °С без доступа воздуха. Прокаленный материал измельчают, рассеивают по крупности и направляют на дозировку.

Дозирование состоит в подборе опытным путем нужной порции нескольких классов крупности и смешивании их с расплавленным связующим.

После тщательного перемешивания в механических лопастных смесителях при 90–120 °С смесь поступает на прессование под давлением (25–40 МПа). При чрезмерном давлении твердые частицы могут раздавливаться, при малом давлении изделия получаются непрочными. Прессуют изделия либо в глухую матрицу, либо продавливают через мундштук.

После прессования заготовки еще недостаточно прочны и электропроводны. Для улучшения этих свойств заготовки обжигают без доступа воздуха при 1400 °С в камерных или туннельных печах.

Во время обжига электродов происходит коксование связующего (пека), в результате чего изделие приобретает необходимые твердость и прочность, а также повышенную электропроводность. Процесс обжига ведут с нарастанием температуры по определенному графику в течение ~ 200 ч. Во избежание растрескивания изделий их охлаждение также должно быть медленным. В качестве примера дана схема производства обожженных угольных изделий (рис. 147).

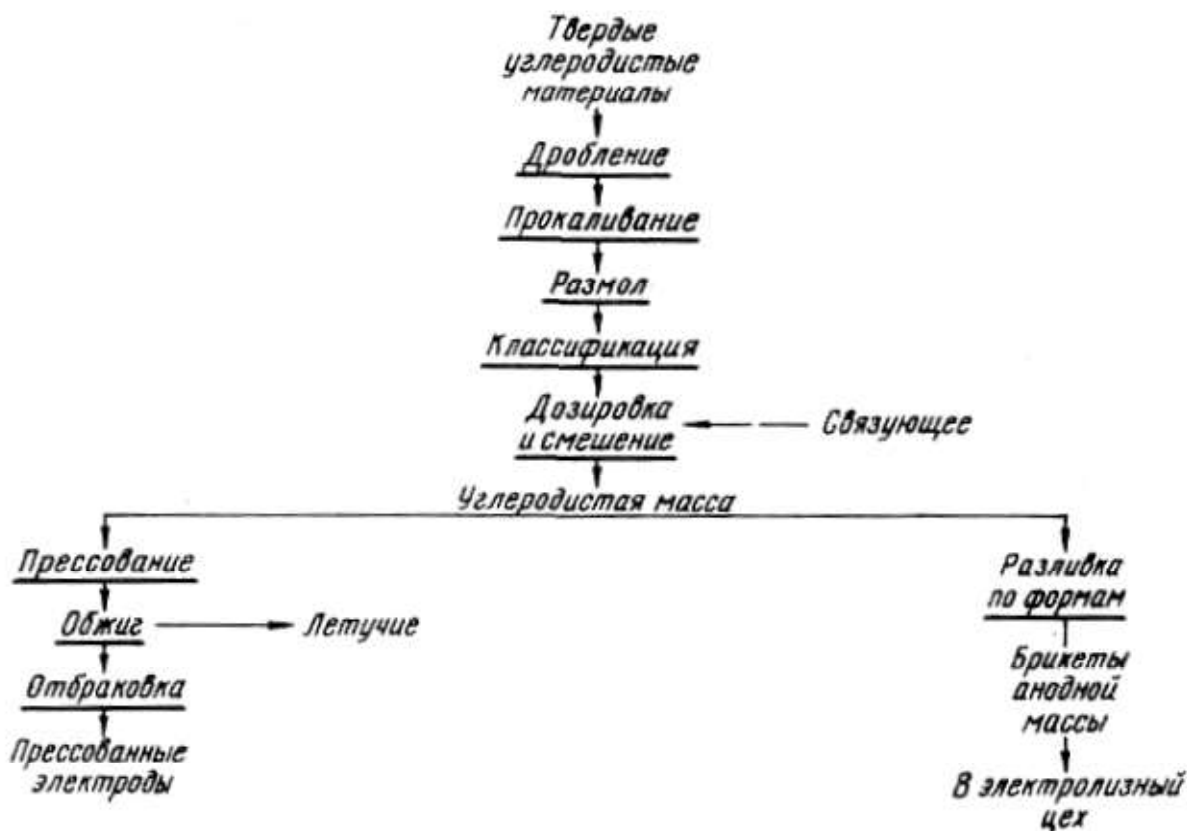


Рис. 147. Технологическая схема производства угольных изделий

При производстве анодной массы прессование и тем более обжиг не нужны. Шихта для изготовления массы отличается содержанием большого количества связующих, а также отсутствием антрацита.

На некоторых алюминиевых, магниевых и других заводах используют графитированные электроды, отличающиеся от угольных высокими электропроводностью и теплопроводностью, а также большей стойкостью против воздействия хлора и кислорода. Графитизация происходит при нагревании обожженных угольных электродов в электрических печах сопротивления при температуре около 2500 °С без доступа воздуха в течение 60–75 ч.

Дополняя описание ванны, схема которой была показана на рис. 128, надо сказать, что она устанавливается на бетонном фундаменте, поверх которого кладут несколько слоев кирпича. Подину выкладывают из угольных блоков – параллелепипедов размером 400 х 400 х 550 мм, а стены – из угольных плит. Снаружи стены укреплены кирпичной кладкой, засыпкой из шамота и заключены для прочности в стальной кожух с ребрами жесткости. В подовых блоках сделаны канавки, в которые закладывают стальные стержни и заливают их чугуном. К этим стержням крепятся шины, подводящие ток.

На конструкции из стальных балок над ванной подвешен анод в кожухе из листового алюминия толщиной около 0,9 мм. В кожух загружают анодную массу; нагреваясь, она плавится, затем густеет и твердеет.

Нижние слои массы, погруженные в электролит, спекаются, образуя твердый «конус спекания», показанный на рис. 128. По мере сгорания анод постепенно опускают с помощью особого механизма, конец алюминиевой обечайки при этом плавится. Сверху в кожух периодически добавляют свежую анодную массу.

Ток к аноду подводится стальными штырями, расположенными в четыре горизонтальных ряда (на рисунке видны два). Два нижних ряда штырей – рабочие, они служат для подвода тока и крепления анода на подвесном устройстве. По мере сгорания и опускания анода нижние штыри выдергивают пневматическим механизмом и забивают выше следующего ряда, который теперь становится рабочим.

Анод описанного устройства называют непрерывным, самообжигающимся, с боковым подводом тока. Прежде пользовались заранее обожженными угольными анодами и заменяли их по мере сгорания. Самообжигающиеся аноды оказались более выгодными и удобными; теперь они приняты почти повсеместно и применяются также в электропечах, например при выплавке никелевых штейнов.

Размеры и производительность ванны характеризуют ее электрической мощностью или силой тока – амперной нагрузкой. Амперная

нагрузка современных ванн с боковым подводом тока к аноду составляет от 60000 до 100000 А.

Площадь подошвы анода и геометрические размеры ванны можно определить, исходя из обычной плотности тока в 1 А/см^2 или 10000 А/м^2 ; площадь анода при нагрузке в 100000 А будет $100000: 10000 = 10 \text{ м}^2$.

Штыри, подводящие ток, не удается забивать слишком глубоко. В связи с этим ширина анода ограничена степенью равномерности распределения тока, а повышение нагрузки ванны – ее длиной. При забивке штырей сверху анод может быть более широким, а ванна более производительной.

Ванны с верхним подводом тока делают на нагрузку до 140000 А. Штыри в анод устанавливают сверху, располагая их в 2–4 ряда: концы штырей находятся на разных уровнях по высоте (рис. 148).

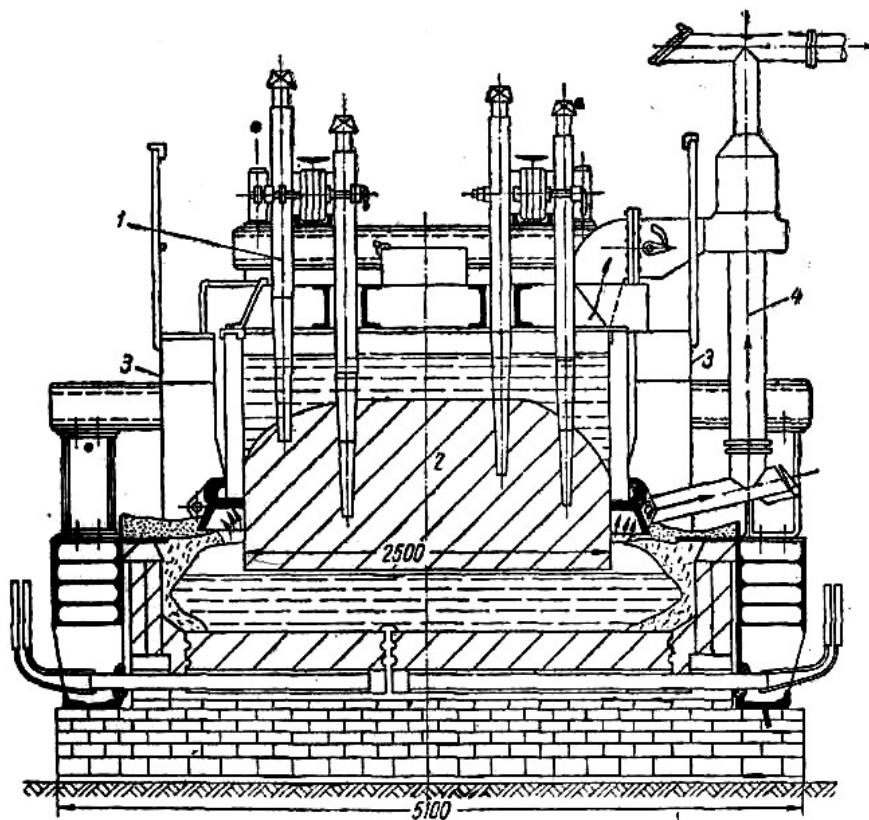


Рис. 148. Ванна с верхним подводом тока: 1 – штыри; 2 – конус спекания анода; 3 – железные шторы; 4 – отсос газов

Ванна имеет раздвижные или подъемные боковые железные шторы, позволяющие отсасывать вредные для людей анодные газы.

При боковом подводе тока шторы далеко от анода: мешают штыри, поэтому вместе с газами отсасывается много атмосферного воздуха. При верхнем подводе тока отсос сделать проще, а вредные газы, не слишком

разбавленные воздухом, удается сжигать.

Еще одно преимущество верхнего подвода тока – в отказе от алюминиевого анодного кожуха. Этот кожух, требующий постоянного наращивания, можно заменить неподвижным стальным, в котором спеченная часть анода, скользя, опускается.

Для питания электролизных ванн применяют ртутные выпрямители, дающие ток в 5000–6000 А при напряжении до 825 В. Для питания ванны с нагрузкой в 150000 А необходимо $\frac{150000}{5000} = 30$ параллельно включенных выпрямителей. Напряжение на ванне с учетом потерь в контактах и шинах около 5 В. Поэтому к такой группе выпрямителей подключают последовательно $\frac{825}{5} = 145$ ванн.

Последовательная цепь – серия состоит из 140–160 ванн в зависимости от напряжения питания. Выпрямители располагаются в отдельном здании близ электролитного цеха. Сверх расчетного количества на подстанции на каждые четыре выпрямителя устанавливают один резервный.

Серию ванн располагают в двух длинных зданиях – корпусах, построенных параллельно на расстоянии около 40 м.

20.7.4. ОБСЛУЖИВАНИЕ ВАНН И КОНТРОЛЬ ПРОИЗВОДСТВА

После пуска или капитального ремонта ванна работает непрерывно около 3 лет. Поверхность электролита в нормально работающей ванне покрыта твердой коркой. Глинозем, доставляемый к ваннам пневматическим или другим транспортом, насыпают на корку. Для загрузки корку пробивают особым механизмом.

Загрузку делают периодически, руководствуясь графиком и наблюдениями за ходом электролиза. Стараются не допускать истощения электролита и возникновения анодного эффекта, всегда вызывающего лишней расход энергии. При правильном обслуживании вспышки бывают не чаще одного раза за 3–5 суток.

Толщина слоя электролита должна быть в пределах от 170 до 200 мм; ее измеряют, кратковременно опуская в ванну железный стержень, и поддерживают загрузками криолита.

Анализом периодически проверяют криолитовое отношение и поправляют его загрузкой фторидов натрия, алюминия и других добавок. Фториды и криолит загружают также, как и глинозём.

При накоплении алюминия на подине ванны уменьшается межполюсное расстояние, а слишком частые выпуски его нежелательны из-за связанных с этим потерь тепла и по другим причинам. Металл выгружа-

ют из ванны один раз за 2–4 суток сифоном или вакуумным ковшом оставляя слой его толщиной не менее 250–300 мм.

Сифон (рис. 149) – это чугунный фасонный тройник, боковой отвод которого опускают в алюминий, находящийся в ванне, а нижний отвод – в ковш, подготовленный для приема металла. Ковш должен быть расположен ниже уровня металла в ванне.

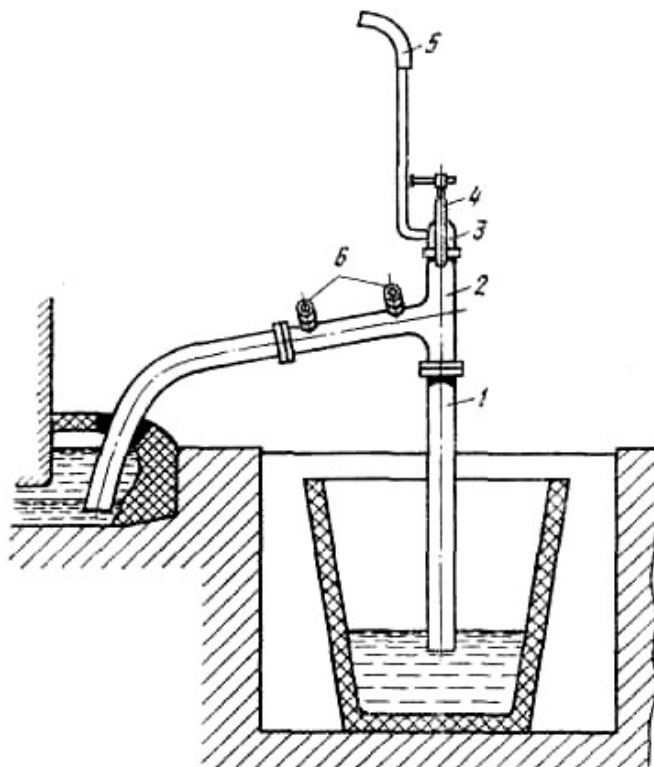


Рис. 149. Сифон для извлечения алюминия 1 – труба; 2 – тройник; 3 – колпак; 4 – прижимная скоба; 5 – шланг; 6 – кольца для подвески к крану

Перед работой сифон во избежание его закупорки застывшим металлом и электролитом нагревают до 150–250 °С и устанавливают в ванну с помощью крана. Затем в ковш опускают небольшого размера черпак, наполненный жидким металлом, и погружают в него нижний отвод сифона. Через верхнее отверстие в тройнике создается небольшое разрежение и алюминий из ванны течет в ковш. Как только в ковш поступит заметное количество алюминия (глубина слоя 200–300 мм), черпак убирают и нижний отвод сифона опускают в поступивший металл.

Для откачки металла вакуум-ковшом требуется более глубокий вакуум, поэтому аппаратура, применяемая в этом случае, сложнее, чем при сифонном отборе. Отбор металла вакуум-ковшом менее трудоемок и позволяет откачать металл за 7–10 мин, в связи с чем полу-

чил широкое применение на отечественных заводах. Вакуум-ковш показан на рис. 150, эти ковши работают при разрежении ~ 70 кПа и вмещают от 1600 до 3000 кг алюминия.

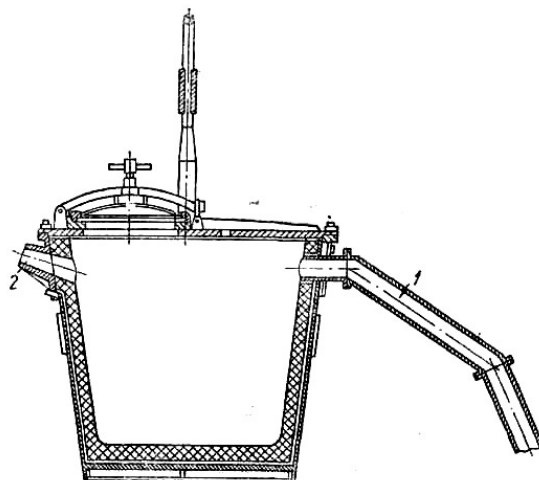


Рис. 150. Вакуумный ковш для выгрузки жидкого алюминия из ванны: 1 – труба для засасывания жидкого алюминия; 2 – труба для подвода вакуума

По мере откачивания из ванны алюминия уровень его понижается и межполюсное расстояние, а, следовательно, и напряжение на ванне увеличиваются. Чтобы избежать излишнего расхода электроэнергии и чрезмерного перегрева электролита, анод во время отбора металла постепенно опускают, следя за тем, чтобы напряжение на ванне не отклонялось от нормы более чем на 0,5 В. Нельзя допускать чрезмерного извлечения металла из ванны, так как это серьезно нарушает ее тепловое равновесие.

Практика показала, что уровень металла в ванне не должен быть ниже 200–240 мм.

20.7.5. РЕГУЛИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ВАННЫ

Обычно температура ванны 950–970 °С. По разным причинам возможны отклонения ее от этих пределов. Холодный или горячий ход ванны указывает на нарушение режима электролиза и повышенные затраты энергии, а поэтому его следует быстро исправлять.

Причиной холодного хода может быть малая сила тока, малое межполюсное расстояние либо слишком большое количество металла в ванне. Недостаточный приход тепла при малом токе понятен. Уменьшение расстояния между анодом и катодом снижает падение напряжения в слое электролита, а, следовательно, и количество тепла, выделяемое током. Высокий слой металла повышает теплоотдачу во

внешнюю среду. Холодный ход усугубляется выделением осадков в электролите, преимущественно около стен ванны. Настыли отжимают металл к центру и повышают его уровень, еще более уменьшая межполюсное расстояние. Все это может привести к полному замораживанию ванны.

Помимо усиления тока и увеличения расстояния между полюсами, холодный ход можно выправить, выпустив часть металла или залив горячий электролит из соседней ванны.

При малом межполюсном расстоянии может наблюдаться и горячий ход ванны из-за интенсивного окисления алюминия на ее аноде: при окислении выделяется много тепла.

Возможны и местные перегревы из-за замыканий, например, обломившимся куском анода или футеровки, из-за образования осадков в электролите, неравномерного сгорания анода или по другим причинам.

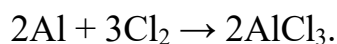
Горячий ход выправляют после определения вызвавших его причин. Общие меры здесь – добавление твердого или жидкого алюминия, регулирование межполюсного расстояния и уровня электролита.

20.7.6 ОБРАБОТКА И РАЗЛИВКА АЛЮМИНИЯ

Алюминий, выпущенный из электролизной ванны, загрязнен неметаллическими примесями: включениями электролита, частицами угля и огнеупорных материалов, а также растворенными газами, преимущественно водородом. Перегретый жидкий алюминий энергично восстанавливает внесенный в ванну с глиноземом водород из влаги воздуха и воды. Газообразный водород растворяется в алюминии.

Для удаления неметаллических примесей и газов из алюминия его обрабатывают хлором.

Хлорирование проводят в особом ковше, выложенном внутри огнеупорным кирпичом. В ковш переливают жидкий алюминий, извлеченный из ванны. Ковш ставят под колпак, опускают в металл графитовую трубку и продувают хлор, который окисляет небольшое количество алюминия по реакции:



Во время хлорирования температура металла в ковше около 750° С.

Хлорид алюминия получается в виде паров: температура кипения его 180°С. Пузыри хлорида всплывают в металле, вынося с собой неметаллические включения и растворенные газы.

Для отстаивания и усреднения состава путем смешивания металла нескольких выпусков алюминий заливают в электрические

печи. Ванна печей нагревается подвешенными на своде нихромовыми спиралями до температуры 690–730 °С. Печь работает периодически, через 7–10 суток металл из нее разливают, а ванну тщательно очищают от шлака и оксидов.

Для разливки алюминия пользуются конвейерными разливочными машинами длиной 9–10 м. Вдоль машины со скоростью 1–1,5 м/мин движутся бесконечные цепи, на которых укреплены изложницы. Чтобы металл быстрее застывал, изложницы обдувают воздухом, в разгрузочном конце они ударяются об упор и опрокидываются, выбрасывая чушки алюминия.

Металл разливают также в слитки особой формы – вайербарсы, предназначенные для изготовления проволоки, и в слитки для прокатки. Весьма производителен и экономичен полунепрерывный способ разливки.

Электролитический алюминий в зависимости от марки содержит 99,0–99,85 % Al.

20.8. ЭКОНОМИКА ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ

Главные задачи усовершенствования производства алюминия: повышение производительности ванн и снижение себестоимости металла. Производительность ванны зависит от ее размеров, плотности тока и выхода по току.

Увеличение размеров ванн и их мощности, например, замена ванн на 65000 А ваннами на 130000 А, требует изменения режима электролиза. Тепловые потери большой ванны меньше, чем малой из-за относительно меньшей поверхности, передающей тепло в атмосферу. Перегрев электролита может вызвать усиленное испарение AlF_3 , а также снижение выхода по току из-за большого окисления алюминия.

С повышением плотности тока увеличивается производительность ванны, но одновременно возрастает температура электролита и расход энергии из-за роста напряжения между электродами.

Выход по току зависит от многих причин, в том числе от плотности тока и криолитового отношения в электролите. С повышением плотности тока выход по току увеличивается только в сравнительно кислых электролитах, обладающих более высоким электрическим сопротивлением. Из этого следует, что повышение выхода по току сопровождается ростом напряжения на ванне и расхода энергии.

Все условия электролиза тесно связаны между собой и совместно влияют на расход электроэнергии, поэтому всякое изменение производительности ванны требует технико-экономических расчетов, а иногда и опытной проверки, иначе оно может оказаться невыгодным из-за повышения се-

бестоимости металла.

Расход электроэнергии – наиболее крупная составляющая себестоимости алюминия. Из сказанного следует, что он зависит от состава электролита, плотности тока, расстояния между электродами и обслуживания ванн. Современные заводы затрачивают от 57,6 до 31,2 ГДж (от 16 до 17 тыс. кВт·ч) на одну тонну алюминия. Иногда этот показатель выражают количеством алюминия в граммах, получаемым при затратах одного киловатт·часа, и называют выходом металла по энергии; он колеблется в пределах от 60 до 62 г/кВт·ч.

Значительную долю себестоимости металла составляют расходы на сырье, фтористые соли и угольные изделия.

Снижение расхода глинозема возможно путем тщательной транспортировки и загрузки его с минимальным распылением. Расход фтористых солей зависит от режима электролиза и качества глинозема. Для экономии фторидов нужны низкие температуры электролиза и редкие анодные эффекты. Выгодно улавливать фториды из отходящих газов ванны. Примеси щелочи, влаги и двуоксида кремния в глиноземе вызывают потери фторидов вследствие их разложения по реакциям, которые приводились выше.

20.9. ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМИНИЯ ПОВЫШЕННОЙ ЧИСТОТЫ

Для некоторых отраслей новой техники нужен алюминий, содержащий минимальные количества примесей; он соответствует маркам А99–А999 ГОСТа. Такой чистый металл обладает повышенной электропроводностью, стойкостью против коррозии, а также способностью хорошо отражать свет. Он идет на изготовление особой химической аппаратуры, электролитических конденсаторов и отражателей света. Алюминий чистотой 99,999–99,9999 % используют в радиолокационных приборах, в производстве атомной энергии и промышленности полупроводниковых материалов.

Особо чистый алюминий получают из обычного металла, удаляя примеси железа, кремния, титана, меди и других элементов. Для этого применяют разные способы в зависимости от требований к чистоте металла.

20.9.1. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ В ТРЕХСЛОЙНОЙ ВАННЕ

По этому способу алюминий подвергают электролизу при 760–800 °С в расплаве, содержащем 55 % BaCl₂; 24 % Na₃AlF₆; 16 % AlF₃; 5% NaCl.

Плотность расплава этого состава около 2700 кг/м^3 . Чистый алюминий, имеющий в условиях электролиза плотность 2300 кг/м^3 , в нем всплывает. Исходный загрязненный металл должен тонуть в электролите, для этого его сплавляют с медью, добавляя ее около 30 % по массе; плотность сплава $3000 - 3500 \text{ кг/м}^3$.

Схема расположения жидких слоев в ванне показана на рис. 151. Нижний слой поляризуют анодно, а верхний – катодно: к первому присоединяют положительный, а ко второму – отрицательный полюсы источника постоянного электрического тока.

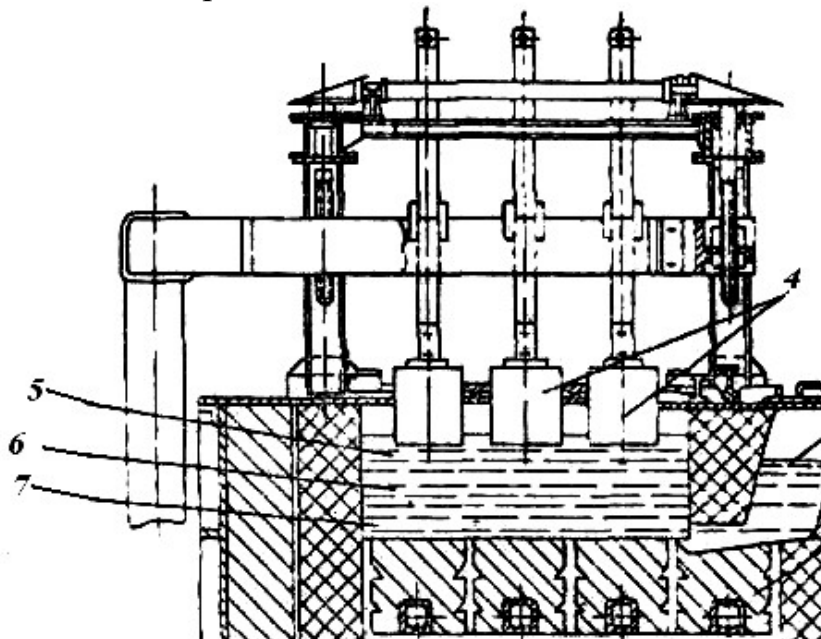


Рис. 151. Ванна для электролитического рафинирования алюминия: 1 – кожух; 2 – угольные блоки; 3 – карман для загрузки алюминия; 4 – обожженные угольные катоды; 5 – чистый алюминий; 6 – электролит; 7 – анодный сплав

Как обычно при электролизе, на аноде металлы растворяются – переходят в состояние ионов, а на катоде ионы разряжаются, образуя атомы металлов. Из анодного сплава в ионное состояние переходят наиболее электроотрицательные элементы – щелочные, щелочноземельные металлы и алюминий. Элементы более положительные, чем алюминий, – кремний, железо и медь остаются в сплаве. Распространяясь в электролите, ионы достигают катода и здесь разряжаются наиболее положительные из них – ионы алюминия, а более отрицательные остаются в электролите. В промышленности эксплуатируются ванны с заранее обожженными угольными катодами. Подина ванн выложена из угольных блоков, а стены – из магнезитового кирпича. Алюминий, идущий на рафинирование, заливают в боковой карман. Он поступает в нижнюю часть ванны и смешивается с анодным сплавом.

Загрузку регулируют так, чтобы толщина нижнего слоя была около 250 мм. Рафинированный металл собирается над электролитом, откуда его периодически выгружают, поддерживая толщину слоя около 100 мм.

Рафинированием в трехслойной ванне из алюминия обычной чистоты 99,5–99,7 % получают металл чистотой до 99,9965 %, потребляемый электротехнической, химической и пищевой промышленностью. Рафинирование обходится дорого: напряжение на ванне высокое 6–7 В, поэтому велик и расход энергии.

20.9.2. ЗОННАЯ ПЛАВКА

Подвергая зонной плавке алюминий, ранее очищенный электролизом, можно получить металл чистотой 99,9999%.

Этот способ еще дороже электролиза и пока мало производителен. Зонной плавкой очищают лишь очень небольшие количества металла, необходимого для изготовления полупроводников и других ответственных нужд.

После рафинирования электролизом алюминий отливают в прутки диаметром 15–20 мм и длиной около 300 мм. В лодочку из очень чистого графита кладут один пруток.

Лодочку помещают в кварцевую трубу, где создают вакуум с остаточным давлением порядка $133,3 \cdot 10^{-4}$ Па (10^{-4} мм рт. ст.). Вакуум предупреждает окисление металла (рис. 152).

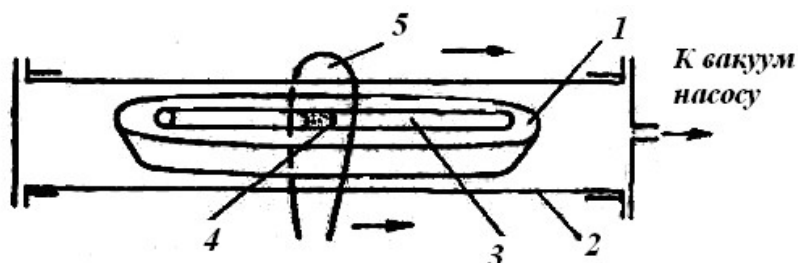


Рис.152. Схема рафинирования алюминия зонной плавкой: 1 – лодочка; 2 – кварцевая труба; 3 – алюминиевый стержень; 4 – зона расплава; 5 – виток индуктора

На трубу свободно надевают подвижный кольцевой индуктор – виток медной трубки, соединенный с источником тока высокой частоты. Когда виток окружает стержень алюминия, в части стержня, находящейся против витка, индуцируется ток (токи Фуко).

От тепла, выделяемого током, алюминий против витка плавится, а остальная часть стержня остается твердой. Виток индуктора движется вдоль стержня со скоростью, например, 1 мм/мин; вместе с ним перемещается и расплавляется зона длиной 10–15 мм. Примеси концентрируют-

ся в расплаве и вместе с ним передвигаются к концу слитка.

После 10–15 прогонов стержень извлекают, и конец его на длину 80–100 мм отрезают. Оставшаяся часть состоит из алюминия высокой чистоты.

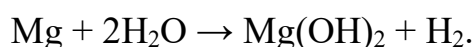
21. МЕТАЛЛУРГИЯ МАГНИЯ

21.1. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИЯ И НЕКОТОРЫХ ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Магний – элемент второй группы периодической системы. Металлические свойства его выражены более четко, чем алюминия и бериллия, однако менее четко, чем лития и кальция. Магний всегда двухвалентен. Электрохимический потенциал его:



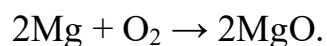
Несмотря на высокую отрицательную величину потенциала, металл очень медленно разлагает холодную воду по реакции:



Этому препятствует образование на его поверхности трудно растворимого гидроксида. Из горячей воды, в которой гидроксид магния растворим, водород выделяется энергичнее, а из кислот, даже сильно разбавленных, бурно.

Магний устойчив только в сухом воздухе, влага разрыхляет поверхностную пленку окиси и открывает доступ кислороду. Коррозионная стойкость магния резко снижается при наличии примесей.

Металл в виде тонкой ленты или порошка легко поджечь, и он энергично горит на воздухе с образованием тонкого белого порошка оксида по реакции:

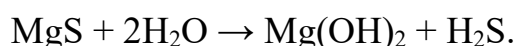


При этом выделяется много тепла и света. Раньше горением магния пользовались при фотографировании и в пиротехнике, а теперь его применяют в военной технике для осветительных, зажигательных и трассирующих снарядов и бомб. В виде слитков или кусков магний не загорается, однако при плавлении он может вспыхнуть. Чтобы предупредить возгорание, металл плавят с флюсом из смеси KCl, NaCl и др. солей.

Оксид магния тугоплавок – температура плавления его 2500 °С. Как уже указывалось, оксид магния, полученный прокаливанием природного магнезита $MgCO_3$, широко применяют для производства огнеупорного кирпича.

Вследствие большого сродства к кислороду оксид магния можно восстановить углеродом только при очень высокой температуре – около 2500 °С. Точка кипения магния 1107 °С; поэтому понятно, что при восстановлении углеродом он получается в виде паров.

Сродство магния к сере значительно ниже, чем к кислороду. Сульфид его растворим в воде и легко гидролизуется:



Поэтому в природе MgS не встречается.

Магний обладает также высоким сродством к галогенам – фторид и хлорид магния весьма прочные соединения. В металлургии этим пользуются для металлотермического восстановления галогенидов металлов, например фторида урана и хлорида титана.

21.2. СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МАГНИЯ

Магний значительно распространен в земной коре, кларк его 2,35 %. Существенная доля запасов магния находится в воде морей и океанов, содержащей в среднем 0,3 % $MgCl_2$, 0,04 % $MgBr_2$, 0,18 % $MgSO_4$. По ориентировочным подсчетам, в гидросфере имеется $1,85 \cdot 10^{15}$ т магния, однако из-за малой концентрации добыча его из морской воды обходится дорого и применяется только в странах, бедных другими видами сырья (США, Норвегия, Англия).

Некоторые соленые озера, например, Евпаторийское, Сасык-Сивашское, Сакское и др., а также воды морских заливов, таких, как Кара-Богаз-Гол и Сиваш, содержат магний в больших концентрациях, но и здесь добывать его менее выгодно, чем из месторождений ископаемых солей.

Пригодные для производства ископаемые соединения магния – карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, магнезит $MgCO_3$ и доломит $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ в изобилии находятся в недрах нашей страны. В нашей стране около 80 % магния получают из карналлита и 20 % из магнезита.

Карналлит – гигроскопическая ископаемая соль, содержащая наряду с магнием калий, а также примеси хлористого натрия и бормидов. Руду, добытую из недр, называют карналлитовой породой или естественным карналлитом; она содержит, например, 19 % KCl , 24 % $MgCl_2$, 24 % $NaCl$,

30 % H₂O и 2,4 % нерастворимого остатка.

Естественный карналлит подвергают гидрохимическому обогащению, основанному на меньшей растворимости NaCl по сравнению с KCl и MgCl₂. Дробленую породу растворяют при 110° С в обратном растворе хлористого магния (~ 32 % MgCl₂). Основное количество NaCl остается в виде кристаллов и отделяется на ситах. Раствор направляют в вакуум-кристаллизаторы. Из полученной здесь пульпы кристаллов искусственный карналлит выделяют в отстойниках, а затем центрифугируют. Он имеет примерно следующий состав: 32 % MgCl₂; 25 % KCl; 6 % NaCl, 37% H₂O.

Извлечение магния в искусственный карналлит не превышает 75%, поэтому не прекращаются поиски других, более выгодных процессов, в частности основанных на механическом обогащении.

Вакуумную кристаллизацию в отличие от обычной осуществляют в вакуумных кристаллизаторах. Она более производительна, но дает сравнительно мелкие кристаллы.

Пересыщение раствора достигается здесь в результате одновременного испарения растворителя и охлаждения раствора.

Как известно, точка кипения зависит от внешнего давления, с уменьшением которого она понижается. Так, например, зависимость температуры кипения воды от давления выражается следующими цифрами:

p , Па (мм рт. ст.)	101,31 (760)	12,33 (92,5)	3,27 (23,8)	1,23 (9,2)
$t_{\text{кип}}$, °С	100	50	25	10

Растворы кипят при несколько более высоких температурах, чем вода, однако эта разница обычно выражается единицами градусов. В вакуумном кристаллизаторе на интенсивное испарение воды затрачивается скрытая теплота испарения. Теряя ее, раствор охлаждается.

В современной промышленности применяются вакуумные кристаллизаторы периодического и непрерывного действия, во многих случаях они производительнее и экономичнее обычных кристаллизаторов.

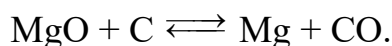
21.3. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИЯ

Металлический магний получают двумя способами: электролитическим и термическим, но основным является электролитический способ.

21.3.1. ТЕРМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИЯ

Способы восстановления оксида магния углеродом и другими восстановителями при высоких температурах, называют термическими.

1. Углетермический способ основан на реакции:



Оксид магния смешивают с мелким нефтяным коксом и брикетируют. Брикетты нагревают в среде водорода, предупреждающего доступ воздуха, в электрической печи при температуре около 2500 °С. Магний получается в виде паров, смешанных с оксидом углерода.

Выходящую из печи газовую смесь быстро охлаждают до 120 °С, смешивая с большим количеством водорода или природного газа. Резкое охлаждение необходимо для «закаливания» газов, предупреждающего обратную реакцию – окисление паров магния оксидом углерода. Магний конденсируется в тонкую пыль; ее улавливают из газов пылеуловителями и подвергают дистилляции в вакууме, получая твердый металл.

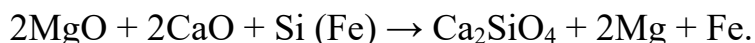
Для углетермического способа требуется сложная дорогая аппаратура, и он взрывоопасен: мелкая пыль магния склонна к самовозгоранию. Поэтому в современной практике углетермический способ применяется редко.

2. Силикотермический способ требует меньших температур и более простого оборудования. По этому способу оксид магния восстанавливают в вакууме ферросилицием – сплавом железа и кремния.

В герметичных стальных ретортах, обогреваемых электричеством или газом до 1160 – 1170 °С, нагревают брикетты из тщательно перемешанных порошков каустического доломита и ферросилиция. Каустический доломит — смесь оксидов СаО и MgO, для силикотермического способа удобнее, чем чистый оксид магния: входящий в доломит оксид кальция способствует восстановлению.

Каустический доломит получают в трубчатых вращающихся печах обжигом природного доломита $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ при 1000 – 1100 °С.

В реторте протекает реакция



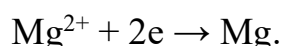
Магний удаляется в виде паров, а в реторте остается полурасплавленный остаток силиката кальция и железо. Пары магния, охлаждаясь в конденсаторе, дают кристаллический осадок металла.

Этот способ сложен и дорог из-за большого расхода реторт. Реторты даже из дорогой хромоникелевой стали недолговечны. Силикотермический способ применяют в том случае, если отсутствуют ме-

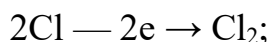
сторождения хлоридов магния. В нашей стране пока им не пользуются.

21.3.2 ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСПЛАВЛЕННОГО ХЛОРИДА

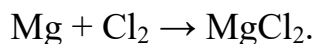
Способ электролиза расплавленного хлорида $MgCl_2$ или расплава $MgCl_2$ и KCl стал теперь основным в мировой практике. В середине ванны установлен графитовый анод, а по бокам два стальных катода. Хлористый магний плавится при $718\text{ }^\circ\text{C}$, расплав его состоит из ионов Mg^{2+} и Cl^- . Ионы Mg^{2+} разряжаются на катоде:



Магний выделяется в жидком виде (температура плавления $651\text{ }^\circ\text{C}$) и всплывает в электролите, собираясь на его поверхности; плотность жидкого магния около 1470 кг/м^3 , а плотность жидкого $MgCl_2$ 1680 кг/м^3 . На аноде выделяется хлор:



пузырьки его также всплывают в электролите. Магний и хлор не должны встречаться: это привело бы к сгоранию магния в хлоре:



Для разделения продуктов электролиза в ванне устанавливают керамические перегородки – диафрагмы. Чтобы предупредить потери хлора и окисление магния кислородом воздуха, ванну закрывают керамической крышкой. Схема применяемой для этого ванны показана на рис. 153.

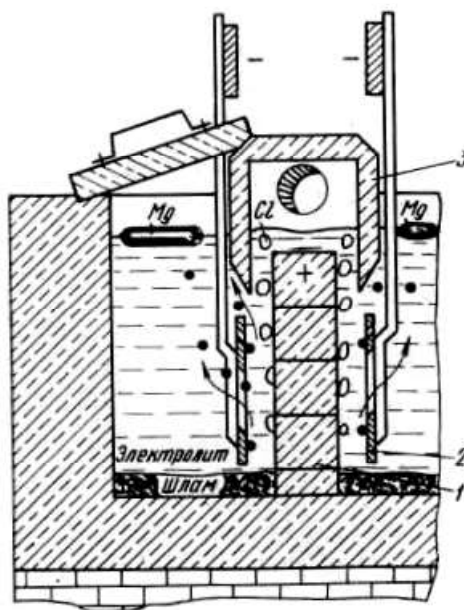
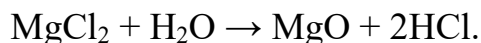
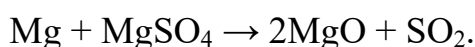


Рис. 153. Схема устройства ванны для электролиза магния: 1 – графитовый анод; 2 – стальные катоды; 3 – диафрагма

Присутствие в расплаве хлоридов щелочных металлов – калия и натрия – не изменяет хода электролиза: напряжение разложения этих солей выше, чем MgCl_2 , поэтому калий и натрий не выделяются на катоде вместе с магнием. Присутствие в расплаве даже небольших количеств воды вредит электролизу, так как хлористый магний при этом гидролизуется:



Оксид магния выпадает в осадок и образует на дне ванны нежелательный для процесса шлак. Подобное действие оказывают примеси сульфата на восстановленный магний:



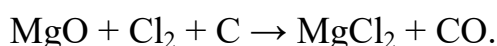
Примеси железа восстанавливаются легче магния и загрязняют его.

Поэтому для производства магния электролизом нужен безводный его хлорид, не содержащий остаточной воды, сульфата и железа. Безводный хлористый магний можно получить обезвоживанием природных солей – бишофита или карналлита либо хлорированием магнезита.

Соли обезвоживают сушкой и переплавкой. Для хлорирования природный MgCO_3 обжигают при температуре около $700\text{--}800^\circ\text{C}$, превращая его в каустический магнезит по реакции:



Затем каустический магнезит смешивают с углем, брикетируют и обрабатывают хлором. Безводный хлористый магний получается в результате реакции:



Получение хлористого магния из магнезита бывает выгоднее обезвоживания солей, если для этого можно использовать хлор, получаемый при электролизе карналлита.

Из всего сказанного следует, что для производства магния электролизом расплавленного хлорида требуется предварительное получение из природного сырья достаточно чистого безводного хлористого магния.

21.4. ПОЛУЧЕНИЕ БЕЗВОДНЫХ ХЛОРИДОВ МАГНИЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИЗА

В основном магний получают пока электролизом хлористых солей магния. В современной практике сложилось несколько вариантов про-

мышленного решения проблемы получения магния.

Первый вариант электролитическое получение магния из обезвоженного карналлита.

Второй вариант получение из вод соленых озер бишофита и последующего его обезвоживания.

Третий вариант – получение безводного хлористого магния прямо на магниевых заводах хлорированием магнезитов.

Развитие в больших масштабах производства титана путем восстановления тетрахлорида титана магнием привело к образованию отходов в виде значительного количества расплавленного безводного хлористого магния – отсюда возник четвертый вариант питания электролизеров этими отходами и создание титаномагниевых комбинатов.

Пятый вариант получения хлоридов из морской воды. Жизненность этого варианта для стран, не имеющих на своей территории месторождений магниевых минералов, очевидна. Здесь кратко освещены первые три варианта.

21.4.1. ОБЕЗВОЖИВАНИЕ КАРНАЛЛИТА

Карналлит в нормальных условиях кристаллизуется с шестью молекулами воды. Исследования показали, что дегидратация карналлита протекает по схеме



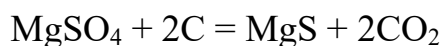
Быстрое нагревание карналлита при атмосферном давлении выше 110–120 °С приводит к его плавлению в кристаллизационной воде, однако при медленном нагревании карналлита можно удалить из него значительную часть кристаллизационной воды без плавления, так как по мере удаления воды температура плавления кристаллогидратов повышается.

Первую стадию обезвоживания обычно проводят в трубчатых вращающихся печах длиной 35–40 м и диаметром 3,0–3,5 м. Обезвоживание в печи длится около 2 ч при температуре входящих газов не выше 500–550 °С, отходящих – не выше 120 °С. Полученный таким образом карналлит содержит 5–7 % воды и некоторое количество окиси магния (2–3 %), образующихся в результате гидролиза; степень гидролиза можно уменьшить, если в печь вдуть воздух с некоторым количеством газообразного HCl (например, HCl, отсасываемого из катодного пространства электролизеров).

Вторая стадия обезвоживания сводится к переплавке карналлита и отстаиванию оксида магния. Ее обычно проводят в электрических печах сопротивления (СКН – стационарные, карналлитовые, непрерывного

действия), в которых нагревательным элементом служит расплавленный карналлит. Печь представляет собой прямоугольную ванну, футерованную огнеупорным кирпичом. Через свод в печь введены на расстоянии 800–1000 мм друг от друга два стальных электрода, соединенных с нижней стороной однофазного трансформатора. В печи поддерживают температуру 750–800 °С. Расплавленный карналлит непрерывно стекает по желобу поочередно в один из двух миксеров, работающих по тому же принципу, что и электропечь (рис. 154).

Расплав подогревается в миксерах до 780–850 °С и осветляется, отстаиваясь от взвеси окиси магния. Если в карналлите содержатся сульфаты, в расплав добавляют молотый древесный уголь, с помощью которого по реакции:



удаётся удалить до 90 % серы, так как нерастворимый в хлоридах сульфид магния оседает на дно миксера. Расплавленный обезвоженный карналлит, содержащий около 50 % MgCl и 0,5–0,9 %, MgO , сливают и направляют в электролизный цех. Карналлитом называется шестиводный гидрат. Однако в магниевой промышленности применяют не совсем точные термины: обезвоженный карналлит, двухводный карналлит и т. д.

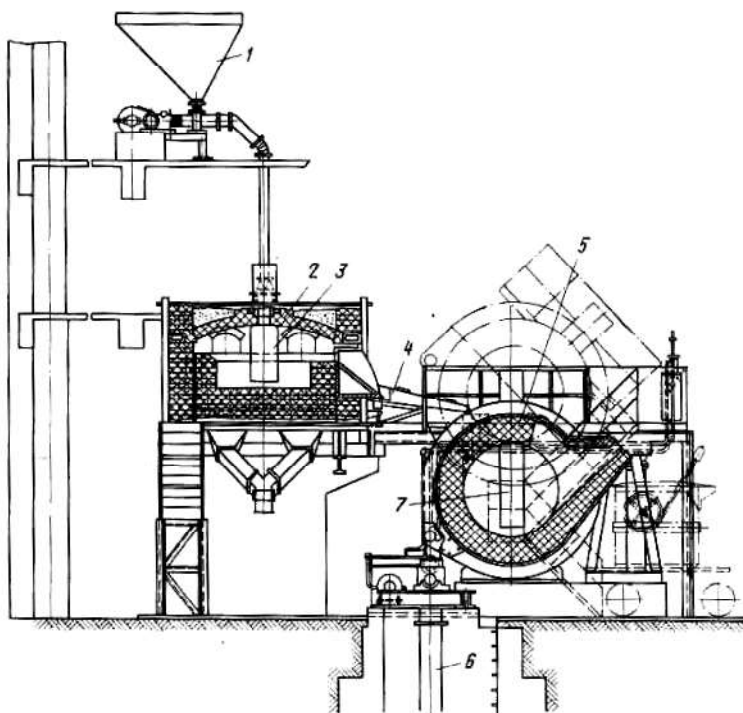


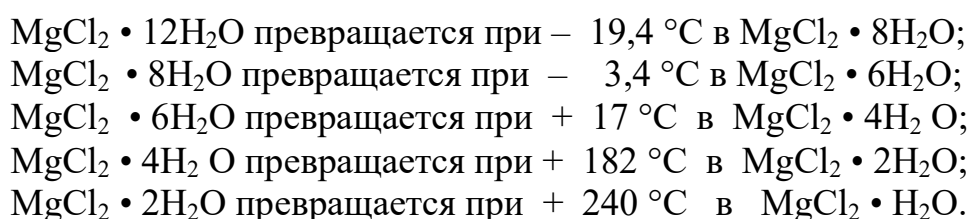
Рис. 154. Установка для завершения обезвоживания карналлита: 1 – загрузочный бункер; 2 – печь СКН; 3 – электрод; 4 – переточный желоб; 5 – миксер; 6 – гидравлический подъемник миксера; 7 – электрод миксера

В настоящее время ведутся исследования, включающие промышленные испытания обезвоживания карналлита в многокамерных печах, кипящего слоя, а также разработку хлораторов для обезвоживания в жидкой фазе.

21.4.2. ОБЕЗВОЖИВАНИЕ БИШОФИТА

Для хлористого магния известны кристаллогидраты с двенадцатью, восемью, шестью, четырьмя, двумя и одной молекулами воды.

Каждый кристаллогидрат хлористого магния устойчив только при определенной температуре и переход одного гидрата в другой происходит по следующей схеме:



Таким образом, для обезвоживания бишофита необходим нагрев. Однако кристаллогидраты хлористого магния плавятся, разлагаясь при довольно низкой температуре, и поэтому их быстрый нагрев приводит к расплавлению и сильному вспениванию продукта. Кроме того, полностью удалить влагу из гидратов хлористого магния простым нагреванием не удастся, так как при температуре выше $200 \text{ }^\circ\text{C}$ начинается его гидролиз с образованием хлористого водорода.

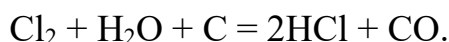
Поэтому обезвоживание бишофита ведут в две стадии. Первую стадию проводят в трубчатой вращающейся печи, медленно нагревая бишофит в токе горячих газов и получая продукт, содержащий 1,5–2 молекулы воды.

Эта операция требует большого внимания, так как температура плавления бишофита равна $106 \text{ }^\circ\text{C}$. Образование жидкой фазы в печи приводит к значительному замедлению процесса, налипанию продуктов плавки на стенки печи, а иногда и к ее остановке.

По мере обезвоживания температура плавления постепенно повышается, что дает возможность вести нагрев топочными газами по принципу противотока.

Для осуществления второй стадии обезвоживания хлористого магния и полного удаления влаги необходимо его нагревать при повышенном парциальном давлении HCl в газовой фазе. Поэтому этот процесс ведут в токе HCl . Пары хлористого водорода либо вводят в аппарат, либо, что более удобно, получают непосредственно в печи для обезвожи-

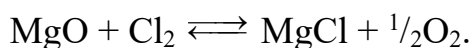
вания из анодных газов электролизного цеха с помощью углеродистого восстановителя по реакции:



Вторую стадию обезвоживания можно проводить в шахтных электрических печах. Процесс в шахтной печи ведут при температуре, превышающей точку плавления безводного хлористого магния, и поэтому конечным продуктом второй стадии обезвоживания бишофита является расплавленный хлористый магний, содержащий не более 1,0 % MgO и 0,5 % H₂O.

21.4.3. ХЛОРИРОВАНИЕ ОКСИДА МАГНИЯ

Хлорирование оксида магния может быть осуществлено при высокой температуре газообразным хлором по реакции:



Равновесие этой системы изучено в широком интервале температур и представлено на диаграмме (рис. 155).

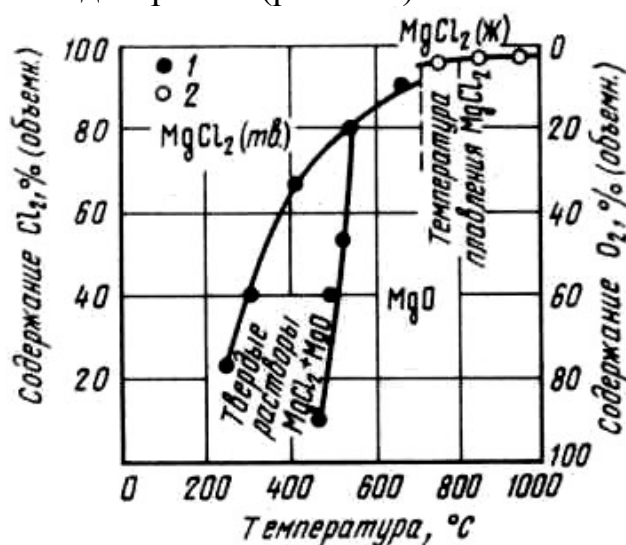


Рис. 155. Диаграмма равновесия системы $\text{MgO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{MgCl} + \frac{1}{2}\text{O}_2$

На диаграмме можно выделить четыре поля, каждое из которых отвечает условиям существования следующих фаз: левое поле – твердой фазе MgCl₂, правое верхнее поле – расплавленной фазе MgCl₂, правое нижнее поле – MgO и среднее поле – твердым раствором MgCl₂ и MgO.

Из диаграммы следует, что образование MgCl₂ возможно при температуре 250–300 °C и невысокой концентрации хлора [25–30 % (объемн.)]. Однако при этих условиях процесс идет очень медленно; для получения приемлемых в заводских условиях скоростей реакции процесс необходимо вести при тем-

пературе 500–700 °С и концентрации хлора в газе не менее 80–90 %.

Хлорирование окиси магния осуществляют в шахтных электрических печах (рис. 156).

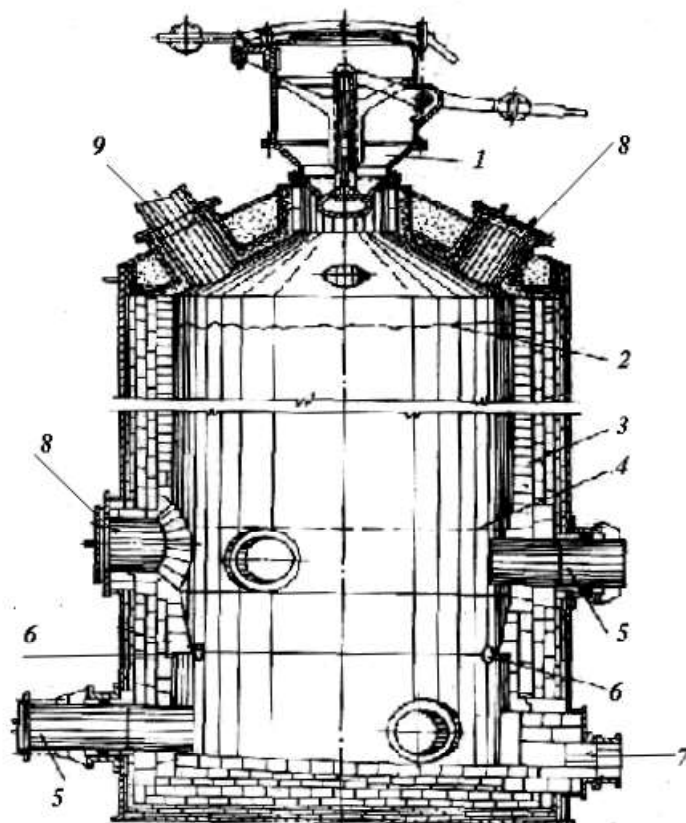
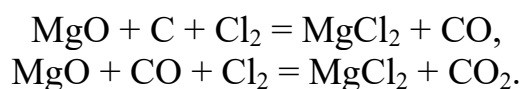


Рис. 156. Шахтная электрическая печь для хлорирования: 1 – загрузочное устройство; 2 – уровень загрузки шихты; 3 – огнеупорная кладка; 4 – уровень загрузки угольных брикетов; 5 – угольные электроды; 6 – фурмы для хлора; 7 – летка; 8 – ремонтный люк; 9 – труба для отвода газов

На практике для данного процесса обычно используют анодные газы электролизных магниевых цехов. Однако газы, содержащие значительное количество кислорода, концентрация которого часто превышает равновесную концентрацию газовой фазы при 1000 °С, поэтому избыточный кислород нужно связывать углеродистым восстановителем. Присутствие восстановителя обеспечивает также связывание кислорода, образующегося при хлорировании.

В присутствии твердого восстановителя (угля, кокса) процесс идет по реакциям:



Исследования показали, что хлорирование протекает достаточно

полно при температуре 800 °С. Благодаря экзотермичности хлорирование происходит с небольшой затратой тепла.

Скорость и полнота протекания реакций в значительной степени зависят от качества оксида магния и восстановителя, поступающих на хлорирование. Восстановитель и оксид магния должны быть чистыми тонко измельченными, тщательно перемешанными и брикетированными.

Существенную роль играет температура прокаливания магнезита. Чрезмерно высокая температура прокаливания резко снижает реакционную способность оксида магния.

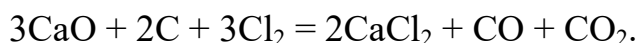
Наилучшее сырье для получения безводного хлористого магния являются брикеты из прокаленного природного магнезита.

Печь имеет цилиндрический стальной кожух, футерованный внутри фасонным шамотным кирпичом. В нижнюю часть печи входят два ряда угольных электродов (по три электрода в ряду), расположенных под углом 120° относительно друг друга. Электроды одного ряда сдвинуты в плане на 60° относительно электродов второго ряда. Все пространство печи между нижними и верхними электродами заполняется угольными цилиндриками, являющимися электрическим сопротивлением, позволяющим развивать температуру до 1000 °С. Хлор в печь подают через три фурмы, расположенные между верхним и нижним рядами электродов. Подина печи имеет углубление, заканчивающееся леткой для выпуска хлористого магния.

Загрузку шихты в печь производят через свод с помощью загрузочного устройства с двойным затвором.

Шахтную электропечь, наполненную шихтой, во время хлорирования можно условно разделить на три зоны. В верхней зоне печи высотой 2–3 м происходит подогрев шихты отходящими газами и удаление из нее влаги. В нижней части этой зоны начинается поглощение хлора, не использованного в основной реакционной зоне.

В реакционной зоне идут процессы хлорирования и связывания выделяющегося при этом кислорода по реакциям указанным выше. Здесь же происходит хлорирование примесей:



Хлористый кальций стекает вниз вместе с хлористым магнием. Здесь образуются и летучие хлориды, например AlCl_3

В реакционной зоне температура должна быть несколько выше точки плавления хлористого магния (718 °С) с тем, чтобы образующийся хлорид расплавлялся, стекал вниз и раскрывал еще не прореагировавшие частицы оксида магния. Необходимым условием успешного хода процесса является сохранение кусковой формы шихты до самых ниж-

них слоев реакционной зоны, так как в противном случае хлор не сможет равномерно распределяться по всему сечению печи.

Нижняя зона печи, наполненная токопроводящей насадкой, является источником тепла и фильтром для стекающего вниз хлористого магния. Частицы оксида магния, увлеченные жидким хлоридом, хлорируются уже в этой зоне, встречаясь с восходящим потоком хлора. Температура в этой зоне должна быть на 150–200 °С выше температуры плавления хлористого магния для свободного протекания его через насадку на подину печи.

Выпуск хлористого магния из печи производится периодически через ~ 4 ч по мере его накопления в ковш с плотно закрывающейся крышкой, в котором он затем транспортируется в электролизный цех.

Отходящие из печи газы содержат около 2,5 % HCl, около 20 % CO, около 25 % CO₂, остальное приходится на азот и кислород. Кроме того, с этими газами уносится около 100 г/м³ паров хлористых солей магния, железа и кремния. Эти газы вредны, поэтому их нельзя выпускать в атмосферу. Газы надо очищать от возгонов, промывать с целью улавливания HCl, а затем их можно использовать как топливо, так как их калорийность около 4200 Дж/м³.

Тот или иной способ получения безводных хлористых солей может быть принят в зависимости от наличия того или иного сырья. Однако при прочих равных условиях предпочтение должно быть отдано хлорированию, так как оно проще и дешевле, чем обезвоживание бишофита. Для выбора того или иного способа получения безводных хлоридов существенное значение имеет баланс хлора. При переработке хлористого магния продуктами электролиза являются магний и хлор, причем только 25–30 % анодного хлора будет расходоваться для второй стадии обезвоживания бишофита. Остальной хлор (70%) нельзя выпускать в атмосферу, но и трудно утилизировать, например, сжигать, так как он в значительной степени разбавлен кислородом и азотом. При работе завода только на магнезите ощущается недостаток в хлоре, так как часть его всегда теряется в процессе производства. Поэтому в качестве сырья наиболее целесообразно использовать и магнезит, и бишофит в такой пропорции, чтобы количество вводимого бишофита обеспечивало компенсацию потерь хлора в процессе. В этом случае имеется возможность совместить вторую стадию обезвоживания бишофита с хлорированием магнезита.

Обезвоживание карналлита менее сложно, чем обезвоживание бишофита, однако питание электролизных ванн только карналлитом требует большого количества этой соли (10 т на 1 т магния); при этом получают значительные отходы в виде отработанного электролита. Поэтому чистый карналлитовый процесс теперь применяют редко, заводы

используют несколько видов сырья одновременно в необходимом для них соотношении.

21.5. ПРОИЗВОДСТВО МАГНИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

21.5.1. СОСТАВ И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТА

Безводный карналлит содержит в среднем 49 % $MgCl_2$; 42 % KCl ; 7 % $NaCl$; 1,0 % MgO ; 0,1 % H_2O . Напряжение разложения солей, входящих в карналлит, следующее: 2,6 В $MgCl$; 3,15 В $NaCl$; 3,29 В KCl . Из этого следует, что магний выделяется на катоде до натрия и калия; однако по ходу электролиза концентрация $MgCl_2$ снижается, в то время как $NaCl$ и KCl – возрастает. По мере обеднения электролита магнием возможность разряда других катионов возрастает. Опасность совместного с магнием восстановления на катоде натрия и калия предупреждают, периодически удаляя отработанный электролит, обогащенный солями этих металлов, и добавляя, свежую безводную соль, чтобы средний состав электролита был примерно таким: 10 % $MgCl_2$; 75 % KCl ; 15 % $NaCl$.

Температура электролиза должна быть несколько выше точки плавления магния, чтобы капли жидкого металла могли всплыть в электролите. Небольшой перегрев полезен и тем, что он снижает электрическое сопротивление расплава, его вязкость и напряжение на ванне. При слишком же высокой температуре увеличиваются потери магния за счет испарения и затраты энергии на нагревание электролита. Учитывая все это, электролиз ведут при температуре 690–720 °С.

Электролит указанного выше состава плавится при температуре около 550 °С; истощение его магнием вызвало бы ухудшение плавкости и необходимость проводить электролиз при более высокой температуре. Поэтому нижний предел содержания $MgCl_2$ в электролите – 8 %.

Электропроводность составляющих электролита при 800 °С такова, $Om^{-1} \cdot cm^{-1}$:

$MgCl_2$	1,17;
KCl	2,42;
$NaCl$	3,57.

Из этого следует, что присутствие хлоридов калия и натрия в электролите полезно и по причине повышения электропроводности.

Еще одно важное свойство электролита – его вязкость, которая также зависит от концентрации хлоридов щелочных металлов, потому что они

почти в три раза менее вязки, чем $MgCl_2$. Малая вязкость способствует быстрому всплыванию в расплаве капель катодного магния.

Катодный магний несколько растворим в электролите и способен давать в нем дисперсные взвеси. То и другое опасно из-за возможности окисления магния хлором и снижения в результате этого выхода по току. Как показали опыты, в присутствии хлоридов калия и натрия способность магния растворяться и диспергироваться существенно понижается.

Кроме этого, хлориды щелочных металлов повышают поверхностное натяжение электролита, способствующее слиянию капель магния. Это важно потому, что крупные капли быстрее всплывают и легче образуют на поверхности слой металла, удобный для удаления из ванны. Подобно хлоридам щелочных металлов, действует хлористый кальций, который поэтому часто добавляют в электролит.

Небольшие добавки фторидов NaF и CaF_2 способствуют росту капель магния на катоде, они хоть и несколько иначе, но также служат для быстрого вывода магния на поверхность расплава.

Электролиз одного карналлита невыгоден из-за большого выхода отработанного электролита, который приходится удалять из ванны; расход карналлита на одну тонну магния достигает 10 т. Отработанный электролит пригоден для производства удобрений.

Значительно экономичнее перерабатывать вместе с карналлитом безводный хлористый магний, получаемый из магнезита или в качестве отхода производства титана. Соотношение исходных солей стараются подобрать так, чтобы полностью использовать хлор, выделяемый при электролизе, на приготовление безводного хлористого магния или в производстве титана.

Если вместе с карналлитом в ванны загружают хлористый магний, отработанный электролит приходится удалять реже: примеси накапливаются медленнее.

При малой доле карналлита часто пользуются электролитами, в которых KCl заменяют на $CaCl_2$, например, 10 % $MgCl_2$; 45 % $CaCl_2$; 30 % $NaCl$; 15 % KCl .

21.5.2. ОБОРУДОВАНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИЯ

21.5.2.1. Устройство электролизеров

Конструкция электролизера для получения магния должна обеспечивать:
– высокую производительность при небольшом объеме и не большой

рабочей площади;

- низкий расход электроэнергии на единицу получаемого металла;
- удобство и безопасность в работе;
- возможность полного отвода хлора без значительного разбавления

другими газами;

- длительный период работы без капитального ремонта, т. е. устойчивость против воздействия тепла и расплавленных солей.

В первые годы освоения электролитического способа получения магния электролизеры имели простые ванны без диафрагм, но они не получили широкого применения вследствие большого расхода электроэнергии и плохого отсоса хлора.

Перед второй мировой войной большинство заводов перешло на так называемые диафрагменные электролизеры, у которых верхняя часть анодного и катодного пространства разделена перегородками – диафрагмами. Электролизеры такого типа и сейчас работают на многих заводах.

Современные промышленные магниевые электролизеры сооружаются на ток 50000–120000 А. При такой силе тока в электролите выделяется большое количество тепла, которое обеспечивает поддержание электролита в расплавленном состоянии, без внешнего подогрева.

Ванны имеют обычно прямоугольную форму, причем в одной ванне размещается несколько ячеек, состоящих из анодного блока, диафрагмы и двух или четырех катодных пластин.

Ванны монтируют в укрепленных ребрами жесткости стальных сварных кожухах и футеруют особо плотным шамотным кирпичом.

В зависимости от способа установки различают ванны с боковым и верхним подводом тока к анодам. На рис. 157 показана ванна с боковым подводом тока к анодам. У этой ванны аноды, состоящие из блоков графитированных электродов, введены через боковую стенку и полностью погружены в электролит. Ванна с верхним подводом тока к анодам изображена на рис. 158. Электролизеры с боковым анодным вводом тока работают (при прочих равных условиях) при меньшем напряжении (на 0,5–0,6 В ниже), чем электролизеры с верхним подводом. Аноды в ванне с боковым подводом тока служат продолжительное время (год или более), однако их заменять можно только после выключения ванны и удаления из нее расплава. Заменять аноды у ванн с верхним подводом тока можно без длительной остановки, но они служат меньше.

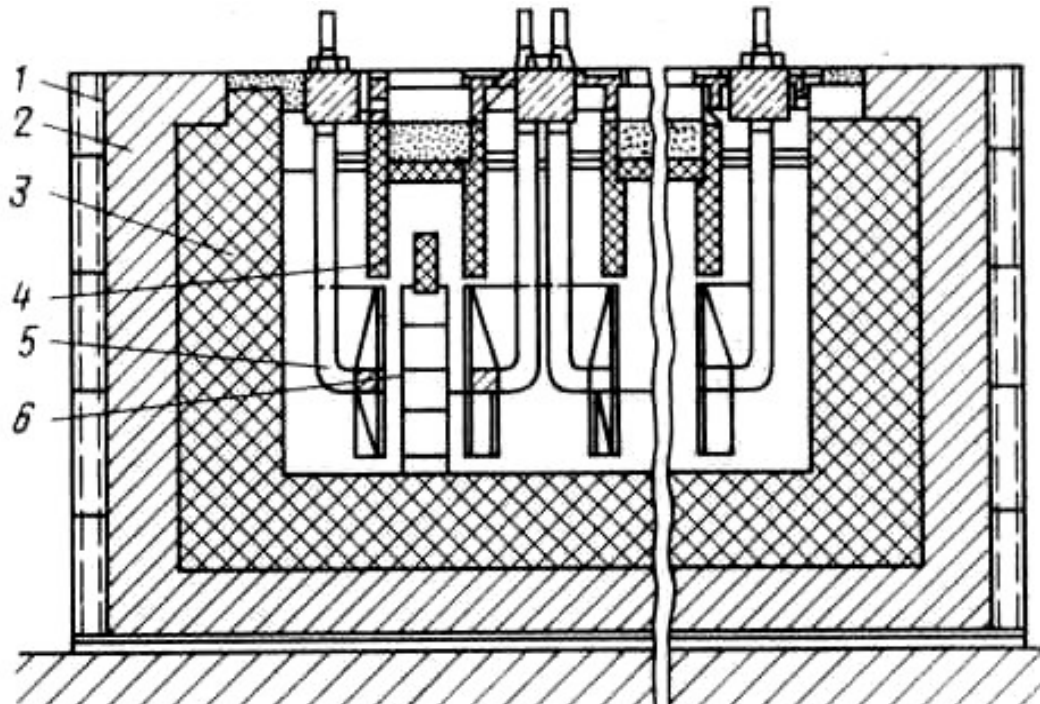


Рис. 157. Магнийевый электролизер с боковым вводом анодов (продольный разрез): 1 – кожух; 2 – теплоизоляция; 3 – футеровка; 4 – диафрагма; 5 – катод; 6 – анод

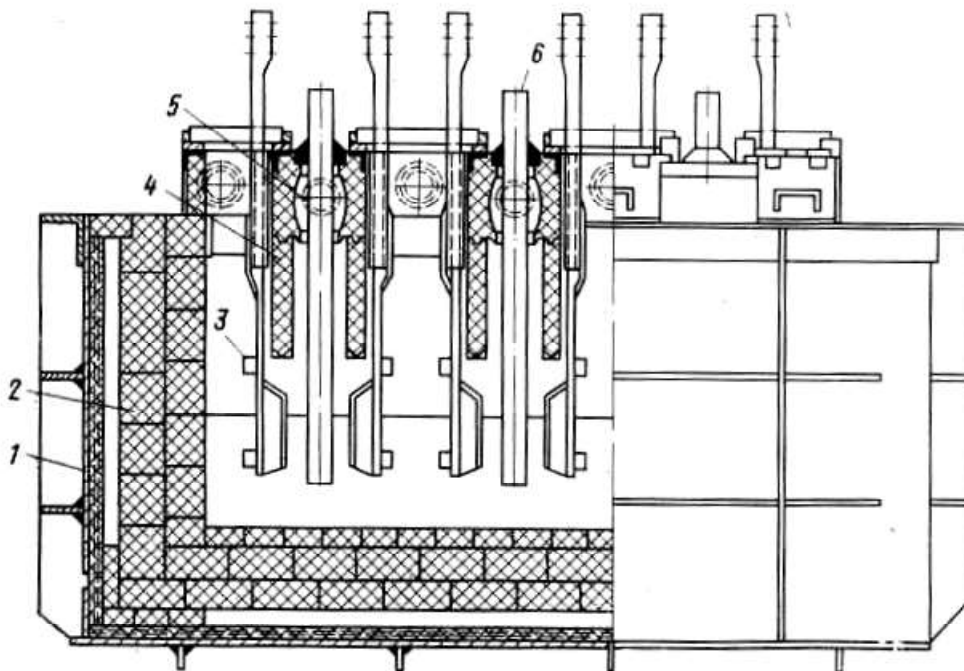


Рис. 158. Магнийевый электролизер с верхним вводом анодов (продольный разрез): 1 – кожух; 2 – огнеупорная футеровка; 3 – катод; 4 – диафрагма; 5 – хлоропровод; 6 – анод

В табл. 30 приведены сравнительные показатели работы электролизеров с боковым и верхним подводом тока.

Некоторые показатели работы диафрагменных электролизеров

Основные параметры	Электролизер с верхним вводом анода; питание хлористым магнием	Электролизер с боковым вводом анода; питание карналлитом
Сила тока, А	32–110	60–75
Напряжение, В	6–8	5,4–5,7
Расстояние между электродами, см	7–12	7–8
Анодная плотность тока, А/см ²	0,4–0,65	0,4–0,45
Выход магния по току, %	85–88	75–78
Расход электроэнергии постоянного тока, кВт·ч/кг	16,4–17,5	15,8–16,1
Выход отработанного электролита, кг/кг	0,2–0,4	4,2–4,4
Температура электролита, °С	680–700	700–710

Рассмотрим подробнее элементы конструкции ванны с верхним подводом тока. На рис. 159 показан поперечный разрез ванны по катодному пространству.

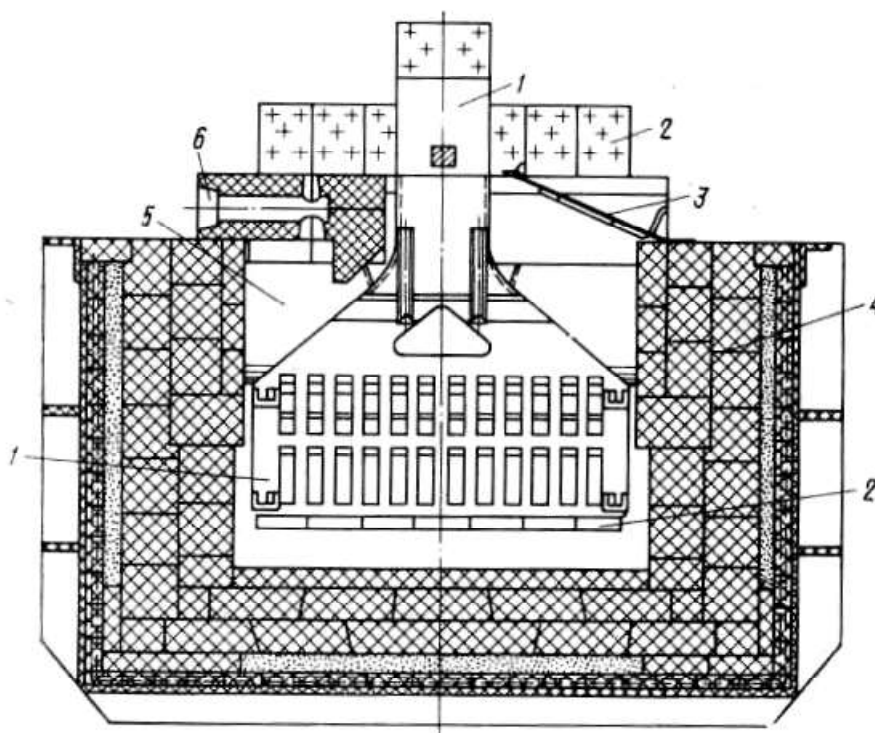


Рис. 159. Магнийевый электролизер с верхним вводом анодов (поперечный разрез по катодному пространству): 1 – катод; 2 – анод; 3 – крышка; 4 – футеровка; 5 – диафрагма; 6 – отверстие для отвода газа

Аноды составляют из нескольких графитированных брусьев. Количество брусьев в блоке и их длина зависят от конструкции ванны и ее расчетного тока. Зазоры между брусьями заполнены замазкой, состоящей из графитовой муки и жидкого стекла. Ток к анодному блоку подводится толстой шиной, сечение которой зависит от ее материала и силы тока электролизера; контакт стягивают болтами.

Зазор между анодом и крышкой анодного пространства закрыт асбестовым шнуром и замазан. Это уплотнение должно находиться под наблюдением, своевременно ремонтироваться и по мере необходимости заменяться. При неисправности в уплотнении в анодное пространство через неплотности попадает воздух и аноды, нагретые до 700 °С, обгорают и сравнительно быстро выходят из строя.

Верхняя часть анодов выступает из электролизера. В этом месте они нагреваются выше 350 °С, что приводит также к их окислению. Для защиты этой части анодов от окисления их пропитывают ортофосфорной кислотой, которая при нагревании до 270–290 °С переходит в стекловидную метафосфорную кислоту. Последняя покрывает тонким слоем поверхность графита, однако ее защитное действие прекращается при нагреве анодов выше 400 °С. Срок службы пропитанных анодов в несколько раз больше, чем непропитанных.

Катоды представляют собой массивные изогнутые пластины с ребрами жесткости. В нижней части катода имеются прямоугольные отверстия, а в средней части – большой треугольный проем. Отверстия способствуют выравниванию состава электролита и облегчают вынос образовавшихся капель магния за катод.

На мощных ваннах с рабочим пространством, превышающим 2500 мм, с каждой стороны широкого анода ставят по два катода. Горячую часть катода, выступающую из электролита, покрывают замазкой для предохранения ее от действия кислорода и хлора.

Диафрагмы ванны работают в тяжелых условиях и обычно лимитируют как размеры ванны, так и срок ее службы. Они должны быть прочными, плотными, стойкими против действия кислорода, хлора, расплавленных хлористых солей и выдерживать колебания температуры. Удовлетворительную стойкость в этих условиях имеют диафрагмы из лучших сортов плотного шамота.

Хлор отсасывается из анодного пространства через газопроводы (см. рис. 159 и 160). Ввиду того, что он используется в дальнейшем для хлорирования оксида магния или для каких-либо других технических целей, необходимо предупреждать разбавление его воздухом.

Средний химический состав анодного газа при выходе из электро-

лизера следующий: 85–90 % Cl_2 ; 2–3 % HCl ; 3–4 % O_2 ; 12–15 % N_2 , а иногда 1–2 % ($\text{CO} + \text{CO}_2$).

При циркуляции электролита в ванне некоторое количество хлора выбрасывается в катодное пространство и просачивается через диафрагму. В связи с этим на отечественных предприятиях практикуется отсос газов из катодного пространства, что значительно оздоравливает атмосферу цеха и улучшает условия труда. Эти газы содержат заметное количество хлора и до $0,5 \text{ г/м}^3 \text{ HCl}$; их желательно использовать в последующем для обезвоживания хлоридов, а затем после очистки и нейтрализации выбрасывать в атмосферу через высокие трубы.

Магниевые ванны работают непрерывно обычно около года, после чего сильно изнашивается диафрагма, а иногда и футеровка; тогда ванну останавливают на ремонт; аноды сменяют не чаще чем через 8–9 месяцев. Катоды могут работать в течение нескольких лет.

В последние годы разрабатываются и широко испытываются новые типы магниевых электролизеров, так называемых бездиафрагменных. Особенности их сводятся, во-первых, к наличию отдельных ячеек для сбора магния, вынесенных за пределы межэлектродного пространства; во-вторых, к отсутствию перегородок между анодом и катодом и, в-третьих, к принципиально новой конструкции катода.

Катоды бездиафрагменных ванн могут быть разных конструкций, но они устанавливаются стационарно и не дают возможности регулировать межполюсное расстояние.

В межполюсном пространстве бездиафрагменной ванны благодаря выделению на анодах газообразного хлора в электролите образуются восходящие потоки, с помощью которых выделившиеся на катоде капли жидкого магния. Капли имеющие меньшую плотность, чем электролит, быстро выносятся через окна в коробчатом катоде, в ячейку для сбора магния. Ячейка отделена в своей верхней части от межэлектродного пространства перегородкой.

Первый опыт применения этих ванн говорит о том, что они позволяют увеличить съём магния с 1 м^2 пода электролизера и значительно снизить удельный расход электроэнергии. Облегчается обслуживание и увеличивается производительность труда. Поверхности катодов и токоподводящих штанг в бездиафрагменных электролизерах располагаются под поверхностью электролита и срок их службы увеличивается в несколько раз, так как они меньше подвергаются воздействию газообразного хлора и хлористого водорода. Все это позволяет снизить себестоимость магния не менее чем на 10 %.

На рис. 160 показан один из вариантов такой ванны.

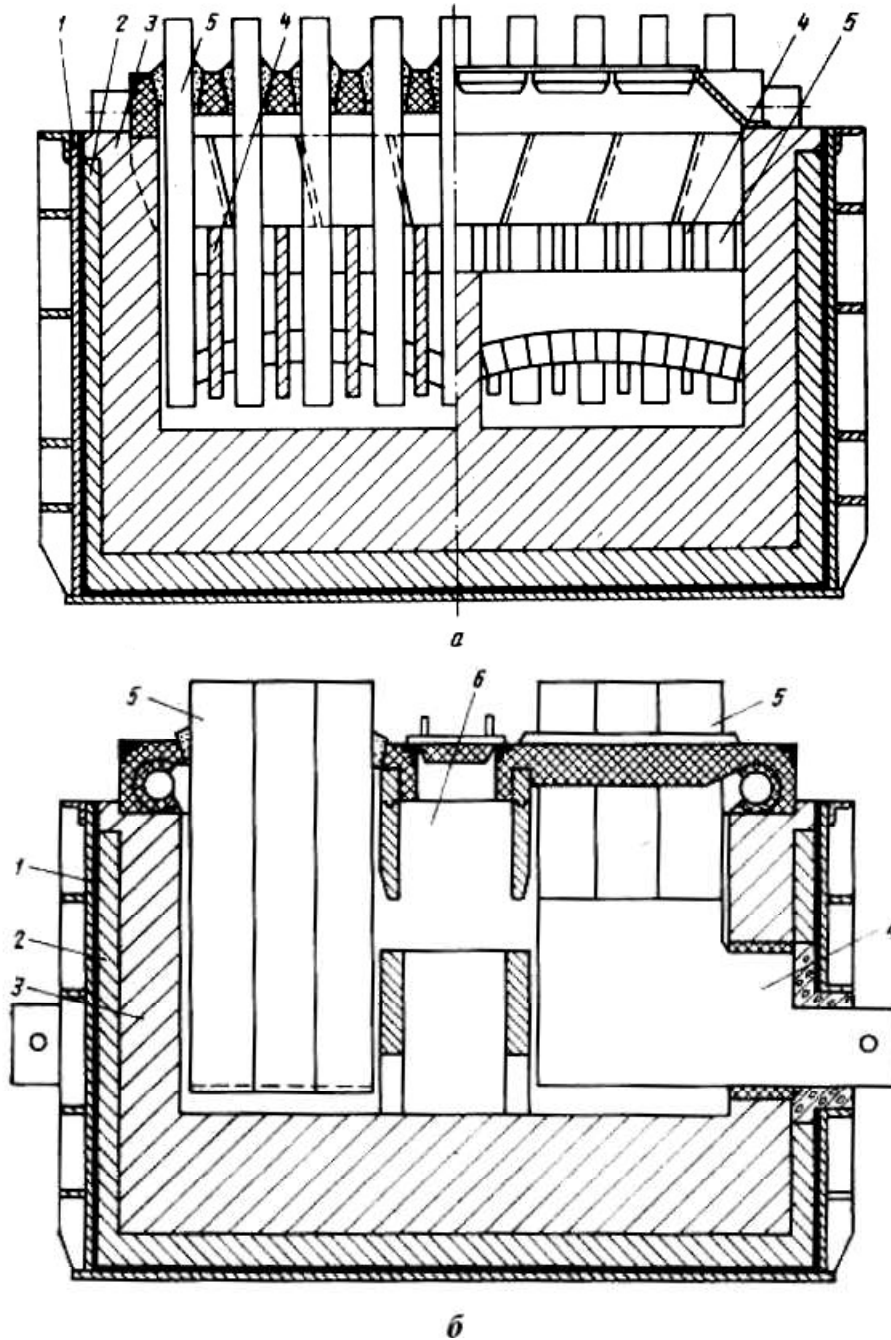


Рис. 160. Бездиафрагменный магниевый электролизер с верхним анодом и рамным катодом: а – продольный разрез; б – поперечный разрез; 1 – кожух; 2 – теплоизоляция; 3 – футеровка; 4 – катод; 5 – анод; 6 – ячейка для сбора металла

Магниевые ванны соединяются между собой последовательно в серии из 60–100 шт. Число ванн в каждой серии определяется напряжением источника постоянного электрического тока и напряжением ванны, которое зависит от ее конструкции, межполюсного расстояния, состава электролита, качества монтажа и колеблется в современных ваннах в пределах 4,7–5,5 В.

21.5.2.2. Обслуживание ванн

Обслуживание диафрагменных ванн складывается из следующих основных операций: питания электролитом; регулирования температуры; извлечения магния из ванн; удаления шлама; ухода за электродами и контактами.

1. Питание ванн электролитом. В процессе электролиза идет непрерывное разложение хлористого магния, поэтому для восполнения его расхода в ванну вводят свежие хлористые соли. Существует несколько способов питания электролизных магниевых ванн.

Можно вводить в ванну обезвоженный карналлит и одновременно выводить из ванны часть отработанного электролита. При питании ванн карналлитом в электролите быстро накапливаются соли калия и натрия. Поэтому часть отработанного электролита приходится систематически удалять. В зависимости от состава карналлитового расплава и мощности электролизера отработанный электролит удаляют каждые 8–12 ч (с помощью вакуумного ковша или центробежным насосом) перед очередной заливкой новой порции карналлита с тем, чтоб снизить потери хлористого магния. Карналлит, имеющий температуру не ниже 720 °С, вводят в расплавленном виде три – четыре раза в сутки. При этом два – три раза заливают расплав с учетом среднего расчетного расхода хлористого магния, а один раз корректируют состав на основе анализа электролита с тем, чтобы концентрация $MgCl_2$ в нем составляла после заливки 12–16 %. На 1 т магния расходуется 8–10 т карналлитового расплава и получается 4–5 т отработанного электролита и 0,2 т шлама.

Широко применяют для питания ванн и безводный хлористый магний, который может быть получен путем хлорирования магниезиальных шихт, обезвоживания природных хлормагниевых рассолов (технический 85–95 %-ный хлористый магний) или в виде отхода титанового производства с содержанием 98–99 % $MgCl_2$. В этом случае концентрацию хлористого магния в электролите не рекомендуется снижать до 6 %. Хлористый магний добавляют в ванну обычно в расплавленном состоянии. Питание твердой солью приводит к снижению выхода по току на 3–5 %, так как охлажденный ниже 600 °С безводный хлористый магний быстро поглощает влагу из атмосферы.

Расплавленный хлорид, имеющий температуру около 700 °С, подвозят к ванне в закрытых ковшах и заливают в катодное пространство ванны три – четыре раза в сутки.

Загружаемый в ванну хлористый магний содержит примеси других хлоридов, которые постепенно накапливаются в электролите. Чтобы состав электролита не ухудшался, время от времени приходится выводить из ванны часть отработанного электролита, но значительно реже и в меньшем количестве, чем при питании карналлитом. Непосредственно в электролизер после очередной заливки хлористого магния загружают 1–2 % от его массы тонко измельченные и тщательно просушенные фтористые соли (плавиковый шпат или фтористый натрий).

2. Регулирование температуры. Выше было указано, что электролиз должен протекать при температуре 690–720 °С, при этом нижний предел желательно поддерживать при питании ванн хлористым магнием, а верхний – при питании карналлитом. Обслуживающий персонал должен наблюдать за температурой электролита, так как отклонение от нормы, особенно в сторону повышения, значительно ухудшает показатели электролиза.

В магниевых ваннах при регулировании температуры не меняют межполюсное расстояние, как это принято при электролитическом получении алюминия, а изменяют состав, а, следовательно, и электропроводность электролита. Так, например, чтобы повысить температуру электролита, следует залить в него больше $MgCl_2$, что увеличит сопротивление электролита. Изменения температуры электролита в пределах 20–30 °С можно достичь, варьируя количество отсасываемых газов из катодного пространства ванны.

В случае перегрева электролита прибегают к загрузке твердого хлористого натрия. Иногда в результате искривления катода или износа поверхности анода увеличивается межполюсное расстояние, а следовательно, и выделение тепла, тогда катод заменяют другим или исправляют его положение в ванне. В случае чрезмерного падения температуры, например при выключении ванны, прибегают к подогреву электролита переменным током, опуская в катодные ячейки нихромовые спирали.

3. Извлечение магния из электролизера обычно производят не реже одного раза в сутки. Не рекомендуется накапливать в катодном пространстве много магния, так как он может загореться. Кроме того, нельзя проводить никаких работ на ванне, если в ней много магния, так как нарушение защитной пленки на нем может привести к его вспышке.

Для извлечения расплавленного магния применяют вакуумковши (рис. 161). Извлечение производят следующим образом. Тигель 1 нагревают с помощью вмонтированных в него нагревательных элементов 2 и подают к ваннам мостовым краном.

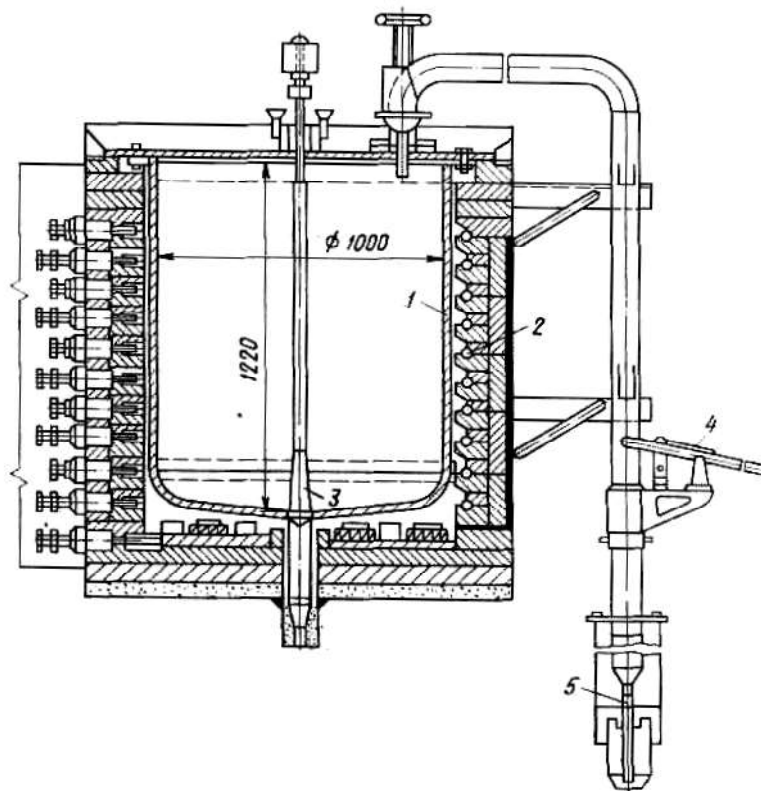


Рис. 161. Вакуум-ковш для извлечения магния: 1 – тигель; 2 – нагреватель; 3 – запорный клапан; 4 – шланговый запорный клапан; 5 – заборное устройство

После создания в ковше разрежения (остаточное давление 73–80 кПа), в ячейку ванны опускают всасывающую трубу и открывают шланговый запорный клапан 5. Металл и часть электролита засасываются в ковш. Затем клапан закрывают и повторяют операцию в других ячейках. После наполнения ковша его отключают от вакуумной линии, электролит, скопившийся в нижней части ковша, выпускают обратно в ванну через донный клапан 3, а оставшийся в ковше магний транспортируют в литейное отделение.

4. Удаление шлама. В электролит с хлористым магнием поступает и оксид магния. Кроме того, как было указано выше, в ванне может протекать гидролиз электролита с образованием оксида магния. Оксид магния оседает на дно электролизера, увлекая за собой другие продукты и образуя шлам.

Состав шлама в значительной степени зависит от продуктов, поступающих на электролиз. При питании ванн хлористым магнием шлам имеет примерно следующий состав: 5–10 % $MgCl_2$; 15–25 % MgO ; 30–40 % $CaCl_2$; 10–15 % $NaCl+KCl$; 1,5–2 % $SiO_2+Al_2O_3$; 2–3 % Mg (металлического). На каждый 1 кг магния выделяется около 0,2 кг шлама. Шлам удаляют один раз в 2–3 дня, не допуская значительного накопления

его на дне ванны, так как это может привести к замыканию анода с катодом и ухудшению условий осаждения магния на катоде. Удаление шлама производится аппаратом (рис. 162).

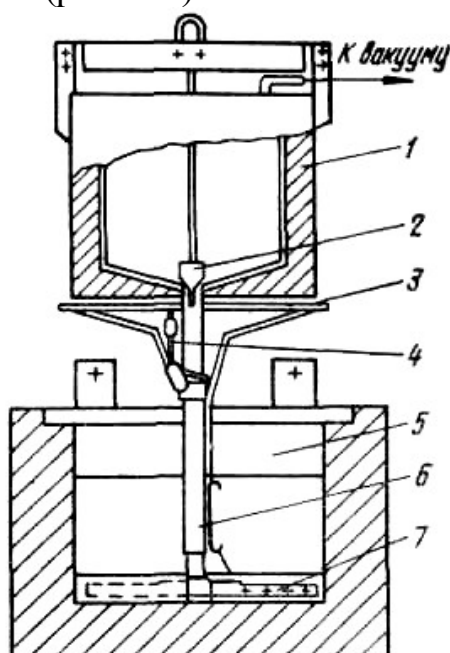


Рис. 162. Аппарат для извлечения шлама из электролизера

Заборное устройство аппарата 7 опускают в катодную ячейку электролизера 5, погружая его в шлам. В тигле вакуум-ковша 1 создают разрежение и поднимают штوك с пробкой 2, в результате чего шлам вместе с некоторым количеством электролита начинает всасываться через отверстия заборного устройства 7 по трубе 6. С помощью штурвала 3 и рычажного механизма 4 заборное устройство 7 можно поворачивать вокруг вертикальной оси аппарата, извлекая шлам с соответствующей площади пода ванны. После наполнения тигля пробку 2 закрывают и извлекают устройство из ванны.

5. Уход за электродами и контактами. Нормальное напряжение на магниевой ванне составляет 5,5–7,5 В. Значительное увеличение напряжения обычно связано с нарушением контактов (особенно часто между шиной и графитовым анодом). Резкие нарушения проводимости легко обнаружить по нагреву контактных частей или милливольтметром. Контакты, сопротивление которых повышено, разбирают, очищают и собирают вновь.

Повышение напряжения на ванне может быть связано с короблением катодов, которые отгибаются в сторону от анода. Один раз в 1,5–2 месяца катоды приходится извлекать из ванны и выправлять. Иногда наблюдается так называемое «зашламление» катода. Катод покрывается

толстой и рыхлой пленкой оксида магния и других соединений. Это явление связано с нарушением состава электролита. Зашлампленный катод необходимо срочно извлечь и очистить механическим или химическим путем. Периодически приходится также очищать стенки анодного пространства от осевших на них возгонов хлористых солей, которые при значительном накоплении затрудняют удаление хлора.

21.5.3. РАФИНИРОВАНИЕ И РАЗЛИВКА МАГНИЯ

Извлеченный из ванн магний обычно содержит более 0,1 % примесей, отрицательно влияющих на его механические свойства и коррозионную стойкость. Такой магний не отвечает требованиям ГОСТа, поэтому он всегда подвергается очистке. Суммарное содержание примесей не должно превышать в зависимости от марки от 0,03 до 0,1 %. Содержащиеся в магнии примеси можно разделить на две группы.

Первая группа – металлические примеси, попадающие в магний при электролизе. Важнейшими из них являются Fe, Na и K, которые попадают в магний в результате электролитического разложения их соединений, имеющих в составе электролита или попавших в него с сырьем.

Вторая группа – неметаллические примеси, механически захваченные при извлечении магния из ванны. Сюда относятся главным образом CaCl_2 , MgCl_2 , NaCl, KCl, MgO, а также нитриды и силициды магния.

1. Рафинирование магния флюсами применяют наиболее широко. Оно дает возможность очистить магний главным образом от неметаллических примесей. Назначение флюса – предохранить магний от окисления во время плавки и ошлаковать примеси. Так, флюс ВИ-2, содержащий 38–46 % MgCl_2 ; 32–40 % KCl; 3–5 % CaF_2 ; 5–8 % BaCl_2 , используют для переплавки магния, а также для плавки магниевых сплавов в стационарных тиглях и индукционных печах. Этот флюс хорошо рафинирует металл и плавится при 420 °С. Флюс ВИ-3 содержит обычно 34–40 % MgCl_2 ; 25–36 % KCl; 15–20 % CaF_2 ; 7–10 % MgO и является универсальным при плавке магниевых сплавов в выемных тиглях. В конце процесса рафинирования по мере спокойного охлаждения металла образующийся на поверхности шлак затвердевает. Боратный флюс, содержащий 85 % буры ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) и 15% B_2O_3 , широко известен как покровный флюс при плавке и защите сплава после рафинирования.

Для рафинирования магния применяют печи непрерывного действия. Один из вариантов печи для непрерывного рафинирования

магния показан на рис. 163.

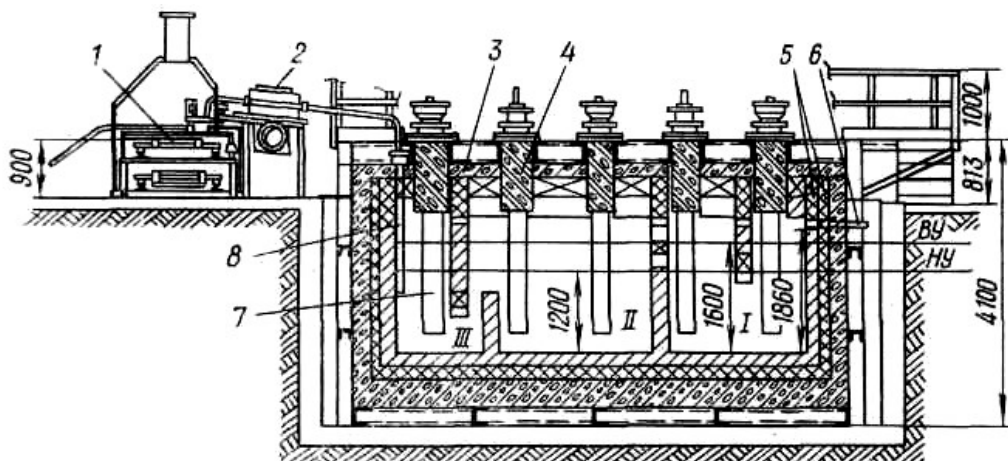


Рис. 163. Литейный комплекс для непрерывного рафинирования и разливки магния: 1 – литейный конвейер; 2 – электромагнитный насос; 3 – печь; 4 – теплоизолирующие трубки; 5 – футеровка; 6 – загрузочный патрубок; 7 – нагревательные элементы; 8 – заборный патрубок для магния; ВУ и НУ – верхний и нижний уровни металла

Печь заключена в стальной кожух и выложена изнутри магнезитовым кирпичом; рабочее пространство печи разделено вертикальными перегородками на три камеры I, II и III. В своде печи, выложенном шамотным кирпичом, имеется пять съемных теплоизоляционных пробок, через которые производят очистку печи от шлама и другие периодические работы по обслуживанию печи. В эти пробки вводят 4 – 5 трубчатых солевых нагревателей – стальных стаканов, в каждый из которых заливают 10–15 кг солевой расплава. В стаканы в свою очередь вводят стальной штырь, нижний конец которого погружен в соль. Токотводом, таким образом, служат стакан и штырь.

Питание нагревателей проводится переменным током силой 1,5–3,5 кА при напряжении на каждом 14–20 В. Срок службы нагревателей до капитального ремонта составляет 30–35 дней

Через свод введены три термопары для измерения температуры в каждой камере и два контактных уровнемера для измерения верхнего уровня (ВУ) и нижнего уровня (НУ) металла. Магний-сырец заливают в первую камеру, где в основном происходит его отстаивание от хлоридов и других неметаллических включений. При поступлении в печь следующей порции магния часть отстоявшегося металла переливается через отверстие в перегородке во вторую камеру, где завершается его отстаивание и постепенное охлаждение, позволяющее ему освободиться от части растворенного в нем железа. Затем металл через порог переливается в третью камеру, откуда с помощью электромагнитного насоса подается

на разливочный конвейер. Конструкция печи непрерывного рафинирования (ПНР) позволяет осуществлять рафинирование или в атмосфере инертного газа, или под защитным покровом флюса.

2. Рафинирование магния возгонкой. Этот метод основан на значительной упругости паров магния. В магнии-сырце присутствуют примеси, упругость паров которых меньше, чем магния. К этим примесям относятся железо, кремний, медь, алюминий.

Некоторые примеси имеют большую упругость паров, чем магний. К этой группе относятся щелочные металлы – натрий и калий. Хлористые соли натрия, калия и магния, а также кальций имеют температуру кипения, наиболее близкую к температуре кипения магния (табл. 31).

Таблица 31

Температура кипения магния и примесей

Давление	Температура, °С										
	Mg	Fe	Cu	Si	Al	Ca	K	Na	MgCl ₂	KCl	NaCl
100кПа*	1107	2735	2595	2287	2560	1487	774	893	1418	1407	1465
10 Па**	516	1564	1412	1672	1110	688	261	340	–	704	743

* 760 мм рт. ст. ** 0,076 мм рт.ст.

Исследования показали, что наилучших показателей при рафинировании возгонкой можно достичь путем сублимации магния в вакууме. Наиболее целесообразно вести процесс при температуре около 600 °С и остаточном давлении 13–7 Па.

Для осуществления этой операции применяют вакуумный аппарат. Аппарат вмещает 250 кг магния. Процесс протекает периодически в герметически закрытой реторте, нижняя часть которой находится в нагревательной печи и служит сублиматором, а верхняя охлаждается и служит конденсатором. Внутри реторты создается вакуум. Для уменьшения окислительного действия кислорода воздуха и силы атмосферного давления на нагретую часть реторты рекомендуется создавать разрежение и в самой печи. При обеспечении в зоне конденсации температуры около 450–500 °С магний оседает на стенках в виде друз чистых блестящих кристаллов. В верхней части друз вместе с магнием конденсируются и более летучие примеси, в нижней части кристаллы магния могут быть загрязнены менее летучими примесями. Средняя часть друз состоит из наиболее чистых кристаллов магния, ее отделяют от более грязных кристаллов, переплавляют и разливают в чушки, которые являются окончательным продуктом, содержащим < 99,99 % Mg.

Общий вид аппарата (рис. 164).

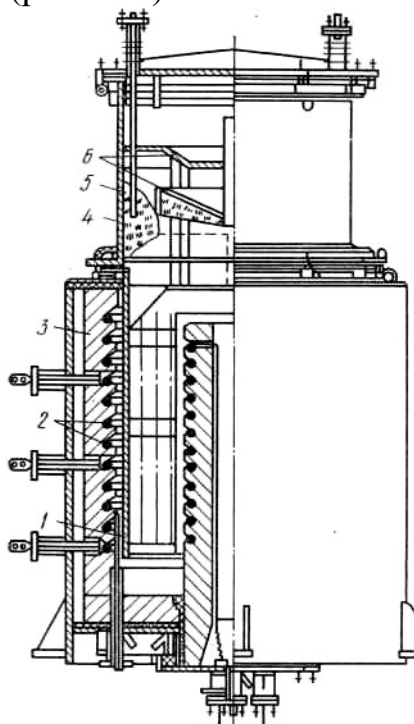


Рис. 164. Вакуумный аппарат для получения магния высокой чистоты: 1 – нижняя часть реторты (испаритель); 2 – нагреватели; 3 – футеровка; 4 – верхняя часть реторты (конденсатор); 5 – кристаллы магния; 6 – экраны

3. Разливка магния и отделка чушкового металла. Рафинированный магний разливают в чушки на разливочном конвейере. Металл в разливочном ковше и только что разлитые чушки должны быть предохранены от окисления. Одной из возможных мер предохранения металла от окисления при разливке является присыпание поверхности серным порошком. Загораясь, сера образует защитную атмосферу из сернистого газа.

С целью защиты чушкового магния от коррозии при транспортировке и хранении прибегают к специальным мерам. Чушки магния, предназначенные для текущего потребления, очищают от оставшихся на их поверхности солевых включений сначала механическим путем, затем промывают в горячем содовом растворе (20–50 г/л Na_2CO_3), в проточной холодной воде и затем оксидируют в слабом (2 г/л) горячем растворе бихромата. Если магний предназначен для длительной транспортировки и хранения, поверхность чушек покрывают тонким слоем смеси парафина и вазелина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Севрюков Н.Н. Металлургия цветных металлов. – М.; Metallurgy, 1969, – 408 с.
2. Кистяковский Б. Б., Гудима Н. В. Производство цветных металлов. – М.; Metallurgy, 1978, – 334 с.
3. Севрюков Н.Н., Кузмин Б. А., Челищев Е. В. Общая металлургия. – М.; Metallurgy, 1976, – 568 с.
4. Гудима Н. В., Шейн Я. П. Краткий справочник по металлургии цветных металлов. – М.; Metallurgy, 1975, – 536 с.
5. Воскобойников В. Г., Кудрин В. А., Якушев А.М. Общая металлургия. – М.; Metallurgy, 2000, – 768 с.
6. Борисоглебский Ю. В., Галевский Г. В., Кулагин Н. М., Минцис М. Я., Сиразутдинов Г. А. Металлургия алюминия. – М.; Наука, 2000, – 438 с.
7. Галевский Г. В., Минцис М. Я., Руднева В. В. Введение в металлургию. – М., ГОУ ВПО «СибГИУ», 2003. – 173 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

РАЗДЕЛ I ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИИ

Лекция 1 (вводная).

Введение.....	4
1. Металлы их свойства и классификация.....	6

Лекция 2

2. Основы металлургических процессов.....	18
3. Продукты и полупродукты металлургического производства.....	31

РАЗДЕЛ II ТЯЖЕЛЫЕ И МЛАДШИЕ ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Лекция 3

4. Применение тяжелых цветных металлов и сплавов.....	37
5. Руды тяжелых металлов и их обогащение.....	42
5.1. Характеристика руд тяжелых металлов.....	42
5.2. Обогащение руд флотацией.....	45
5.2.1. Дробление и измельчение.....	46

Лекция 4

5.2.2. Классификация руды по крупности.....	51
5.2.3. Флотационные реагенты.....	55
5.2.4. Флотационные машины.....	57
5.2.5. Обезвоживание продуктов обогащения.....	58

Лекция 5

6. Металлургия меди.....	65
6.1. Химические свойства меди.....	65
6.2. Медные руды и их обогащение.....	66
6.3. Способы получения меди.....	69
6.4. Штейны и шлаки медной плавки.....	76

Лекция 6

6.5. Обжиг медных концентратов.....	79
-------------------------------------	----

6.6. Пылеулавливание и очистка газов.....	86
6.7. Выплавка штейна из концентратов.....	89
6.7.1. Плавка в отражательных печах.....	89
6.7.1.1. Устройство отражательной печи.....	89
<i>Лекция 7</i>	
6.7.1.2. Плавка обожженных концентратов.....	93
6.7.1.3. Плавка сырых концентратов.....	94
6.7.1.4. Продукты плавки и технико-экономические показатели.....	95
6.7.1.5. Плавка в электрических печах.....	96
6.7.1.6. Автогенные плавки.....	98
6.8. Выплавка штейна из руд.....	100
<i>Лекция 8</i>	
6.9. Выплавка меди из штейнов.....	106
6.10. Рафинирование меди.....	112
6.11. Электролитическое рафинирование.....	117
<i>Лекция 9</i>	
7. Metallургия никеля.....	124
7.1. Химические свойства никеля.....	124
7.2. Руды никеля и их обогащение.....	126
7.3. Способы получения никеля.....	128
7.4. Выплавка никеля из сульфидных руд и концентратов.....	134
<i>Лекция 10</i>	
7.5. Выплавка никеля из окисленных руд.....	139
7.6. Электролитическое рафинирование никеля.....	149
8. Metallургия кобальта.....	153
<i>Лекция 11</i>	
9. Metallургия свинца.....	158
9.1. Химические свойства свинца.....	158
9.2. Сырье для получения свинца, обогащение свинцовых руд.....	160
9.3. Способы выплавки свинца из концентратов.....	162
9.4. Обжиг и спекание свинцовых концентратов.....	166
<i>Лекция 12</i>	
9.5. Выплавка чернового свинца.....	172
9.6. Рафинирование чернового свинца.....	179

Лекция 13

10. Металлургия цинка.....	189
10.1. Химические свойства цинка.....	189
10.2. Сырье для получения цинка.....	191
10.3. Способы получения цинка.....	191
10.3.1. Дистилляционный способ.....	192
10.3.2. Гидрометаллургия цинка.....	201
10.3.2.1. Обжиг цинковых концентратов.....	202
10.3.2.2. Выщелачивание обожженных концентратов.....	205

Лекция 14

10.3.2.3. Очистка нейтрального раствора сульфата цинка от примесей.....	213
10.3.3. Электролитическое осаждение цинка.....	215
10.4. Переработка цинковых кеков.....	224
11. Производство кадмия.....	225

РАЗДЕЛ III БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Лекция 15

12. Общие сведения о металлах и рудах.....	230
13. Metallургия золота.....	234
13.1. Россыпи и руды золота.....	234
13.2. Амальгамация.....	242

Лекция 16

13.3. Гидрометаллургия золота.....	245
13.4. Аффинаж золота и серебра.....	258

Лекция 17

14. Metallургия платины.....	263
------------------------------	-----

РАЗДЕЛ IV ТУГОПЛАВКИЕ МЕТАЛЛЫ

Лекция 18

15. Общие сведения о тугоплавких металлах и сплавах.....	268
16. Metallургия титана.....	273

<i>Лекция 19</i>	
17. Металлургия вольфрама.....	294

<i>Лекция 20</i>	
18. Металлургия молибдена.....	311

РАЗДЕЛ V ЛЕГКИЕ МЕТАЛЛЫ

<i>Лекция 21</i>	
19. Общие сведения о легких металлах.....	322
20. Metallургия алюминия.....	328
20.1. Химические свойства алюминия.....	328
20.2. Сырье для производства алюминия.....	331
20.3. Способы получения алюминия.....	333

<i>Лекция 22</i>	
20.4. Производство глинозема способом Байера.....	341
20.5. Производство глинозема способом спекания.....	350
20.6. Техничко-экономическое сравнение способов производства глинозема. Комбинированные схемы.....	356

<i>Лекция 23</i>	
20.7. Электролиз глинозема.....	358
20.8. Экономика производства алюминия.....	372
20.9. Получение алюминия повышенной чистоты.....	373

<i>Лекция 24</i>	
21. Metallургия магния.....	376
21.1. Химические свойства магния и некоторых его соединений.....	376
21.2. Сырье для производства магния.....	377
21.3. Способы получения магния.....	379
21.4. Получение безводных хлоридов магния для электролиза.....	382

<i>Лекция 25</i>	
21.5. Производство магния электролизом.....	389

Список литературы.....	405
------------------------	-----

В. П. МОЖАРИН

ПРОИЗВОДСТВО ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

<i>Cu</i> медь	<i>Ni</i> никель	<i>Co</i> кобальт	<i>Zn</i> цинк
<i>Cd</i> кадмий	<i>Pb</i> свинец	<i>Sn</i> олово	<i>Au</i> золото
<i>Ag</i> серебро	<i>Pt</i> платина	<i>Os</i> осмий	<i>Ir</i> иридий
<i>Ru</i> рутений	<i>Rh</i> родий	<i>Pd</i> палладий	<i>W</i> вольфрам
<i>Mo</i> молибден	<i>Ti</i> титан	<i>Al</i> алюминий	<i>Mg</i> магний

Владимир Павлович Можарин

ПРОИЗВОДСТВО ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Конспект лекций


Редактор Татьяна Викторовна Казанцева

Подписано к печати 10.10.2007.
Формат 60x84/16. Бумага «Классика».
Печать RISO. Усл. печ. л. 23,83. Уч.-изд. л. 21,58.
Заказ 762. Тираж 30 экз.



Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета
сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO
9001:2000



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.