

В. П. ГРИЦАЙ, В. М. БРЕДИХІН., І. Ф. ЧЕРВОНІЙ,
В. І. ПОЖУЄВ, М. О. МАНЯК,
О. В. РАБІНОВИЧ, О. І. ШЕВЕЛЕВ, В. С. ІГНАТЬЄВ

МЕТАЛУРГІЯ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ

Частина 5

Книга 2

ТЕХНОЛОГІЯ МІДІ ТА НІКЕЛЮ



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

**В.П. ГРИЦАЙ, В.М. БРЕДИХІН, І.Ф. ЧЕРВОНИЙ,
В.І. ПОЖУЄВ, М.О. МАНЯК, О.В. РАБИНОВИЧ,
О.І. ШЕВЕЛЄВ, В.С. ІГНАТЬЄВ**

МЕТАЛУРГІЯ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ

**Частина 5
Металургія важких металів**

**Книга 2
Технологія міді та нікелю**

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

Запоріжжя
ЗДІА
2011

В.П. Грицай, кандидат технічних наук, професор
В.М. Бредихін, кандидат технічних наук, доцент
І.Ф. Червоний, доктор технічних наук, професор
В.І. Пожусь, доктор фізико-математичних наук, професор
М.О. Маник, доктор технічних наук, професор
О.В. Рабинович, доктор технічних наук, професор
О.І. Шевелев, доктор технічних наук, професор
В.С. Ігнат'єв, кандидат технічних наук, професор

Рекомендовано до друку:
рішенням вченої ради Запорізької державної інженерної академії (протокол № 3
від 04.11. 2010 р.)

Рецензенти:

В.З. Куцова, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри матеріалознавства
Національної металургійної академії України;

І.П. Волчок, доктор технічних наук, професор Запорізького Національного технічно-
го університету;

В.В. Малишев, доктор технічних наук, професор, директор інженерно-
технологічного інституту відкритого міжнародного університету розвитку людини
«Україна»

В.П. Грицай, В.М. Бредихін, І.Ф. Червоний, В.І. Пожусь, М.О. Маник, О.В. Рабинович,
О.І. Шевелев, В.С. Ігнат'єв

М 540 **Металургія кольорових металів. Частина 5. Металургія важких металів. Книга 2. Технологія**
міді та нікелю: підручник / В.П. Грицай, В.М. Бредихін, І.Ф. Червоний, В.І. Пожусь,
М.О. Маник, О.В. Рабинович, О.І. Шевелев, В.С. Ігнат'єв / За ред. д.т.н., професора
Червоного І.Ф. – Запоріжжя, ЗДА, 2011. – 448 с.

ISBN 978-966-8462-52-8

Викладені теоретичні основи процесів переробки руд міді та нікелю. Приведені конструкції основного технологічного обладнання і описані принципи його дії. Розглянуті технологічні схеми виробництва з урахуванням речовинного складу сировини. Наведено пірометалургійні, гідрометалургійні та електролітичні методи переробки міді та нікелю, а також питання техніки безпеки та охорони навколишнього середовища.

Підручник призначений для студентів і аспірантів, які навчаються за напрямом «Металургія» спеціальності «Металургія кольорових металів». Може бути корисна для інженерно технічних робітників, які спеціалізуються у галузі розробки технології та обладнання для збагачення руд кольорових металів.

Затверджено Міністерством освіти і науки, молоді та спорту України як підручник для студентів вищих навчальних закладів, які навчаються за напрямом підготовки «Металургія». Гриф № 1/11-6079 від 14.07.2011 р.

ISBN 978-966-8462-52-8

© В.П. Грицай, В.М. Бредихін, І.Ф. Червоний,
В.І. Пожусь, М.О. Маник, О.В. Рабинович,
О.І. Шевелев, В.С. Ігнат'єв, 2011

ЗМІСТ

| | стор. |
|---|----------|
| ВСТУП | 7 |
| 1 МЕТАЛУРГІЯ МІДІ | 9 |
| 1.1 Загальні відомості | 9 |
| 1.1.1 Основні властивості міді | 9 |
| 1.1.2 Електротехнічні властивості міді | 12 |
| 1.1.3 Застосування міді | 16 |
| 1.1.4 Світове споживання міді | 19 |
| 1.1.5 Стандарти на мідь | 30 |
| 1.1.6 Вплив домішок на структуру і властивості міді | 35 |
| 1.2 Рудна мідна сировина | 44 |
| 1.3 Способи виробництва міді | 50 |
| 1.4 Окислювальний випал мідних концентратів | 56 |
| 1.5 Плавка на штейн у відбивних і електричних печах | 62 |
| 1.5.1 Фізико-хімічні особливості відбивної плавки | 64 |
| 1.5.2 Практика відбивної плавки | 73 |
| 1.5.2.1 Устаткування відбивної печі | 73 |
| 1.5.2.2 Особливості відбивної плавки | 76 |
| 1.5.3 Плавка у електричних печах | 79 |
| 1.5.3.1 Конструкція руднотермічної печі | 79 |
| 1.5.3.2 Електроплавлення шихти | 81 |
| 1.6 Плавка на штейн у шахтних печах | 85 |
| 1.6.1 Різновиди плавки | 85 |
| 1.6.2 Особливості відновної плавки | 87 |
| 1.6.3 Особливості піритової плавки | 89 |
| 1.6.4 Напівпіритова плавка | 91 |
| 1.6.5 Особливості мідно-сірчаної плавки | 94 |
| 1.7 Конвертування мідних штейнів | 98 |
| 1.7.1 Загальні відомості | 98 |
| 1.7.2 Теоретичні основи конвертерного процесу | 100 |
| 1.7.3 Устаткування і робота конвертера | 107 |
| 1.7.4 Практика конвертування | 110 |
| 1.8 Особливості конвертування чорної міді | 115 |
| 1.9 Автогенні процеси | 121 |
| 1.9.1 Загальна характеристика | 121 |
| 1.9.2 Процеси, що здійснюються спалюванням сульфідів у факелі.. | 125 |
| 1.9.2.1 Киснево-факельна плавка | 125 |
| 1.9.2.2 Процес «Оутокумпу» | 134 |
| 1.9.2.3 Кивцетний процес | 141 |
| 1.9.3 Автогенні процеси, що здійснюються в розплавах | 148 |
| 1.9.3.1 Процес «Норанда» | 148 |
| 1.9.3.2 Процес «Мітцубісі» | 152 |
| 1.9.3.3 Процес «Уоркра» | 157 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 1.9.3.4 | Процес Аусмелт | 160 |
| 1.9.3.5 | Процес Ванюкова | 162 |
| 1.9.3.5.1 | Загальні відомості | 162 |
| 1.9.3.5.2 | Конструкція печі Ванюкова | 164 |
| 1.9.3.5.3 | Особливості плавлення шихти в печі Ванюкова | 166 |
| 1.9.3.5.4 | Поведінка магнетиту в печі ПВ | 172 |
| 1.9.3.5.5 | Технологічні гази і пил ПВ | 174 |
| 1.9.3.5.6 | Поведінка супутників в окислювальних умовах ПВ | 176 |
| 1.9.3.5.7 | Особливості і можливості апаратурного оформлення ПВ | 177 |
| 1.9.3.5.8 | Техніко-економічні показники ПВ | 180 |
| 1.10 | Вогняне рафінування чорної міді | 182 |
| 1.10.1 | Теоретичні основи вогняного рафінування міді | 183 |
| 1.10.2 | Поведінка домішок при вогняному рафінуванні | 186 |
| 1.10.3 | Практика вогняного рафінування | 189 |
| 1.11 | Електролітичне рафінування міді | 194 |
| 1.11.1 | Загальні положення | 194 |
| 1.11.2 | Основні реакції процесу електролізу | 196 |
| 1.11.3 | Поведінка домішок при електролізі | 203 |
| 1.11.4 | Режими електролізу міді | 208 |
| 1.11.5 | Практика електролізу | 211 |
| 1.12 | Гідрометалургія міді | 218 |
| 1.12.1 | Дія розчинників на сполуки міді | 219 |
| 1.12.2 | Промислові розчинники міді | 223 |
| 1.12.3 | Методи вилуговування мідної рудної сировини | 226 |
| 1.12.4 | Термодинаміка і кінетика розчинення міді | 234 |
| 1.12.5 | Особливості окислення сульфідів міді при підвищеній температурі і тиску кисню | 243 |
| 1.12.6 | Стан гідрометалургійної переробки сульфідних концентратів | 244 |
| 1.12.7 | Автоклавне вилуговування сульфідних мідних концентратів.. | 251 |
| 1.12.7.1 | Аміачне вилуговування | 251 |
| 1.12.7.2 | Вилуговування розчинами сірчаної кислоти | 253 |
| 1.12.7.3 | Вилуговування соляною кислотою | 257 |
| 1.12.7.4 | Азотнокисле вилуговування | 258 |
| 1.12.7.5 | Переробка мідно-цинкових концентратів | 260 |
| | Контрольні питання до розділу 1 | 264 |
| 2 | МЕТАЛУРГІЯ НІКЕЛЮ | 265 |
| 2.1 | Загальні відомості | 265 |
| 2.1.1 | Основні властивості нікелю | 265 |
| 2.1.2 | Двокомпонентні діаграми стану нікелю з іншими елементами | 267 |
| 2.1.3 | Застосування нікелю у промисловості | 277 |
| 2.1.4 | Світове споживання нікелю | 279 |
| 2.2 | Рудна нікелева сировина | 283 |
| 2.3 | Окислені нікелеві руди | 288 |

| | | |
|-----------|--|-----|
| 2.3.1 | Походження руд і класифікація родовищ | 288 |
| 2.3.2 | Хімічний і мінеральний склад руд | 292 |
| 2.3.3 | Розподіл нікелю і кобальту в окислених рудах | 298 |
| 2.3.4 | Характеристика руд родовищ Побужської групи | 301 |
| 2.4 | Сульфідні мідно-нікелеві руди і концентрати | 302 |
| 2.4.1 | Класифікація, хімічний і мінеральний склад руд | 302 |
| 2.4.2 | Особливості руд Норільського рудного району | 305 |
| 2.4.3 | Концентрати | 307 |
| 2.4.4 | Комплексний характер мідно-нікелевої сировини | 309 |
| 2.5 | Одержання нікелю з окислених руд | 310 |
| 2.5.1 | Сучасний стан переробки окислених нікелевих руд | 310 |
| 2.5.2 | Способи отримання феронікелю | 312 |
| 2.5.2.1 | Спосіб «ЕЛКЕМ» | 313 |
| 2.5.2.2 | Спосіб «Фолконбрідж» | 316 |
| 2.5.2.3 | Крична плавка | 316 |
| 2.5.2.4 | Спосіб «Ріддл» | 317 |
| 2.5.2.5 | Шахтна плавка | 317 |
| 2.5.2.6 | Методи підготовки руд до плавки на феронікель | 318 |
| 2.5.2.7 | Різновиди рафінування чорного феронікелю | 319 |
| 2.5.3 | Пірометалургійне отримання нікелю й кобальту | 321 |
| 2.5.4 | Гідрометалургійні способи | 322 |
| 2.5.5 | Теоретичні основи отримання феронікелю з окислених руд... | 323 |
| 2.5.5.1 | Поведінка компонентів шихти при відновному електроплавленні на феронікель | 323 |
| 2.5.5.1.1 | Поведінка заліза, нікелю та кобальту | 323 |
| 2.5.5.1.2 | Поведінка кремнію | 324 |
| 2.5.5.1.3 | Поведінка вуглецю | 326 |
| 2.5.5.1.4 | Поведінка хрому | 327 |
| 2.5.5.1.5 | Поведінка сірки і фосфору | 327 |
| 2.5.5.2 | Поведінка домішок при рафінуванні феронікелю в конвертерах | 327 |
| 2.5.6 | Особливості технології виробництва феронікелю на ПФК..... | 331 |
| 2.5.6.1 | Здобич і підготовка сировини до плавки | 335 |
| 2.5.6.2 | Конструкція вертикального конвертеру | 339 |
| 2.5.6.3 | Рафінування і розливання феронікелю | 341 |
| 2.5.6.4 | Сучасний стан виробництва на ПФК | 344 |
| 2.5.7 | Пірометалургійна переробка окислених нікелевих руд | 345 |
| 2.5.7.1 | Підготовка руд до плавки на штейн | 345 |
| 2.5.7.2 | Відновно-сульфідуюча плавка | 347 |
| 2.5.7.2.1 | Спалювання вуглецевого палива в шахтній печі | 348 |
| 2.5.7.2.2 | Процеси відновлення і сульфидування | 350 |
| 2.5.7.2.3 | Штейни і шлаки нікелевої плавки | 354 |
| 2.5.7.2.4 | Показники роботи шахтних печей | 357 |
| 2.5.7.3 | Переробка нікелевого штейну на вогняний метал | 359 |
| 2.5.7.3.1 | Хімізм процесу конвертування | 359 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 2.5.7.3.2 | Практика конвертування нікелевих штейнів | 362 |
| 2.5.7.3.3 | Збіднення шлаків від конвертування нікелевого штейну | 363 |
| 2.5.7.3.4 | Окислювальний випал нікелевого фінштейну | 365 |
| 2.5.7.3.5 | Відновлення оксиду нікелю до металу | 370 |
| 2.5.8 | Переробка окислених руд способом Ванюкова | 373 |
| 2.6. | Одержання нікелю з сульфідних руд | 378 |
| 2.6.1 | Методи переробки сульфідної мідно - нікелевої сировини | 378 |
| 2.6.2 | Підготовка сульфідних руд до плавлення | 381 |
| 2.6.3 | Плавка мідно-нікелевих руд і концентратів на штейн | 383 |
| 2.6.4 | Особливості конвертування мідно-нікелевих штейнів | 386 |
| 2.6.5 | Переробка мідно-нікелевого фінштейну на анодний нікель.. | 393 |
| 2.6.5.1 | Методи розділення міді і нікелю | 393 |
| 2.6.5.2 | Теоретичні основи розділення міді і нікелю флотацією | 394 |
| 2.6.5.3 | Практика флотаційного розділення фінштейну | 395 |
| 2.6.6 | Особливості переробки багатих нікелевих концентратів на анодний нікель | 398 |
| 2.6.7 | Електролітичне рафінування нікелевих анодів | 399 |
| 2.6.7.1 | Теоретичні основи рафінування | 399 |
| 2.6.7.2 | Практика електролітичного рафінування нікелю | 404 |
| 2.6.7.3 | Очищення нікелевого електроліту від домішок | 407 |
| 2.6.7.3.1 | Очищення аноліту від заліза | 407 |
| 2.6.7.3.2 | Очищення аноліту від міді | 409 |
| 2.6.7.3.3 | Очищення аноліту від кобальту | 412 |
| 2.6.8 | Електроліз сульфідних анодів | 413 |
| 2.6.9 | Карбонільний процес | 416 |
| 2.7 | Гідрометалургія нікелю | 421 |
| 2.7.1 | Переробка окислених руд | 422 |
| 2.7.1.1 | Теоретичні основи аміачного вилуговування | 422 |
| 2.7.1.2 | Аміачне вилуговування окислених нікелевих руд | 424 |
| 2.7.1.3 | Сірчаноокисле вилуговування окислених нікелевих руд | 429 |
| 2.7.2 | Переробка сульфідних матеріалів | 433 |
| 2.7.2.1 | Автоклавне аміачне вилуговування сульфідного нікелевого концентрату | 433 |
| 2.7.2.2 | Сірчаноокисла переробка мідно-нікелевого фінштейну | 439 |
| 2.7.3 | Соляноокисле вилуговування мідно-нікелевого фінштейну .. | 441 |
| 2.7.4 | Сірчаноокисле вилуговування нікель-кобальтового штейну ... | 443 |
| | Контрольні питання до розділу 2 | 444 |
| | РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА | 446 |

ВСТУП

У основі найбільших науково-технічних і промислових революцій завжди лежали метали. Сталь забезпечила бурхливий розвиток залізниць, алюміній і титан підняли авіацію і ракетно-космічну технологію. Кремній, індій, германій і галій зробили революцію у виробництві напівпровідників.

Мідь служила людству впродовж всієї історії розвитку. Навіть цілий період в історії цивілізації має ім'я сплаву міді з оловом – бронзовий вік. У ХХ столітті мідь створила умови для стрімкого зростання електротехніки, а потім - електроніки. Мідь масово використовується для виробництва електропровідників, теплообмінників, радіаторів, покрівельного матеріалу; у вигляді численних сплавів. Не існує ні однієї області промисловості, де б не використовувалася мідь.

Роль нікелю хоча і не носить революційного кольору, має суттєве значення у сучасній практичній діяльності людини - це виплавка неіржавіючих і легованих сталей, спеціальних сплавів, виробництво акумуляторів, каталізаторів та ін.

Важкі кольорові метали застосовують як в елементному стані, так і у вигляді всіляких сплавів з іншими кольоровими металами і залізом. У промисловості і сільському господарстві широке вживання знаходять також багато хімічних сполук важких кольорових металів.

Дана частина підручника містить відомості про сучасний рівень теорії й технології виробництва двох з важких металів. Тут не розглядаються питання підготовчих і збагачувальних процесів, а також питання вторинної металургії. Ці питання розглянуті в інших відповідних частинах підручника.

У цьому підручнику надано відомості про основні властивості, застосування, споживання і сировинні ресурси міді і нікелю. Наведено сучасний стан переробки рудної сировини цих металів. При написанні підручника автори спробували привести не тільки загальні теорію й технологію виробництва важких металів, але й узагальнити досвід їх виробництва у найбільш розвинених країнах. Описано технологію традиційних і нових автогенних способів ви-

робництва металів, рафінування від домішок, розглянуто різні технологічні схеми і конструкції металургійних печей і агрегатів. В усьому світі дорожчають видобуток руд і одержання з них кольорових металів. У зв'язку з цим, у підручнику приділено увагу гідрометалургійним схемам переробки бідної мідної і нікелевої сировини, які все більше застосовуються в промисловості.

За основу для викладення матеріалу цієї книги авторами було взято підручники і посібники, які складені всесвітньо відомими вченими-педагогами і пройшли багаторічну апробацію у вітчизняній вищій школі. У першу чергу, це «Комплексна переробка мідної і нікелевої сировини» Андрія Володимировича Ванюкова і Миколи Івановича Уткіна, «Металургія міді, нікелю і кобальту» під редакцією Івана Федоровича Худякова та робіт з гідрометалургії міді Станіслава Степановича Набойченка.

Колектив авторів виносить щиру подяку співробітникам кафедри металургії кольорових металів Ізабеллі Марківні Сидоренко і Світлані Яківні Москаленко за велику допомогу при підготовці підручника до друку.

Як при всякій роботі, у даній праці, природно, не вдалося уникнути недоліків, тому автори будуть вдячні за всі зауваження й побажання, які можна направити за адресою: 690006, Україна, м.Запоріжжя, пр. Леніна, 226, Запорізька державна інженерна академія, кафедра металургії кольорових металів.

1 МЕТАЛУРГІЯ МІДІ

1.1 Загальні відомості

1.1 Основні властивості міді

Мідь - елемент першої групи періодичної системи хімічних елементів Д.І. Менделєєва. Позначається символом Cu (лат. Cuprum). Має порядковий номер 29. Найбільш стійкий стан окислення Cu(II). Мідь (CAS-номер: 7440-50-8) пластичний перехідний метал. Має червонуватий колір, що відрізняє її від всіх інших металів. У хімічному відношенні мідь є малоактивним металом. Вона дуже добре проводить тепло і електричний струм, поступаючись в цьому відношенні лише сріблу. Невеликі домішки вісмуту, свинцю, сірки, кисню знижують механічні якості міді, домішки фосфору, миш'яку, сурми, заліза помітно зменшують її електропровідність.

Основні фізичні і механічні властивості міді:

| | |
|--|-----------------------|
| Атомна маса | 63 |
| Щільність при 20 °С, г/см ³ | 8, 96 |
| Температура, °С: | |
| плавлення | 1083 |
| кипіння | 2600 |
| Теплота, кДж/моль: | |
| плавлення | 13,01 |
| випаровування | 304,6 |
| Теплопровідність, Вт/(м·К) | 401 |
| Молярна теплоємність, Дж/(К·моль) | 24,44 |
| Питома теплоємність, кДж/(кг·К) | 385 |
| Питомий електроопір при 20 °С, Ом·м | 1,68·10 ⁻⁸ |
| Питома електрична провідність при 20 °С, (МОм·м) ⁻¹ | 58 |
| Модуль нормальної пружності, ГПа | 132 |
| Тимчасовий опір міді, МПа: | |
| литої | 120...140 |
| деформованої | 340...450 |
| відпаленої | 220...245 |
| Межа текучості міді, МПа: | |
| литої | 75 |
| деформованої | 80...100 |
| Відносне подовження міді, %: | |
| деформованої | 4...6 |
| відпаленої | 45...60 |
| Межа пружності, МПа: | |
| деформованої | 300 |
| відпаленої | 70 |

| | |
|--|-----------------------|
| Твердість міді, НВ: | |
| деформованої | 90...120 |
| відпаленої | 35...55 |
| Коефіцієнт лінійного розширення при 20...250 °С, К ⁻¹ | 0, 000017 |
| Коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К) | 401 |
| Атомна магнітна сприйнятливість | 5,27·10 ⁻⁶ |
| Температура Дебая, К | 315 |

До основних хімічних властивостей цинку можна віднести наступні. Нормальний електродний потенціал реакції $\text{Cu} - 2e \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$, $E^\circ = + 0,34 \text{ В}$, а реакції $\text{Cu} - e \leftrightarrow \text{Cu}^+$, $E^\circ = + 0,52 \text{ В}$. У з'єднаннях мідь звичайно проявляє ступені окислення + 1, + 2 і рідко + 3.

Мідь володіє задовільною корозійною стійкістю в атмосферних умовах при кімнатній температурі. Корозійна стійкість міді, як правило, тим вище, чим чистіше мідь. Найбільш шкідливі домішки: кисень, сірка, вісмут, свинець, залізо. Сухе повітря, чиста прісна вода при кімнатній температурі порізно не діють на мідь. У вологому повітрі, що містить CO_2 , на поверхні міді утворюється зелена плівка основного карбонату $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$, у присутності SO_2 - плівка $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, в середовищі H_2S - чорна плівка сульфідів CuS .

При температурі червоного каління на повітрі мідь покривається шаром оксиду CuO , який при 1000...1100 °С переходить у оксид міді Cu_2O за реакцією:

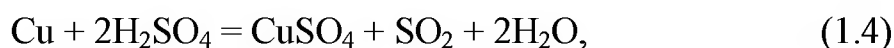
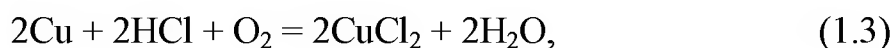


Обидва оксиди легко відновлюються при температурі біля 450 °С і малій концентрації відновника. При пропусканні NH_3 над розжареною міддю утворюється Cu_3N , у аналогічних умовах при контакті з парами S, Se, H_2S , оксидами азоту на поверхні утворюються відповідні сульфідів, селенідів, оксидів. При сплавленні з сіркою мідь дає Cu_2S , з Se і Te - селенідів і телурідів. Особливу спорідненість проявляє мідь до сірки і селену. З сіркою мідь може утворювати два сульфідів. Сірчиста мідь CuS стійка при температурі нижче 507 °С. В умовах вищих температур вона розкладається на Cu_2S і сірку за реакцією:



Вологий хлор взаємодіє з міддю при звичайній температурі, утворюючи CuCl_2 , добре розчинний у воді. Мідь легко з'єднується з іншими галогенами, утворюючи відповідні солі. З воднем, азотом і вуглецем мідь не реагує навіть при високих температурах. Незначний вплив на хімічну стійкість міді роблять сухі гази, ряд органічних кислот, спирти і фенольні смоли. Хорошою корозійною стійкістю володіє мідь і в морській воді. За відсутності інших окислювачів на мідь не діють розбавлені сірчана і соляна кислоти.

Проте у присутності кисню повітря мідь розчиняється в цих кислотах з утворенням відповідних солей - у сірчаній кислоті, утворюючи сульфат CuSO_4 , у соляній кислоті, утворюючи хлорид міді CuCl_2 , у азотній кислоті мідь розчиняється, утворюючи нітрат $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$:



Мідь погано чинить опір дії аміаку, аміачних солей. Розчиняється у лужних ціанистих сполуках, даючи комплекс складу $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$. У сірчаній і азотній кислотах, в аміаку мідь також розчиняється при нагріванні.

Солі $\text{Cu}(\text{I})$ безбарвні, практично не розчиняються у воді, легко окислюються; $\text{Cu}(\text{I})$ схильна до диспропорціонування: $2\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^0$. Солі $\text{Cu}(\text{II})$, навпаки, добре розчиняються у воді, в розбавлених розчинах повністю диссоційовані. Аквакатіони $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ додають водному розчину блакитний колір. При введенні NaOH в розчини солей $\text{Cu}(\text{II})$ спочатку випадає $\text{Cu}(\text{OH})_2$, а в дуже концентрованих розчинах NaOH утворюється $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$.

У розчинах сполук $\text{Cu}(\text{II})$ при дії Na_2CO_3 або K_2CO_3 осідають основні карбонати $m\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. При надлишку осаджувача вони розчиняються з утворенням комплексів, наприклад $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

При обробці аміачних розчинів солей міді ацетиленом отримують карбід CuC_2 . Іони міді кількісно відновлюються до металу іншими більш електронегативними металами.

Соли Cu(I) і Cu(II) з рядом молекул і іонів (NH₃, CN⁻, Cl⁻ та ін.) утворюють стійкі комплексні сполуки, наприклад (NH₄)₂[CuBr₃], K₃[Cu(CN)₄], K₂[CuCl₄], аміакати; координаційні числа для Cu(I) - 2, 3, 4, для Cu(II) - 3, 4. Шляхом утворення комплексних сполук можна перевести в розчин багато нерозчинних солей міді. Відомі сполуки Cu(III) - нестійкі, сильні окислювачі, Наприклад - KCuO₂, K₃[CuF₆].

Мідь у найбільшому об'ємі з усіх важких металів використовується у виробничій діяльності і в результаті накопичення в зовнішньому середовищі представляє небезпеку з точки зору біологічної активності і токсичних властивостей. Порівняльні біогеохімічні властивості міді та інших важких металів наведено в табл. 1.1.

Таблиця 1.1 – Біогеохімічні властивості важких металів

| Властивості | Cd | Co | Cu | Hg | Ni | Pb | Zn |
|---------------------------------|----|----|----|----|----|----|----|
| Біохімічна активність | В | В | В | В | В | В | В |
| Токсичність | В | У | У | В | У | В | У |
| Канцерогенність | – | В | – | – | В | – | – |
| Збагачення аерозолів | В | Н | В | В | Н | В | В |
| Мінеральна форма розповсюдження | В | В | Н | В | Н | В | Н |
| Органічна форма розповсюдження | В | В | В | В | В | В | В |
| Рухомість | В | Н | У | В | Н | В | У |
| Тенденція до біоконцентрування | В | В | У | В | В | В | У |
| Ефективність накопичення | В | У | В | В | У | В | В |
| Здатність до комплексоутворення | У | Н | В | У | Н | Н | В |
| Схильність до гідролізу | У | Н | В | У | У | У | В |
| Розчинність сполук | В | Н | В | В | Н | В | В |
| Тривалість життя | В | В | В | Н | В | Н | В |

Примітка: В- висока, П - помірна, Н - низька

1.1.2 Електричні властивості міді

Об'ємна електрична провідність електротехнічної міді при 20 °С складає 58,0...58,9 (МОм·м)⁻¹ або 100,0...101,5 у відсотках ІАСС. Електрична провідність міді помітно не змінюється під впливом Ві, Рb, S, Se, Те, але сильно зменшується під впливом незначних домішок миш'яку і сурми. Зміна питомого електричного опору при плавленні складає $\rho_{\text{рід}}/\rho_{\text{тв}}=2,1...2,2$. Електричний опір міді при

зниженні температури зменшується (табл. 1.2). Абсолютний коефіцієнт т.е.р.с. (термоелектрорушійна сила) при 571 °С складає $\epsilon=1,7$ мкВ/°С, в рідкій фазі при 1629 °С $\epsilon=+15$ мкВ/°С. Постійна Холу при кімнатній температурі $R=-0,52 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл, а при 1073 °С $R=-0,58 \cdot 10^{-10}$ м³/Кл. Магнітна сприйнятливість $\chi_{296K}=-0,0860 \cdot 10^{-9}$, а рідкої (99,9% Cu) $\chi=0,097 \cdot 10^{-9}$.

Таблиця 1.2 – Залежність електричного опору міді від температури

| Температура, °С | Електроопір, мкОм·м |
|-----------------|---------------------|
| 20 | 0,01682 |
| -100 | 0,00904 |
| -206,6 | 0,00163 |
| -258,6 | 0,00014 |

Висока електро- і теплопровідність міді - основні властивості, що обумовлюють її широке застосування в техніці. Електроопір міді в твердому стані залежить від багатьох чинників і в першу чергу від чистоти металу, тобто від спектру і концентрації наявних домішок. Домішки і легуючі елементи зменшують електропровідність міді (рис. 1.1 і 1.2). Істотне підвищення чистоти нелегованої міді було особливо потрібно у зв'язку з інтенсивним розвитком електронної техніки.

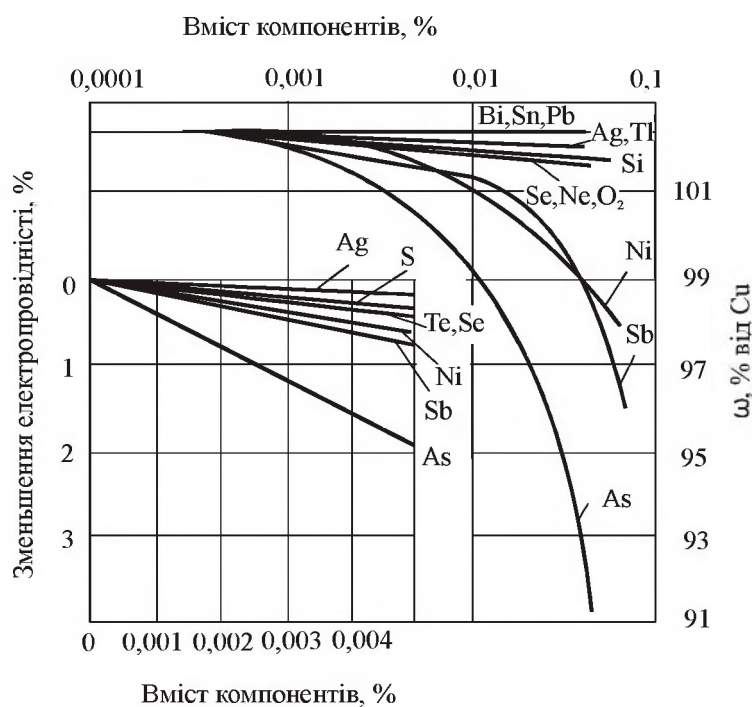


Рисунок 1.1 – Вплив домішок на електропровідність безкисневої міді

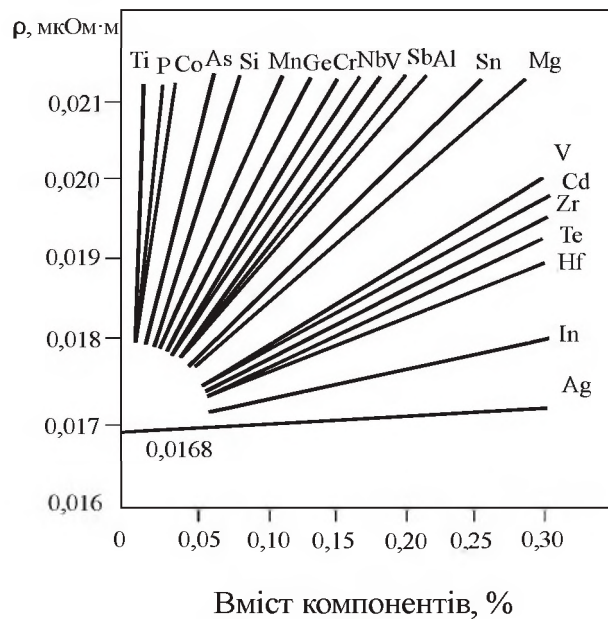


Рисунок 1.2 – Вплив легуючих елементів на електропровідність міді

Еталоном міді для електротехнічного призначення була визнана відпалена мідь з електричним опором, рівним 0,017241 мкОм·м (електропровідністю, рівною $58 \text{ МОм}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$), яке було прийнято за 100%. На даний час отримано метал, у якого електропровідність помітно перевищує це значення (102... 103% від значення по IACS). Найменший питомий електричний опір має мідь, яка очищена зонною плавкою, з мінімальною кількістю домішок (99,999% Cu) - 0,0166 мкОм·м, що відповідає електропровідності $60,2 \text{ (МОм} \cdot \text{м)}^{-1}$. Максимальна електропровідність міді промислової чистоти (M006) складає $59 \text{ (МОм} \cdot \text{м)}^{-1}$ (табл.1.3).

Таблиця 1.3 – Електричні властивості різних марок міді при 20 °С

| Марка | Найменування | ρ , мкОм·м | ω , $(\text{МОм} \cdot \text{м})^{-1}$ |
|-------|-----------------------|-----------------|---|
| M006 | Безкиснева | 0,0170 | 59,0 |
| M06 | Безкиснева | 0,01706 | 58,6 |
| M0 | Катодна, переплавлена | 0,01708 | 58,5 |
| M1 | Катодна, переплавлена | 0,01724 | 58,0 |
| M1p | Розкислена фосфором | 0,01754 | 57,0 |
| M2p | Розкислена фосфором | 0,0208 | 48,0 |

Американський стандарт ASTM F-68 також для спеціальної марки міді C10100, вживаної в електронній техніці, регламентує електропровідність не менше $59 \text{ (МОм} \cdot \text{м)}^{-1}$ (101% від значення по IACS). Ступінь зниження електропровідності визначається харак-

тером взаємодії домішок з міддю. Якщо елементи не утворюють з міддю твердих розчинів, то їх вплив визначається характером розподілу частинок домішок, концентрацією і електропровідністю домішки. Якщо домішки розчинені в твердій міді, то електропровідність визначається тільки концентрацією домішки в твердому розчині міді (див. рис. 1.1 і 1.2).

Вплив домішок на електропровідність кисневмісної міді відрізняється від тієї ж закономірності для безкисневої міді, оскільки багато елементів-домішок утворюють з киснем оксиди. Оксиди роблять менший вплив на електропровідність, чим відповідні елементи, що знаходяться у твердому розчині. Якщо в кисневмісній міді знаходиться надмірна кількість домішки, яка повністю не окислюється, то її вплив слід розглядати як вплив двох складових: оксиду і чистого елемента.

Елементи Ag, As, Bi, S, і Ti при вмісті менше 0,05 % не утворюють стабільних оксидів в міді, тому за наявності цих елементів у вказаних кількостях вплив кисню на їх поведінку невеликий. Фосфор, який вводять в мідь як розкислювач, помітно знижує її електропровідність (див. табл. 1.3). Всі домішки підвищують електричний опір міді. Для оцінки впливу домішок при їх щодо невисоких концентраціях користуються лінійною залежністю приросту питомого електричного опору від концентрації домішки ($C_{\text{дом}}$):

$$\rho = \rho_0 + \Delta\rho \cdot C_{\text{дом}} \quad (1.6)$$

де ρ_0 - питомий електричний опір основного компоненту, залежний від температури (для міді високої чистоти $\rho_0 = 0,0168$ мкОм·м);

$\Delta\rho$ - залишковий електричний опір, що не залежить від температури, та обумовлений наявністю домішкових атомів і пропорційний концентрації домішки.

Рівняння (1.6) називають правилом Майссена-Флемінга. Особливо сильний вплив на питомий електричний опір міді надає кількість домішок при негативних температурах. При нагріванні твердих розчинів їх опір, як правило, росте, проте не так значно, як у чистих металів. Температурний коефіцієнт електричного опору твердого розчину завжди нижче, ніж для чистих металів, і міняється залежно від складу аналогічно електропровідності. Зміна електричного опору міді у функції температури визначається рівнянням:

$$R_t = R_0 (1 - 4,1151t \cdot 10^{-3} - 1,9988t^2 \cdot 10^{-6}), \quad (1.7)$$

де R_0 – опір при 0 °С.

При край низьких температурах електричний опір металів різко падає; зокрема, для міді його величини наведено у табл. 1.3. Холодна обробка підвищує електричний опір міді, але відпал відновлює його до нормальної величини. За еталон електричної провідності металів і сплавів прийнята «стандартна мідь» у відпаленому стані, що має при 20 °С електропровідність $0,58 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ або питомий електричний опір в $1,7241 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Електричну провідність металів і сплавів обчислюють у відсотках до електропровідності «стандартної міді», прийнятої за 100 %.

Оскільки всі домішки міді знижують її електропровідність, в електротехніці як матеріал для провідників застосовують мідь високої чистоти, тобто електролітну (катодну) марок М0 і М1. Особливо бажана для цієї мети мідь безкиснева, що має значення електропровідності 102 %.

1.1.3 Застосування міді

З кольорових металів мідь поступається по рівню споживання тільки алюмінію. Широке застосування міді в промисловості обумовлене наступними якостями:

- висока електрична і теплова провідність;
- пластичність, великий опір на розрив;
- хороша корозійна стійкість;
- хороші ливарні якості і ін.

Застосовують мідь у вигляді металу, різних сплавів з іншими елементами і у вигляді хімічних сполук. Основними галузями промисловості, в яких використовується мідь, є:

- електротехніка і електроніка (обмотки в електромашинах, дроти, кабелі, шини, деталі в телеграфних, телефонних і радіотелевізійних апаратах, друкарські схеми);
- машинобудування (теплообмінники, криогенні установки, опріснювальні установки);
- транспорт (деталі і вузли вагонів, тепловозів, судів, літаків, сигнальних пристроїв);
- побутова техніка (пральні машини, кондиціонери, годинники і ін.);
- будівельні матеріали (газова, повітряна, водяна, парова розподільна арматура, декоративні прикраси);

- хімічна промисловість (каталізатори, фарби і ін.);
- сільське господарство (отрутохімікати).

З ХХ століття головне вживання міді обумовлене її високою електропровідністю. Більше половини міді, що добувається, використовується у вигляді чистого металу в електротехніці та електроніці для виготовлення різних струмопровідних елементів: дротів, кабелів, частин електротехнічної апаратури. З-за високої теплопровідності мідь – незамінний матеріал різних теплообмінників і холодильної апаратури. Широко застосовується мідь в гальванотехніці для нанесення мідних покриттів, для здобуття тонкостінних виробів складної форми, для виготовлення кліше в поліграфії та ін. Приблизно третина міді йде на виробництво сплавів. Залежно від марки (хімічного складу) сплави використовуються в самих різних областях техніки як конструкційні, антифрикційні, корозійностійкі матеріали, а також як матеріали із заданою електро- і теплопровідністю. У техніці широке застосування отримали сплави міді, в яких головним легуючим елементом є цинк - латуні, сплави міді з іншими елементами – бронзи, сплави з нікелем та інші складні сплави. Механічні властивості латуні змінюються при збільшенні вмісту в них цинку. Латуні маркують буквою Л, за якою ставиться цифра, що вказує масову частку міді у %, наприклад латунь марки Л68 містить 68 % міді, останнє - цинк. Якщо латунь, крім цинку, містить інші елементи (Al, Mn, Si та ін.), то після букви Л ставлять умовне позначення цих елементів (А - алюміній, Ж - залізо, Н - нікель, К - кремній, Т - титан, О - олово, С - свинець, Ф - фосфор, Мш - мис'як, Мц - марганець і так далі), а потім цифри, які вказують на середній вміст елемента. Наприклад, латунь марки ЛАЖМц66-6-3-2 містить 66 % міді, 6 % алюмінію, 3 % заліза і 2 % марганцю, останнє - цинк. Латунь добре обробляється тиском, характеризується достатньою міцністю, високою пластичністю і стійкістю проти корозії.

Бронза, в залежності від головного легуючого елемента (олово, алюміній, берилій, кремній, свинець, хром або інші елементи, за винятком цинку і нікелю), відповідно називає олов'яною, алюмінієвою і так далі. Різноманітні бронзи з високою міцністю, пластичністю, стійкістю проти корозії, антифрикційними властивостями і

іншими цінними якостями застосовують в багатьох галузях техніки і для відливання художніх виробів. Позначають бронзу двома буквами Бр, потім ставлять перші букви основних легуючих елементів і цифри, що показують їх масову частку у %. Так, наприклад, Бр ОФ 10-1 містить 10 % олова і 1 % фосфору, останнє - мідь.

У мідно-нікелевих сплавах основою є мідь, переважаючим легуючим елементом - нікель. Мідно-нікелеві сплави умовно ділять на конструкційні і електротехнічні. До першої групи відносять корозійно-стійкі сплави типу куніаль (Cu-Ni-Al), мельхіор (Cu-Ni-Mn-Fe), нейзільбер (Cu-Ni-Zn), монель-метал (Ni-Cu-Fe-Mn), які вживають у судобудуванні, виробництві посуду, виготовленні художніх виробів. До другої - сплави з відносно високим електричним опором типу константан (Cu-Ni-Mn), копель (Cu-Ni-Mn), манганін (Cu-Mn-Ni), які вживають для виготовлення реостатів, резисторів і термопар. Мідь в значних кількостях використовують як легуючий компонент в сплавах на основі інших металів (заліза, алюмінію, цинку та ін.). Деяка кількість міді у вигляді солей споживається для приготування мінеральних пігментів, боротьби з шкідниками і хворобами рослин, як мікродобрива, каталізатори окислювальних процесів, а також в шкіряній та хутряній промисловості і при виробництві штучного шовку.

Найважливіші солі міді:

- сульфат міді CuSO_4 у безводному стані є білим порошком, який при поглинанні води синіє, а з водних розчинів сульфат міді кристалізується з п'ятьма молекулами води, утворюючи прозорі сині кристали мідного купоросу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;

- хлорид міді $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ утворює темно-зелені кристали, легко розчинні у воді;

- нітрат міді $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ виходить при розчиненні міді в азотній кислоті; при нагріванні кристали міді спочатку втрачають воду, а потім розкладаються з виділенням кисню і бурого діоксиду азоту, переходячи в оксид міді;

- ацетат міді $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ виходить при обробці міді або її оксиду оцетовою кислотою - під назвою яровина-медянка застосовується для приготування масляної фарби;

- змішаний ацетат-арсеніт міді $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2$ застосовується під назвою паризька зелень для знищення шкідників рослин.

З солей міді виробляють велику кількість мінеральних фарб,

різних за кольором: зелених, синіх, коричневих, фіолетових, чорних. Всі солі міді отруйні, тому мідний посуд лудять (покривають шаром олова), щоб запобігти можливості утворення мідних солей.

Як і деякі інші метали, мідь входить до числа життєво важливих мікроелементів. Вона бере участь у процесі фотосинтезу і засвоєнні рослинами азоту, сприяє синтезу цукру, білків, крохмалю, вітамінів. У малих дозах мідь необхідна всьому живому. Основна біохімічна функція міді - участь у ферментативних реакціях як активатор або у складі мідьвмістних ферментів.

Кількість міді в рослинах коливається від 0,0001 до 0,05 %. Вміст міді в організмі дорослої людини становить близько 100 міліграмів. Мідь входить до складу ряду ферментів, стимулює кровотворну функцію кісткового мозку, впливає на обмін вуглеводів, мінеральних речовин.

1.1.4 Світове споживання міді

З початку ХХ-го століття до наших днів промисловий попит на рафіновану мідь збільшився з 494 тис. тон на рік до більш ніж 17000 тис. т на рік. До 1945 року попит на мідь збільшувався в середньому на 3,1 % щорічно. З 1945 по 1973 роки попит на мідь збільшувався вже на 4,5 % щорічно. З 1974 - року першої нафтової кризи, темпи зростання попиту на мідь сповільнилися до 2,4 % в рік, а 1990-х роках знову вирости - приблизно до 2,9 %. На рис. 1.3 і рис. 1.4 представлена динаміка світового споживання і виробництва міді в ХХ столітті за даними ІА «Ereport». Об'єм світового споживання рафінованої міді неухильно росте. Динаміка споживання рафінованої міді в світі в період 1993-2001 р.р. приведена в табл. 1.4. Разом з тим, мідний ринок, як і ринок кольорових металів в цілому, схильний до циклічних коливань. Ще з середини 90-х років динаміка попиту на кольорові метали, зокрема на мідь, почала визначатися головним чином зміною потреб країн Азії. Але в 1998 - 2002 роках економіки цих країн знаходилися у стані кризи, виробники почали консервувати проекти створення нових потужностей і розробки крупних родовищ, багато компаній скоротили виробництво. У 2002 році вперше за двадцять років виплавка рафінованої міді зменшилася по відношенню до попереднього року.

З 2003 року спад змінився поживленням економіки в розвинутих країнах, попит на мідь став рости. Особливо швидко збільшує споживання Китай. Але законсервовані потужності не могли бути введені в дію миттєво, а розширення рудної бази і зовсім вимагало довгих років. Отже на ринку сформувався значний дефіцит міді, який в 2004 році виріс до рекордних величин, досягнувши близько 900 тис. тон. Складські запаси металу, навпаки, зменшилися до критичних відміток. В період 2003-2005 рр. попит на мідь в світі мав вищі темпи зростання в порівнянні з його виробництвом.

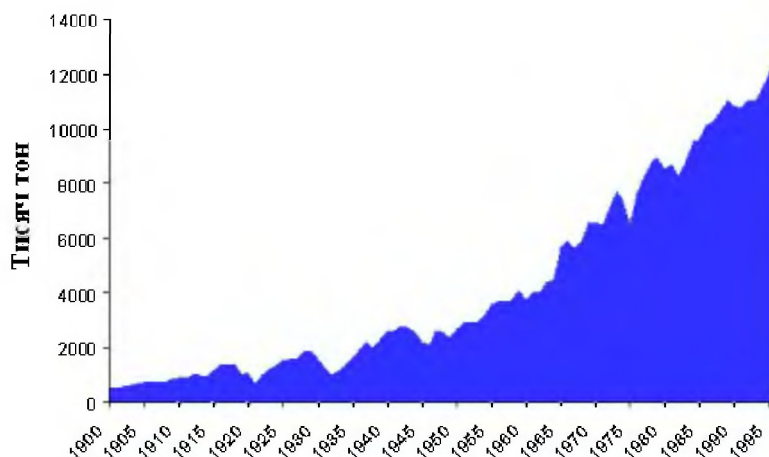


Рисунок 1.3 – Споживання первинної міді в світі в ХХ столітті

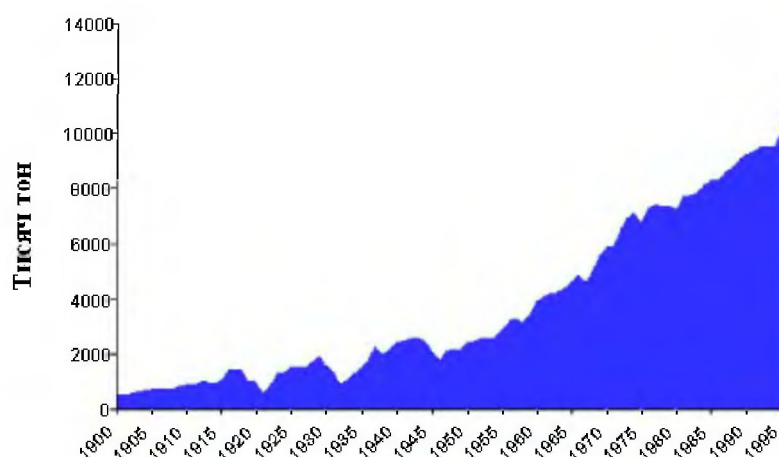


Рисунок 1.4 – Виробництво первинної міді в світі в ХХ столітті

Виробники почали активно відігравати сприятливу кон'юнктуру і заявляти про відновлення роботи старих і введення у дію нових потужностей. Проте з-за довгих термінів реалізації нових крупних інвестиційних проектів в 2004-2006 роках на ринку міді збері-

галосся перевищення попиту над пропозицією, і значно виросли ціни на даний метал.

Таблиця 1.4 – Динаміка споживання рафінованої міді, тис. т

| Країни, континенти | Роки | | | | | | |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1993 | 1995 | 1997 | 1998 | 1999 | 2000 | 2001 |
| Німеччина | 921 | 1066 | 1040 | 1498 | 1145 | 1265 | 1278 |
| Італія | 490 | 498 | 521 | 590 | 630 | 643 | 665 |
| Франція | 474 | 539 | 558 | 656 | 530 | 548 | 557 |
| Бельгія | 332 | 362 | 355 | 422 | 320 | 333 | 335 |
| Англія | 325 | 398 | 408 | 526 | 345 | 363 | 363 |
| ЄВРОПА | 3333 | 3784 | 3872 | 5134 | 3562 | 3793 | 4030 |
| Японія | 1384 | 1414 | 1440 | 1534 | 1294 | 1323 | 1340 |
| Тайвань | 477 | 563 | 588 | 692 | 540 | 538 | 568 |
| Південна Корея | 400 | 539 | 618 | 648 | 91 | 98 | 102 |
| АЗІЯ | 4116 | 4609 | 5029 | 5560 | 5330 | 5797 | 6077 |
| США | 2359 | 2534 | 2790 | 3470 | 3015 | 3023 | 3083 |
| Канада | 186 | 190 | 225 | 288 | 265 | 278 | 283 |
| Мексика | 172 | 172 | 230 | 270 | 440 | 455 | 483 |
| АМЕРИКА | 3049 | 3279 | 3701 | 4572 | 4200 | 4300 | 4410 |
| АФРИКА | 106 | 115 | 118 | 130 | 111 | 119 | 123 |
| Росія | 219 | 187 | 165 | 192 | 173 | 220 | 230 |
| Всього в світі | 10995 | 12165 | 13093 | 15798 | 14206 | 15084 | 15662 |

За даними Чилійської мідної асоціації Codelco, світове споживання міді в 2005 році збільшилося на 4,2 %, до 17,1 млн. т. Китай - лідер в споживанні міді, його рівень виріс на 8,4 %, до 3,6 млн. т. США також збільшили споживання - приблизно на 3,0 %, до 2,6 млн. т. Одночасно з цим почався процес введення в експлуатацію нових плавильних і добувних потужностей. У 2006—2008 рр. сумарний приріст по здобичі мідної руди в світі за новими проектами склав близько 1,3 млн. т, причому найбільш великі знаходяться в Перу (Cerro Verde Mill Expansion – 200 тис. т) і Чилі (Escondida L.G. Sulphides Proj. ScEw – 235 тис. т, Spence SxEw – 185 тис. т.)

Крім розробки нових родовищ активно розвивалися і плавильні потужності. Зокрема, тільки за період 2006-2008 рр. в світі введено в дію більше 1,5 млн. т плавильних потужностей, які побудовані головним чином в регіонах з максимальним споживанням металу – країнах Близького Сходу, Азіатсько-тихоокеанського регіону, а також в країнах найбільших виробників міді (Чилі, Канаді).

Таким чином, збільшення виробництва міді привело до ліквідації дефіциту, і вже в 2006 році спостерігався позитивний баланс ринку у розмірі 120 тис. т. Надалі на світовому ринку профіцит металу збільшився, в 2008 р. він склав вже близько 500 тис. т (рис. 1.5).

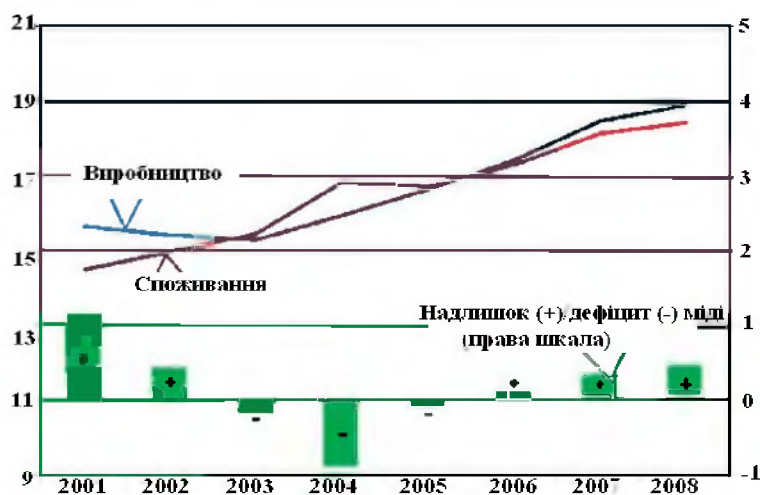


Рисунок 1.5 – Баланс світового ринку міді в 2001-2008 рр.

Таким чином, за останні три роки основним фундаментальним чинником до зниження рівня ціни металу була надмірна його пропозиція на світовому ринку.

Стабільно високий попит на мідь з боку Америки, Китаю і Японії, і біржову напругу останніх років вельми успішно використовували спекулянти. Особливо підстебнули ціни на мідь дані про зростання промислового виробництва в Японії. Ця країна - третій найбільший в світі споживач міді. Позитивна динаміка, яку раптом показала японська економіка, змусила гравців повірити, що на мідному ринку збережеться високий попит.

Зараз зростання споживання міді в основному забезпечують дві країни - Китай і США, а Японія виступає лише каталізатором активності покупців на ринку. У Америці розвиток будівельної галузі багато в чому визначає стан економіки в цілому. А індустрія Китаю стрімко нарощує потужності в різних галузях вже декілька років, що вивело країну в світові лідери по об'ємах споживання основних металів. Нинішнє підвищення попиту прогнозувалося, але

світові мідні компанії не встигли до нього заздалегідь підготуватися, оскільки будівництво нових копалень - справа тривала і дорога.

Світовий видобуток міді, не дивлячись на кризисні явища 2008 року, у 2009 році збільшився на 2 % до 15,9 млн. тон. Країною з найбільшим добутком є Чилі, доля якої в світових показниках склала в 2009 році 33,5 %. Друге місце займає Перу з долею 8 %, а на третьому США – 7,5 %. За даними Investment Tools, виробництво рафінованої міді у світі в 2009 році підвищилося на 0,2 % до рівня 18,4 млн. тонн. У першій трійці компаній-здобувачів Aurubis AG (раніше Norddeutsche Affinerie AG) з долею в обсягах виробництва 4,6 %, BHP Billiton з долею 3,3 % і KGHM Polska Miedz S.a. з долею 2,6 % в світових обсягах виробництва. Галузева структура споживання міді в світі, за даними Е. Данилова, оглядача ІА «Елек», на 08.09.2009 р. приведена на рис. 1.6.

Як видно, приблизно три чверті виробленої в світі міді споживається у виробництві силових кабелів, телефонних і телеграфних проводів, а також генераторів, електродвигунів, комутаторів і іншій електротехнічній продукції. Більш за третину споживання всієї міді доводиться на будівництво, зокрема, в області електроенергетики. У виробництві електроніки використовується більше чверті загальносвітового виробництва.



Рисунок 1.6 – Структура споживання міді в світі за галузями у 2008 році

У зв'язку з високою механічною міцністю, але одночасно придатністю для механічної обробки 22 % міді використовується в трубній промисловості. У ряді країн труби з міді є основним матеріалом, вживаним для цих цілей: у Франції, Великобританії і Авст-

ралії – для газопостачання будівель, у Великобританії, США, Швеції і Гонконзі – для водопостачання, у Великобританії і Швеції – для опалювання. Таким чином, попит на дроти і кабель був основним чинником, що формував попит на мідь на світовому ринку у 2008 році (рис. 1.7). Основним регіоном, споживаючим практично половину всієї вироблюваної в світі міді, є Азія. Як основна країна, що формує такий обширний попит серед країн даного регіону, можна виділити Китай (21 %), який є лідером за об'ємом споживання міді в світі. Іншими найбільшими країнами-споживачами міді є США, Японія, Корея, Німеччина, Італія і Росія. Частка цих країн складає близько 41 % сумарного об'єму споживання рафінованої міді в світі (рис. 1.8).

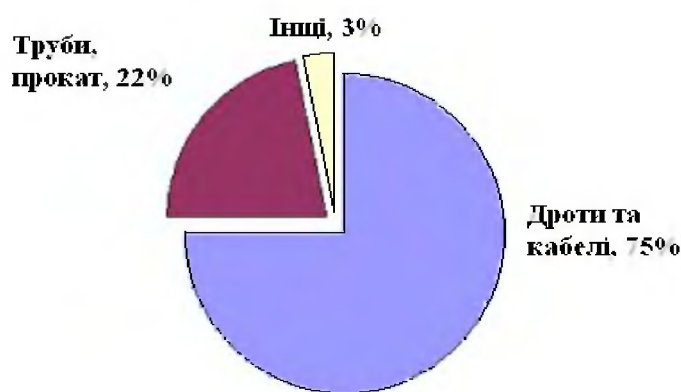


Рисунок 1.7 – Структура споживання промислової мідної продукції у 2008 р.

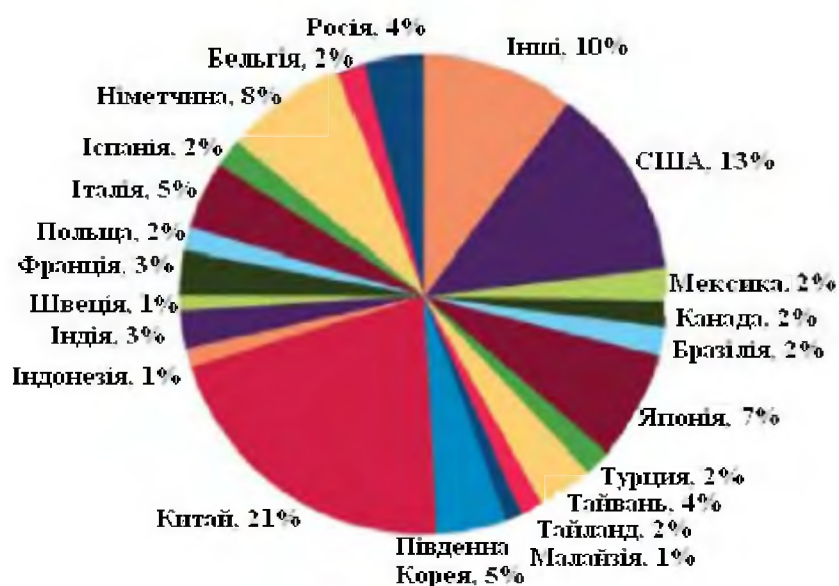


Рисунок 1.8 – Структура споживання міді у 2008 році у різних країнах

У виробництві рафінованої міді особливу роль на світовому ринку міді, разом з США, в останні десятиліття грають Чилі і країни Південно-східної Азії. Так, за останніх 30 років Чилі перетворилася на найбільшого виробника рафінованої міді в світі. По відношенню до рівня 1960 року (177 тис. т) виробництво рафінованої міді в цій країні виросло на 1425 %. Виробництво рафінованої міді в країнах Азії виросло на 800 % за цей же період, головним чином за рахунок збільшення виробництва в Японії і Китаї. Приблизно половина міді, що щорічно виплавляється в світі, доводиться на чотири країни - Чилі, Китай, Японію і США. Відзначимо, що основним способом виробництва рафінованої міді як і раніше залишається отримання мідних катодів методом електролізу.

Латинська Америка, в основному Чилі (16 %), фактично формує світову пропозицію міді. Азія, будучи основним споживачем міді, здобуває близько 40 %, забезпечуючи решту частини виробничих потреб в міді за рахунок експорту. Таким чином, основними гравцями, які фактично формують пропозицію, можна назвати Чилі, Китай і Японію. Іншими крупними виробниками рафінованої міді є США і Росія (рис. 1.9).

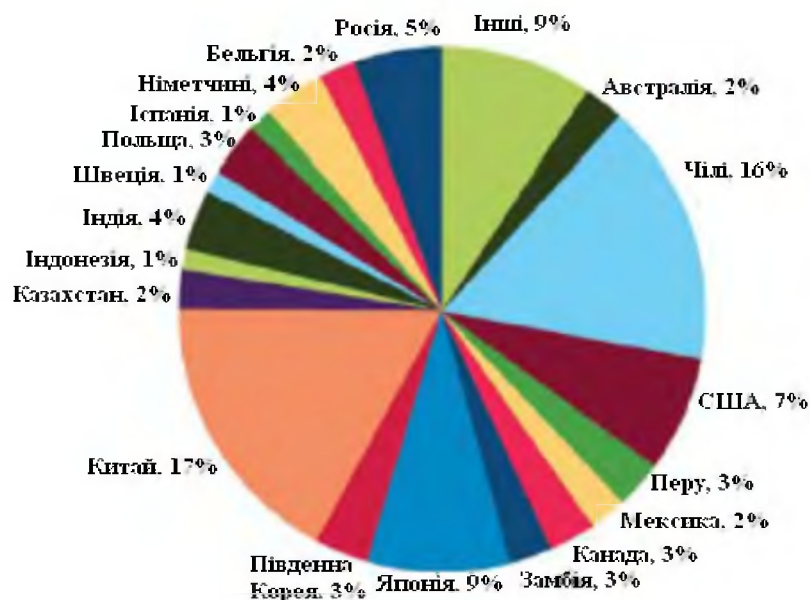


Рисунок 1.9 – Структура виробництва рафінованої міді по країнах

Світовим лідером серед мідних компаній є чилійська Codelco, контрольована державою, яка поставляє близько 12 % від загальносвітового об'єму цього металу. До складу компанії Codelco входять

п'ять виробничих відділень, що здійснюють видобуток і переробку мідних руд: Коделко-Норте (Codelco Norte), Ель-Теньенте (El Teniente), Андіна (Andina), Ель-Сальвадор (El Salvador) і Лас-Вентанас (Las Ventanas).

Майже всі мідні компанії миру прагнуть скористатися високою ринковою кон'юнктурою. Наприклад, друга за величиною світова мідна компанія – американська Phelps Dodge планує в найближчі два роки ввести в експлуатацію нові потужності в США і Південній Америці. У середньостроковій перспективі ця обставина (разом з тими, що робляться урядом Китаю заходами по обмеженню вивозу з країни кольорових металів) може привести до зростання пропозиції і зниження світових цін на мідь.

Розширюють виробництво Grupo Mexico, BHP Billiton, KGHM і інші найбільші компанії. Мексиканська мідна компанія Grupo Mexico, третій по величині виробник міді в світі, протягом двох років планує інвестувати 450 млн. дол. в збільшення виробництва. Для порівняння, Freeport McMoran, що володіє другим за величиною в світі (після чилійського Ескондіда) копальнею Грасберг (Grasberg) в Індонезії, в 2005 р. зробила 180 млн. дол. капіталовкладень. Компанія планує стати основним постачальником міді на ринки Китаю і США по невисоким цінам.

У Азії вісімнадцять компаній, що займаються міддю, утворили Азіатський мідний клуб (Asian Copper Club - ACC). Членами клубу стали дев'ять компаній з Китаю, шість – з Японії, дві – з Індії і одна – з Кореї. До числа китайських учасників входять Jiangxi Copper, Tongling Nonferrous Metals Group, Yunnan Copper, Baiyin Nonferrous Metals, Jinchuan Group, Daye Non-Ferrous, Zhongtiaoshan Nonferrous, Huludao Nonferrous Metals і Yantai Penghui Copper Industry.

Японію представляють Pan Pacific Copper, Mitsubishi Materials, Sumitomo Metal Mining, Dowa Mining, Furukawa і Nippon Mining & Metals.

Індію представляють Birla Copper і Sterlite Industries, а Південну Корею - LG Nikko Copper.

Тим часом, основна тяжкість збільшення постачань міді на світовий ринок лежить на Чилі. Найбільший в світі виробник міді,

чилійська Codelco в 2004 році виробила 1,84 млн. т рафінованої міді в порівнянні з 1,58 млн. т в 2003 році. Збільшення об'ємів виробництва передбачається досягти за рахунок розширення здобичі на комплексах Andina і El Teniente. Чилійська компанія Codelco в 2008 р. досягає об'ємів виробництва міді в 2,3 млн. т. Також Codelco приступила до підготовки здобичі на підземній копальні Chuquicamata. Початок здобичі очікується в 2013 р., капітальні витрати, за попередніми даними, складуть близько 500 млн. дол. США бичі копальні повинен скласти 120...125 тис. т руди на добу. На сьогоднішній день, Chuquicamata є одною з найбільших відкритих копалень в світі.

Чилійська компанія Escondida в 2005 р. вклала засоби в розширення копальні Ескондіда-Норте (Escondida Norte), що дозволило в 2008 р. розширити і виробництво мідних катодів до 180 тис. т.

Найбільший російський виробник міді - Норільський Нікель забезпечує близько 3 % загальносвітового виробництва.

Мідь на ринку кольорових металів є одним з найпривабливіших металів. На цінову динаміку міді впливають не стільки фундаментальні особливості ринку, скільки зовнішні спекуляції, зокрема інтенсивна притока в галузь грошей інвестиційних фондів і інших фінансових спекулянтів.

При скороченні виробництва міді в 2001-2003 рр. виник дефіцит металу, що було викликане млявою кон'юнктурою ринку і зниженням якості сировини, що здобувалася. Після відновлення попиту на метал в 2004 році, на ринку знов спостерігався дефіцит міді, який і привів до зростання цін.

За інформацією Е. Данилова, в 2008 р. досягши порогових значень цін на метали, спекулятивні гроші достатньо швидко були виведені з ринку, що спровокувало тотальне зниження ціни на мідь, і як наслідок, світовий ринок міді з'явився самим «перегрітим», в порівнянні з іншими ринками біржових металів. Світові ціни на мідь в грудні 2006 року були на рекорд високому рівні. Ціна наявної міді на Лондонській біржі металів (LME) коливалася в діапазоні 6500..7000 дол. США за т. Дані про зростання економіки в Китаї, США, Японії продовжували стимулювати попит на мідь з боку біржових спекулянтів. Запаси металу на складах LME змінилися за

грудень 2006 року з 155 до 180 тис. т. Динаміка цього показника говорить про нарощування виробництва міді, що в перспективі може негативно позначитися на цінах.

Біржова динаміка рівня цін на мідь показала, що останніми роками на ринку був порушений зв'язок між рівнем запасів металу на біржі і його ціною (рис. 1.10). Це говорить про те, що в період 2006-2008 рр. фундаментальні чинники не робили основного впливу на рівень ціни. Інтенсивне зростання цін на метал у даний період було спровоковане збільшенням притоки на ринок спекулятивних засобів. Річний об'єм повернутих засобів на ринок міді в даний період складав 545 млн. дол., що в перерахунку на метал в натуральному виразі складає близько 120 тис. т. Таким чином, при високій активності спекулянтів і надмірній пропозиції металу ринок міді останніми роками був одним з самих перегрітих ринків. Причому основним чинником високого рівня ціни металу була притока на біржу спекулятивних грошей.



Рисунок 1.10 – Динаміка цін на мідь на Лондонській біржі металів

Очікується, що кон'юнктура на ринку міді зміниться за рахунок впливу світової економічної кризи: інтенсивне введення нових потужностей сповільниться, а вплив спекуляцій на ринку металу знизиться. У цих умовах визначальним чинником рівня металу на біржі буде баланс попиту і пропозиції. У довгостроковій перспективі на ринку знов може виникнути дефіцит металу, що приведе до

неминучого підвищення ціни, оскільки на даний час споживання металу є основним фундаментальним чинником, що впливає на рівень ціни. Оцінюючи перспективи розвитку ринку міді, ІА «Ereport» відзначає, що попит на мідь збереже свою силу протягом достатнього довгого часу в першу чергу завдяки зростанню добробуту населення, що росте, в Азіатському регіоні і зростанню використання міді в різних важливих секторах. Таку думку на міжнародній конференції зі світового ринку міді висловив президент і виконавчий директор шведської компанії Boliden Ян Йоханссон. За його оцінкою, попит на мідь в 2010 р. збільшиться на 5.7 млн. т в Китаї і на 1 млн. т в Індії. Він вельми песимістично настроєний по відношенню до припущень про можливе обвалення попиту на метали в Китаї, оскільки, на його думку, Китай і, у меншій мірі, Індія проходять такі ж точки розвитку, як Японія і Південна Корея на початку зародження економічного буму 43 і 20 років тому, відповідно.

Крім того, за його словами, інтенсивність в глобальному масштабі використання міді також зростає. Наприклад, в такій важливій для світової економіки галузі, як автомобілебудування США, за останні тридцять років кількість міді на один автомобіль зросла в середньому на 10 фунтів (приблизно 4,5 кг), що при гігантських об'ємах виробництва автомобілів дає величезні об'єми міді, що використовується.

У виступі Яна Йоханссона прозвучали і застереження з приводу проблем, з якими зіткнеться мідна промисловість зокрема і людство в цілому.

По-перше, це напруженість з мідним концентратом - якщо до 2016 року збережуться поточні темпи зростання попиту на концентрат (5 % в рік), то всіх існуючих і можливих потужностей просто не вистачить для задоволення такого попиту. Якоюсь мірою у виробництві кабелів і труб мідь можна замінити алюмінієм і пластиком, проте поки така заміна практично мікроскопічна і складає менше 1 %. По-друге, це енергетичні проблеми, що є найбільшою потенційною загрозою економікам, що ростуть, Індії і Китаю в яких в найближчі чотири роки перераховане з ВВП зростання споживання міді оцінюється в 6 % і 9 % відповідно.

1.1.5 Стандарти на мідь

Промислові сорти міді зарубіжних країн представлені в табл. 1.5. Промисловістю країн СНД випускається шістнадцять марок міді, які регламентуються стандартом ГОСТ 859–2001, IDT (ДСТУ 859-2003). Хімічний склад марок міді за ГОСТ 859-2001 наведено у табл. 1.6.

Таблиця 1.5 – Марки міді за національними стандартами провідних країн

| Вміст Cu+Ag, % (по масі), не менше | Країна | | | | Стандарт ISO | Відповідність марки ГОСТ 859-2001 |
|---|---------|---------|-----------------------|---------------|-------------------------------------|--|
| | США | Франція | Германія | Японія | | |
| Мідь катодна | | | | | | |
| 99,90 | Cu-CATH | Cu-d | KE-Cu | Cu-CATH | Cu-CATH ISO/DR2311 | M1k, M0k |
| Мідь електролітична (катодна) переплавлена | | | | | | |
| 99,90 | C11000 | Cu-a1 | E2-Cu58 E-Cu57 | C1100 | Cu-ETR ¹⁾ ISO/R 1431 | M1, M1y |
| Мідь вогневого рафінування | | | | | | |
| 99,90 | C11020 | Cu-a2 | E2-Cu58 | Нет данных | Cu-FRHC ²⁾ ISO/R 1428 | – |
| 99,85 | C12500 | Cu-a3 | E-Cu57 | Нет данных | Cu-FRTP ³⁾ ISO/R 1429 | – |
| Мідь, що розкислена фосфором | | | | | | |
| 99,90 | C10200 | Cu-в2 | SE-Cu ⁴⁾ , | C1201 | Cu - DLP, ISO/R1430 | M1p |
| 99,90 | | Cu-в1 | Sw-Cu SF-Cu | – | Cu - DHP ISO/R1430 | – |
| Мідь безкиснева | | | | | | |
| 99,95 | C10200 | Cu-C2 | OF-Cu | C1020 | Cu - OF | M0б |
| 99,99 | C10100 | Cu-C1 | – | – | Cu - OFE | M00б |

Примітка: ¹⁾ Масова частка кисню в міді Cu-ETP від 0,02 до 0,07 %.

²⁾ Марка Cu-FRHC – мідь вогняного рафінування високої електропровідності.

³⁾ Марка Cu-FRTP – мідь вогняного рафінування низької електропровідності.

⁴⁾ У міді марки SE-Cu фосфор може бути замінений іншим розкислювачем.

У табл. 1.5 електролітична, або катодна мідь (відповідає марці M0 і M1 у табл. 1.6) – мідь, отримана електролітичним рафінуванням або електролізом розчинів від вилуговування мідних руд. Безкиснева мідь високої електропровідності - отримана плавкою і відливанням без доступу кисню в нейтральній атмосфері. Безкиснева мідь низької провідності - отримана плавкою без доступу кисню і розкислена добавкою фосфору (при залишковому вмісті не більше 0,01% P). Спресована мідь - отримана пресуванням гранульованих катодів, що виготовляються у відновній атмосфері в гарячому стані.

Таблиця 1.6 – Хімічний склад (%) і застосування технічної міді, ГОСТ 859-2001

| Ма- рка | Спосіб отримання | Cu, не менш | Cu+Ag, не менш | Домішки, не більш | | | | | | | | | | | Області застосування | |
|--------------------------------|---|-------------------|----------------------|-------------------|--------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|---|---|
| | | | | Bi | Sb | As | Fe | Ni | Pb | Sn | S | O | Zn | P | | |
| Католи | | | | | | | | | | | | | | | | |
| M00к | Електролітичне рафінування | – | 0,002 (Ag) | 0,0002 | 0,0004 | 0,0005 | 0,001 | 0,002 | 0,0005 | – | 0,002 | 0,01 | – | 0,0015 | Отримання катодів | |
| M0к | | 99,97 | 0,002 (Ag) | 0,0005 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,002 | 0,015 | 0,001 | | 0,001 |
| M1к | | 99,95 | 0,003 (Ag) | 0,001 | 0,002 | 0,002 | 0,003 | 0,002 | 0,003 | 0,003 | 0,002 | 0,004 | 0,02 | 0,003 | | 0,002 |
| M2к | | 99,93 | 0,003 (Ag) | 0,001 | 0,002 | 0,002 | 0,005 | 0,003 | 0,005 | 0,005 | 0,002 | 0,01 | 0,03 | 0,004 | | 0,002 |
| Злитки і напівфабрикати | | | | | | | | | | | | | | | | |
| M00б | Переплавка катодів у відновній, інерт- ній атмосфері або вакуумі | 99,9 | – | 0,0005 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,0003 | Провідники струму, сплави високої чистоти (електроніка) |
| M0б | | – | 99,7 | 0,001 | 0,002 | 0,002 | 0,004 | 0,002 | 0,003 | 0,002 | 0,003 | 0,003 | 0,001 | 0,003 | 0,002 | |
| M1б | | – | 99,5 | 0,001 | 0,002 | 0,002 | 0,004 | 0,002 | 0,004 | 0,002 | 0,004 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,002 | |
| M00 | Переплавка катодів | 99,96 | – | 0,0005 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,002 | 0,03 | 0,001 | 0,0005 | Провідники струму, про- кат, бронзи без олова | |
| M0 | | – | 99,93 | 0,0005 | 0,002 | 0,001 | 0,004 | 0,002 | 0,003 | 0,001 | 0,003 | 0,04 | 0,003 | – | | |
| M1 | | – | 99,90 | 0,001 | 0,002 | 0,002 | 0,005 | 0,002 | 0,005 | 0,002 | 0,004 | 0,05 | 0,004 | – | | |
| M1р | Переплавка з розкислюванням | – | 99,90 | 0,001 | 0,002 | 0,002 | 0,005 | 0,002 | 0,005 | 0,002 | 0,005 | 0,01 | 0,005 | 0,012 | Провідники струму, про- кат, бронзи без олова | |
| M1ф | | – | 99,90 | 0,001 | 0,002 | 0,002 | 0,005 | 0,002 | 0,005 | 0,002 | 0,005 | – | 0,005 | 0,04 | | |
| M2р | | – | 99,70 | 0,002 | 0,005 | – | 0,05 | 0,2 | 0,01 | 0,05 | 0,01 | 0,01 | – | 0,06 | Сплави оброблювані тиском | |
| M3р | | – | 99,50 | 0,003 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,2 | 0,03 | 0,05 | 0,01 | 0,01 | – | 0,06 | | |

Поняття «безкиснева мідь» в значній мірі є умовним. Воно відноситься до міді не тільки з обмеженим складом домішок і вмістом кисню не більше 0,003 %, але і означає особливий технологічний спосіб отримання металу високого ступеня очищення від шкідливих домішок і, перш за все, від кисню. По механізму дії на розплав розкислювачі ділять на об'ємні і поверхневі: об'ємні вводять всередину розплав, поверхневі присутні як добавки до покривних флюсів, які закривають дзеркало розплавленого металу зверху. На рис. 1.11 наведено графік, що характеризує розкислювальну здатність ряду хімічних елементів в рідкій міді при 1250 °С.

Як видно на цьому графіку, при низьких концентраціях кисню в рідкій міді розкислювальна здатність вуглецю вища, ніж у інших елементів. Тому саме цей елемент використовують як розкислювач при виробництві безкисневої міді. Такі розкислювачі, як P, Mg, Li, Sr, Al, Ba, Cs, відновлюючи мідь, хімічно зв'язують кисень в оксиди. Високий ступінь очищення міді від кисню можна отримати, наприклад, введенням всередину розплав фосфору (марка міді М1ф, табл. 1.6). Проте використання такого способу рафінування приводить до збереження залишкової кількості розкислювача - фосфору в міді і до неминучого пониження її електропровідності, що у багатьох випадках для матеріалів електротехніки неприйнятно. Найбільш складний і відповідальний спосіб рафінування застосовується при виробництві власне безкисневої міді. Рафінування при цьому здійснюється без введення всередину розплав якого-небудь хімічного елементу - розкислювача, але з використанням покривних флюсів, до складу яких входить вуглець, і захисної або відновної атмосфери. В цьому випадку рафінування від кисню забезпечується за рахунок взаємодії його з вуглецем, що входить до складу флюсу, і відновної атмосфери.

Другий спосіб отримання безкисневої міді - це проведення рафінування у вакуумі (електронно-променева, індукційна, дугова плавка). Мідь, що виплавлена у вакуумі, має приблизно такий же низький вміст кисню і відрізняється від безкисневої міді, яка отримана методом відкритої плавки, навіть меншим вмістом домішок, що мають високу пружність пари. Вона може конкурувати з безкисневою міддю по хімічному складу.

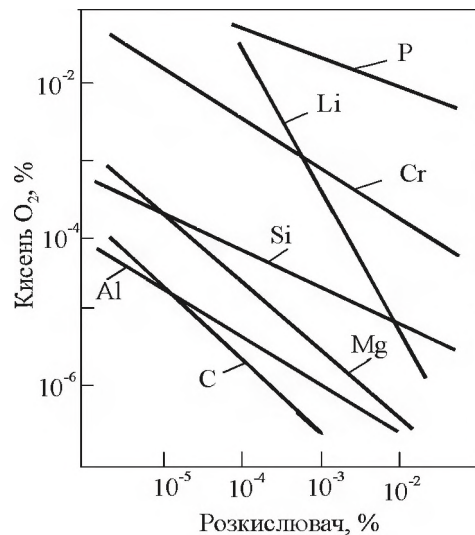


Рисунок 1.11 – Вплив розкислювачів на вміст кисню в міді

У США випускають два типи безкисневої міді (див. табл. 1.5). Перший використовується для електроніки і містить мідь або мідь з сріблом не менше 99,99 % (відповідає марці M00б у табл. 1.6). Для марок міді даного призначення накладаються дуже жорсткі обмеження по сумі деяких домішок (сума Se, Ti, Bi, As, Sb, Sn і Mn не повинна перевищувати 0,004%). По хімічному складу цьому призначенню відповідає марка міді C10100 (див. табл. 1.5), що випускається відповідно до ASTM-B-4 (США) і має торгову марку OFE. Індекс OF указує на безкисневу мідь, а індекс E - на призначення (для електроніки). Відмінністю хімічного складу за цим стандартом є обмеження вмісту фосфору на рівні не більше 0,003%. Безкиснева мідь другого типу використовується в електротехніці. Вона містить не менше 99,95 % міді або міді з сріблом. За ГОСТ 859-2001 такому хімічному складу відповідають марки M0б з 99,97% Cu і 0,001% O₂ і M1б з 99,95% Cu і 0,003 % O₂. За стандартом ASTM-B-4 (США) до другого типу відносяться наступні марки: C10200- торгове позначення OFHC, додатковий індекс HC позначає високу електропровідність з 99,95 % Cu; C10300 з 99,95 % Cu з обмеженням за вмістом фосфору не більше 0,005 %; C10400 з 99,95 % Cu, із вмістом срібла 0,027...0,035 %; C10500 з 99,95% Cu, із вмістом срібла 0,034...0,44%; C10700 з 99,95% Cu із вмістом срібла 0,086...0,100 %. Згідно ГОСТ 859-2001 (див. табл. 1.6) марки міді позначають буквою «М», а подальші цифри умовно показують ступінь чистоти, букви після цифр позначають метод очищення або особливість за-

стосування: **к** - катодна; **р** - рафінована з розкислюванням; **ф** - розкислена фосфором; **б** - безкиснева мідь. Твердість за Брінелем для промислових марок міді коливається в діапазоні 250...400 Н/мм², залежно від її чистоти і температури відпалу. Коефіцієнт лінійного розширення міді при 20 °С рівний $16,42 \cdot 10^{-6}$. Міцність на розрив 220...250 Н/мм², подовження 58 %, відносне звуження 72,8 %.

Холодна обробка підвищує електроопір міді, але відпал відновлює його нормальну величину. Відповідно ГОСТ 859-2001 марки міді за хімічним складом і способом металургійної переробки (способом рафінування) ділять на п'ять груп:

1) мідь вогняного рафінування, яку виплавляють в звичайних печах (вміст - 99,5...99,7 % Cu);

2) електролітична катодна мідь, що отримана методом електролізу (вміст - 99,93...99,97 % Cu);

3) мідь переплавлена, при виробництві якої для обробки розплаву вводять в нього спеціальний розкислювач (вміст міді 99,5...99,9 %, кисню менше 0,01 % і залишковий вміст розкислювача – фосфору 0,0012...0,06 %);

4) мідь безкиснева, така, що виплавляється у відновній або інертній атмосфері із застосуванням покривного флюсу і поверхнево-активних речовин, у тому числі і вуглецю (вміст - 99,95...99,99 % Cu);

5) мідь, що виплавлена у вакуумі (вміст - 99,95...99,99 % Cu).

У марці міді, що розкислена фосфором, виділяється мідь з низьким вмістом фосфору (0,005 ...0,012 %, по масі). Світовим еталоном міді для електротехнічного призначення була визнана мідь, що відпалена, з електричним опором, рівним 0,017241 мкОм·м (електропровідністю – $58 \text{ МОм}^{-1} \text{ м}^{-1}$), яке було прийнято за 100 %. На даний час отримано метал, у якого електропровідність помітно перевищує це значення (102... 103 % від значення по IACS). Позначення міді, що прийняті в різних країнах: Іспанія – BOLIDEN, BOLIDEN COPPAR; Італія – SAMETON; Канада – CCR, ORC; Перу – MP-ILO; Польща – HMG-s; США – ATR, CB, CC, KE, KUF MAGMA, PD, TB; Франція – PAL; Японія – DOWA, FNR, HM, MITSUBISHI, MITSUI, OSR. Окрім стандартів на рафіновану мідь, які наведено вище, існує стандарт на чорнову мідь [blister copper], тобто мідь, що отримується при конвертуванні штейну або мідного напівпродукту автогенної плавки і що містить до 1,0 % домішок. Якість чорнової міді визначається галузевим стандартом ОСТ 48-33-72, який представлено в табл. 1.7. Марки чорнової міді стандар-

тизовані для регламентації взаємин між виробниками чорного металу і заводами галузі кольорової металургії, на які він поступає для рафінування.

Таблиця 1.7 – Хімічний склад чорної міді за ОСТ 48-33-72, масова частка, %

| Марка міді | (Cu+Ag+Au) не менше | Домішки, не більше | | | | Усього |
|------------|------------------------|--------------------|------|----------------|-------|--------|
| | | Sb | As | Ni | Ві | |
| МЧ1 | 99,4 | 0,03 | 0,03 | 0,2 | 0,005 | 0,6 |
| МЧ2 | 99,2 | 0,08 | 0,08 | 0,3 | 0,01 | 0,8 |
| МЧ3 | 98,8 | 0,15 | 0,15 | не лімітується | 0,02 | 1,2 |
| МЧ4 | 98,3 | 0,20 | 0,20 | Те ж | 0,03 | 1,7 |
| МЧ5 | 97,5 | 0,30 | 0,30 | Те ж | 0,04 | 2,5 |
| МЧ6 | 96,0 | 0,35 | 0,35 | Те ж | 0,05 | 4,0 |

На закінчення цього розділу приведемо ще найменування міді, які не включені у стандарти, але вживаються у практиці. Це, поперше, анодна мідь [anode copper] – мідь, що отримана вогневим рафінуванням і відлита у вигляді анодів для електролітичного рафінування. Чорна мідь [black copper] – мідь, що отримується в результаті плавки мідної вторинної сировини, яка містить інші кольорові метали. Чорну мідь, зазвичай, переробляють конвертуванням для здобуття чорної міді. У зв'язку з відсутністю в Україні виробництва первинної міді, її промисловість побудована на двох аспектах: імпорт катодної міді, напівфабрикатів, виробів та залучення до переробки лому, відходів міді і мідних сплавів.

1.1.6 Вплив домішок на структуру і властивості міді

Всі домішки, що розчинені в твердій міді, знижують її електропровідність. Тому до технічної міді пред'являються жорсткі вимоги не тільки за обмеженням вмісту окремих елементів, але і за сумарною їх кількістю у металі (див. табл. 1.6). Особливо високі вимоги пред'являються до марок міді, які використовують в електронній техніці. У цих марках обмежується не тільки сумарна кількість домішок, але і сума окремих груп елементів. Високі вимоги з чистоти металу пред'являються також до мікро- і низьколегованих мідних сплавів високої електропровідності, які утворюють особливу групу провідникових матеріалів.

Їх отримують з використанням високочистих шихтових матеріалів. Для виробництва цих сплавів використовуються марки міді з малим вмістом домішок. У стандартних марках міді присутні домішки: вісмуту свинець, сурма, миш'як, сірка, кадмій, кисень, нікель, залізо, марганець, олово, селен, срібло, фосфор, цинк і інші елементи. По характеру фізико-хімічної взаємодії з міддю домішки ділять на три основні групи. До першої групи відносяться метали, що розчинені в міді у твердому стані (Ni, Fe, Mn, Zn, Ag, Sn, Cd, Sb). Другу групу представляють Bi і Pb - елементи, які практично нерозчинні в міді у твердому стані і створюють з нею легкоплавкі евтектики. Третю групу утворюють елементи O, S, P, Ti, Se, As та ін., які утворюють з нею хімічні сполуки, а розчинність їх в твердій міді (за винятком фосфору) украй мала.

Елементи першої групи в тих кількостях, які відповідають металу технічної чистоти, утворюють тверді розчини на основі міді. Тому вплив їх на механічні властивості міді мінімальний. Проте для провідникового матеріалу, яким є чиста нелегована мідь, ці домішки є шкідливими, оскільки всі вони істотно знижують електро- і теплопровідність міді. Тому їх вміст, особливо в марках безкисневої міді М00б і М0б, обмежується тисячними долями відсотку (див. табл. 1.6). Найбільш шкідливий вплив на механічні і технологічні властивості міді надає вісмут. У системі Cu - Bi (рис. 1.12) утворюється легкоплавка евтектика, температура плавлення якої (270 °С) всього на один градус нижча за температуру плавлення вісмуту.

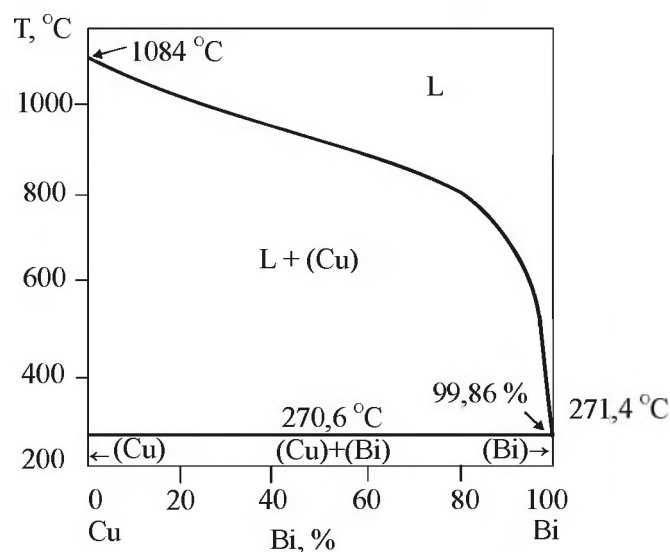


Рисунок 1.12 – Діаграма стану системи Cu-Bi

Розчинність вісмуту в твердій міді дуже мала і не перевищує 0,001 %, а склад евтектики майже співпадає з чистим вісмутом. Тому евтектичні прошарки практично з чистого вісмуту виділяються по межах зерен при мізерних кількостях вісмуту і викликають окрихчування міді. Вміст вісмуту навіть в міді марки МЗ обмежено 0,003 %.

Сурма - аналог вісмуту, але з-за значно більшої її розчинності в міді робить менший вплив на властивості. Гранична розчинність сурми в міді складає 9,5 % при температурі 645 °С. З пониженням температури розчинність різко зменшується. Із-за виділення на межах зерен надмірної фази Cu_2Sb при плющенні і волочінні сурма викликає крихкість. Тому вміст сурми обмежують 0,06 %, але навіть така кількість знижує електропровідність міді на 9...11 %. Коли при виготовленні провідників застосовують холодну деформацію з великими обжиманнями, вміст сурми у міді, що йде на кабельно-провідникову продукцію, повинен бути ще меншим (див. табл. 1.6). Свинець, як і вісмут, практично не розчиняється в твердій міді і утворює з нею легкоплавку евтектику при 326 °С (рис. 1.13).

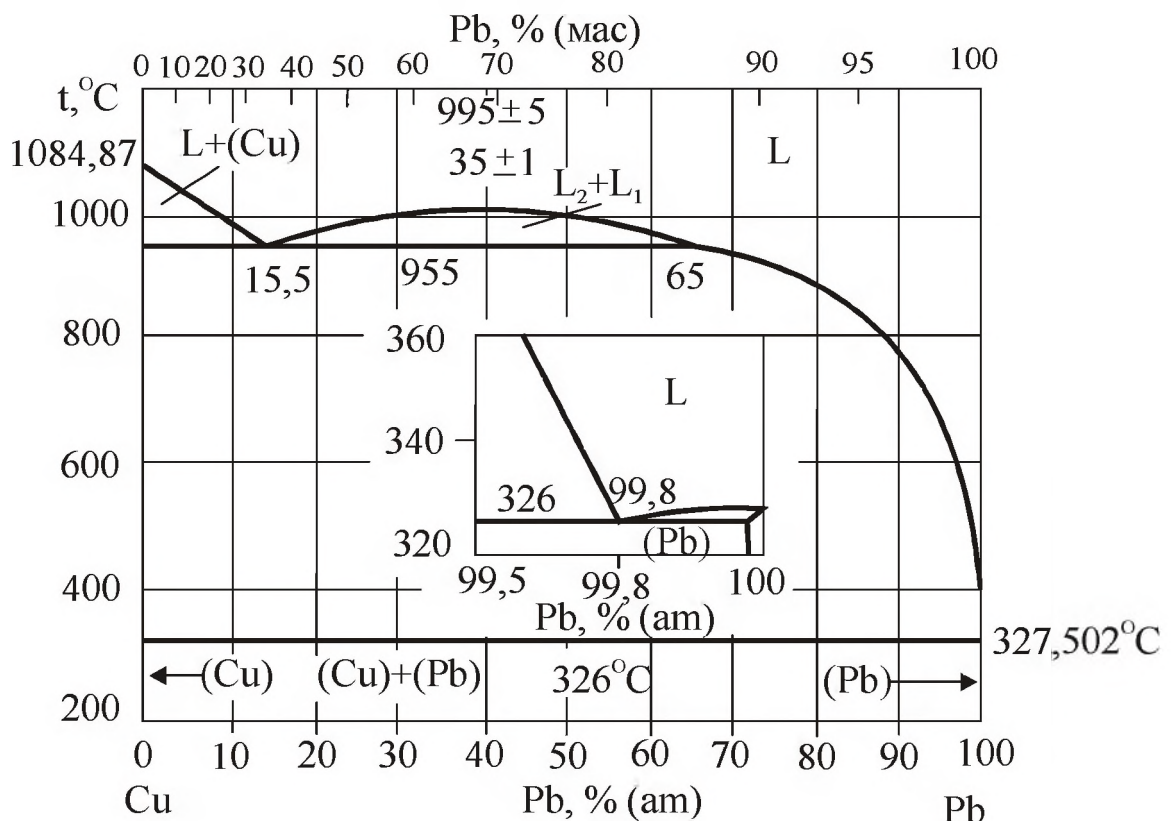


Рисунок 1.13 – Діаграма стану системи Cu-Pb

Евтектика в системі Cu-Pb, за даними М. Хансена і К. Андерко, по складу майже співпадає з чистим свинцем (99,96 % Pb). Тому при невеликому вмісті свинцю по межах зерен з'являються евтектичні виділення. Свинець не приводить до холодноламкості міді, оскільки він пластичний, але з-за низької температури плавлення евтектики викликає гарячу ламкість. Унаслідок дуже малої розчинності в міді свинець не робить помітного впливу на її електро- і теплопровідність, але помітно покращує обробку різанням.

Домішка миш'яку утворює з міддю тверді розчини і мало впливає на механічні і технологічні властивості. Він значною мірою нейтралізує шкідливу дію вісмуту, сурми і кисню. Миш'як значно зменшує електро- і теплопровідність міді.

Діаграма стану системи Cu-S побудована по сукупності робіт Е. Н. Roseboom, Н. Rau, М. Moulki, Osterwald (рис. 1.14).

Сірка утворює з міддю тугоплавку евтектику з точкою плавлення 1065 °С, тобто вище температури гарячої обробки міді. Тому присутність в міді невеликих кількостей сірки і кисню не супроводжується появою червоноламкості. Сірка знижує пластичність міді при холодній і гарячій обробці тиском і покращує оброблюваність різанням. Як видно з рис. 1.14, сполука Cu_2S плавиться конгруентно при температурі 1130 °С і має область гомогенності. Сполука CuS утворюється при температурі 507 °С по перитектичній реакції: $\text{L} + \text{Cu}_2\text{S} \leftrightarrow \text{CuS}$.

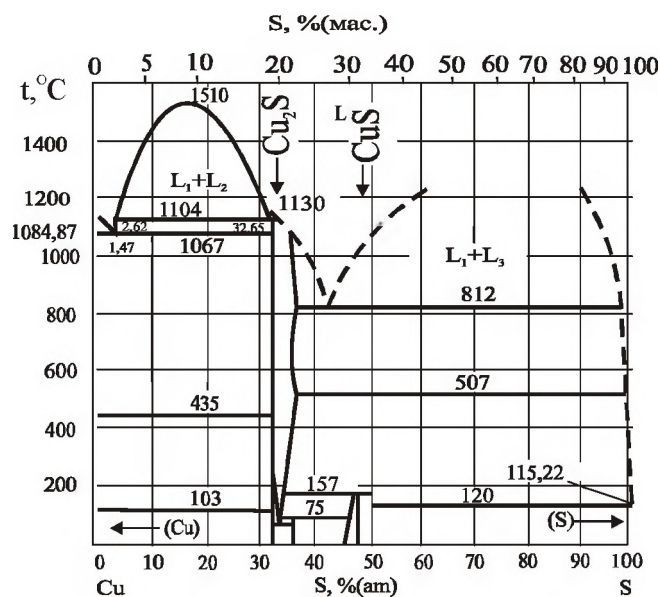


Рисунок 1.14 – Діаграма стану системи Cu-S

Селен, як і сірка, утворює з міддю крихке з'єднання Cu_2Se (рис. 1.15). Розчинність селену в твердій міді менше 0,001 % при 500 °С, тому при малих добавках селену утворюється крихка евтектика $\text{Cu}+\text{Cu}_2\text{Se}$ з температурою плавлення 1063 °С. Селен при концентраціях менше 0,001 % різко погіршує пластичність міді при гарячій і холодній обробці тиском і погіршує зварюваність.

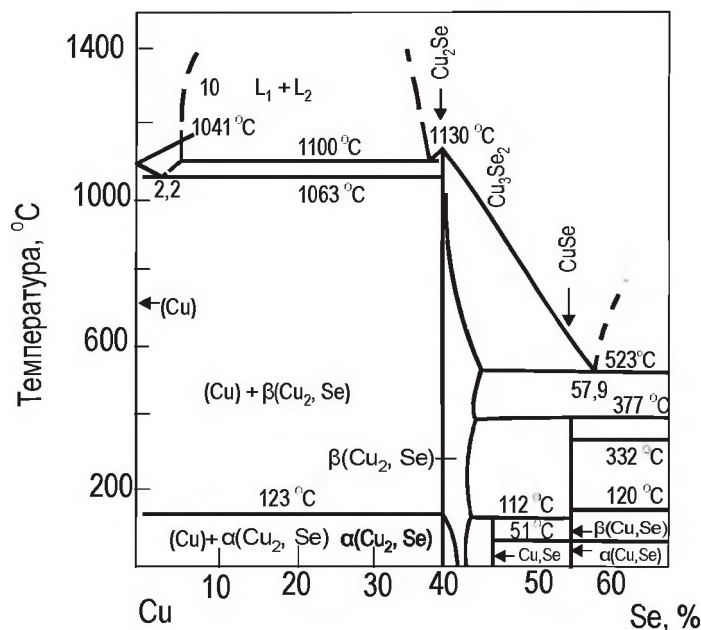


Рисунок 1.15 – Діаграма стану системи Cu-Se

Нікель утворює з міддю безперервний ряд твердих розчинів. Діаграма стану системи Cu-Ni представлена у розд. 4.1.2. Нікель знижує електро- і теплопровідність міді.

Марганець надає східний з нікелем вплив. При кімнатній температурі марганець має високу розчинність в міді, а високотемпературна модифікація марганцю утворює з міддю безперервний ряд твердих розчинів. Марганець є шкідливою домішкою в провідниковій міді, оскільки значно сильніше ніж нікель знижує електро- і теплопровідність.

Залізо розчиняється в міді в твердому стані вельми мало. Діаграма стану Cu - Fe наведена на рис. 1.16 за даними W. Oelsen, E. Schumann, C. Florin. Під впливом домішок заліза різко знижуються електро- і теплопровідність міді, а також її корозійна стійкість. Структура міді під впливом домішок заліза подрібнюється, що підвищує її міцність і зменшує пластичність. Під впливом заліза мідь стає магнітною.

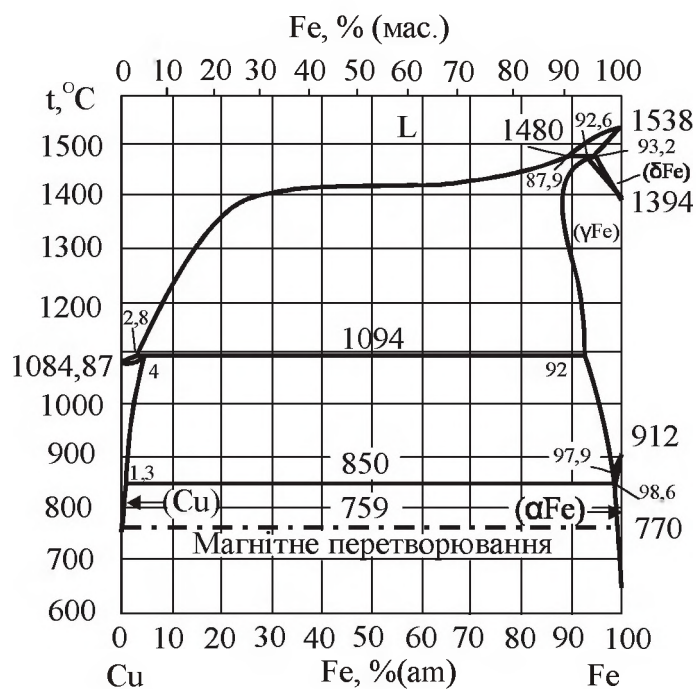


Рисунок 1.16 – Діаграма стану системи Cu-Fe

Олово має високу розчинність в твердій міді (рис. 1.17). Розчинність Cu в Sn дуже мала і складає при евтектичній температурі 227 °C 0,01 % (ат.) або 0,006 % (по масі). Гранична розчинність олова в міді при евтектоїдній температурі 586 °C складає 14,9 % (ат.) за даними М. Хансена і К. Андерко. Домішка олова в міді також знаходиться в твердому розчині при кімнатній температурі, що викликає зниження електро- і теплопровідності. Завдяки високій розчинності легкоплавке олово на відміну від свинцю і вісмуту робить незначний вплив на обробку міді тиском.

Діаграма стану системи Cu-Zn представлена у розд. 2.1.2. Цинк, що міститься як домішка в стандартних марках технічної міді, робить незначний вплив на електро- і теплопровідність та механічні властивості міді. Проте у виробках з високою електропровідністю міді, що працюють в умовах високого вакууму, цинк унаслідок високої пружності пари є шкідливою домішкою.

Берилій є розкислювачем по відношенню до міді, декілька знижує її електропровідність, підвищує механічні властивості і значно зменшує окислення при підвищених температурах.

Алюміній підвищує корозійну стійкість і знижує окислюваність міді при нормальній і підвищеній температурах, значно знижує її електро- і теплопровідність, а також робить негативний

вплив при паянні і лудінні мідних виробів. На механічні властивості і оброблюваність міді тиском домішка алюмінію не робить помітного впливу. Розчинність алюмінію в міді в твердому стані складає 9,6 %.

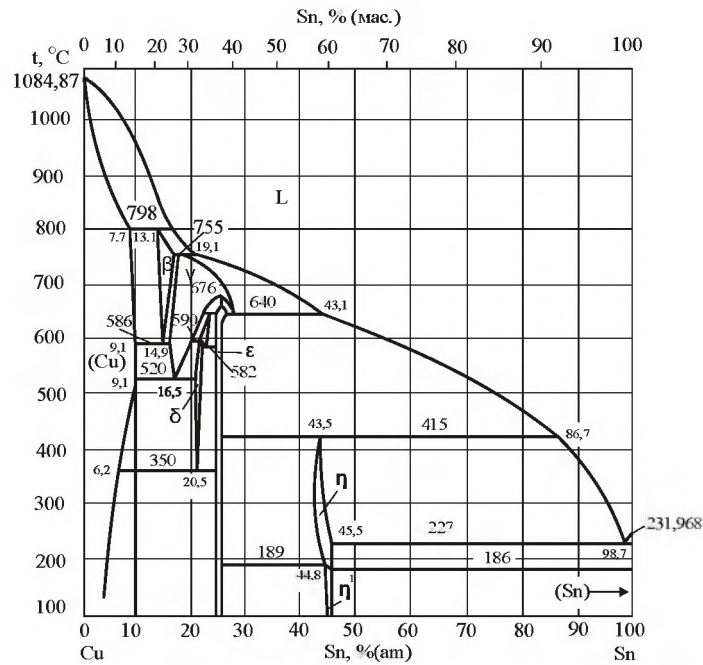


Рисунок 1.17 – Діаграма стану системи Cu-Sn

Кисень в міді присутній у вигляді оксиду Cu_2O , який з міддю утворює евтектику $\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{O}$ (рис. 1.18).

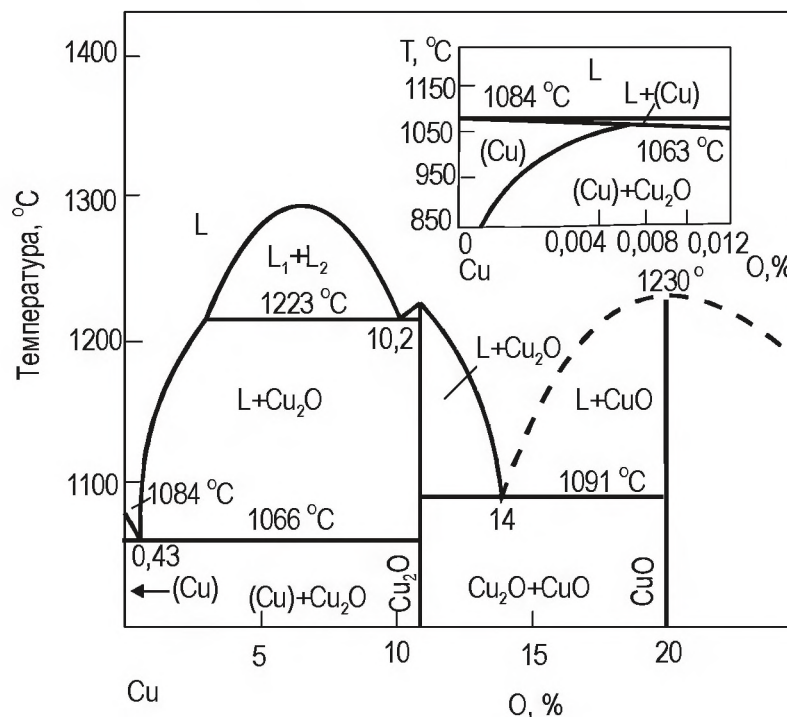


Рисунок 1.18 – Діаграма стану системи Cu-O

Розчинність кисню в твердій міді мала і її гранична концентрація при евтектичній температурі 1066 °С складає всього 0,008 %, з пониженням температури вона різко зменшується. Тому при великих малих концентраціях кисню в структурі міді присутній крихкий оксид міді. Сполука Cu_2O надає негативний вплив на пластичність, технологічність і корозійну стійкість міді. Крім того, наявність кисню в металі утрудняє процеси лудіння, паяння і зварки.

Телур - аналог селену, утворює з міддю з'єднання CuTe , яке в твердій міді практично не розчиняється (рис. 1.19). У системі Cu-Te при температурі 1051 °С утворюється евтектика $\text{Cu-Cu}_2\text{Te}$. Крихка евтектика з'являється в структурі міді вже при найменших концентраціях телуру. Телур, як і селен, є шкідливою домішкою, оскільки він знижує пластичність міді при гарячій і холодній обробці тиском. Він дуже мало знижує електропровідність міді і покращує її оброблюваність різанням.

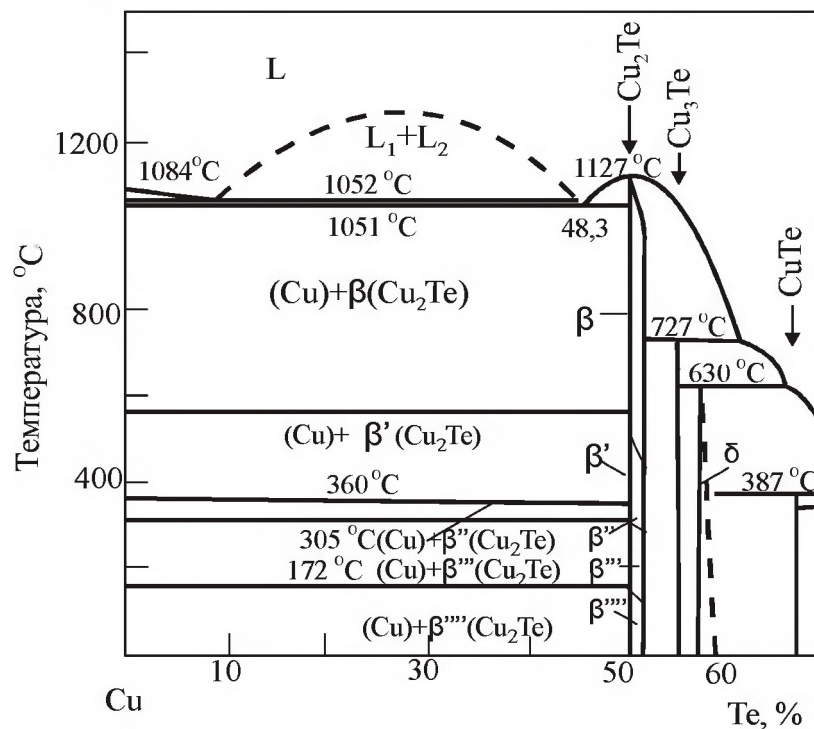


Рисунок 1.19 – Діаграма стану системи Cu-Te

Фосфор - один з основних розкислювачів міді. Гранична розчинність фосфору в твердій міді при евтектичній температурі 714 °С складає 1,7 %. З пониженням температури вона зменшується до ~ 0,5% при 280°C (рис. 1.20). Різке зниження електро- і теплопровідності міді при вмісті малих добавок фосфору указує на існування

твердого розчину на основі міді при кімнатній температурі. Фосфор підвищує рідкотекучість міді, покращує механічні властивості, сприяє поліпшенню зварюваності. Проте залишок фосфору в міді після розкислювання різко знижує її електро- і теплопровідність: вміст фосфору 0,013...0,05 % знижує електропровідність на 20...30 %. Тому в марках безкисневої міді (М00б, М0б, М1б) обмежується вміст фосфору тисячними долями відсотку (див. табл. 1.6), що робить неможливим використання його як розкислювача.

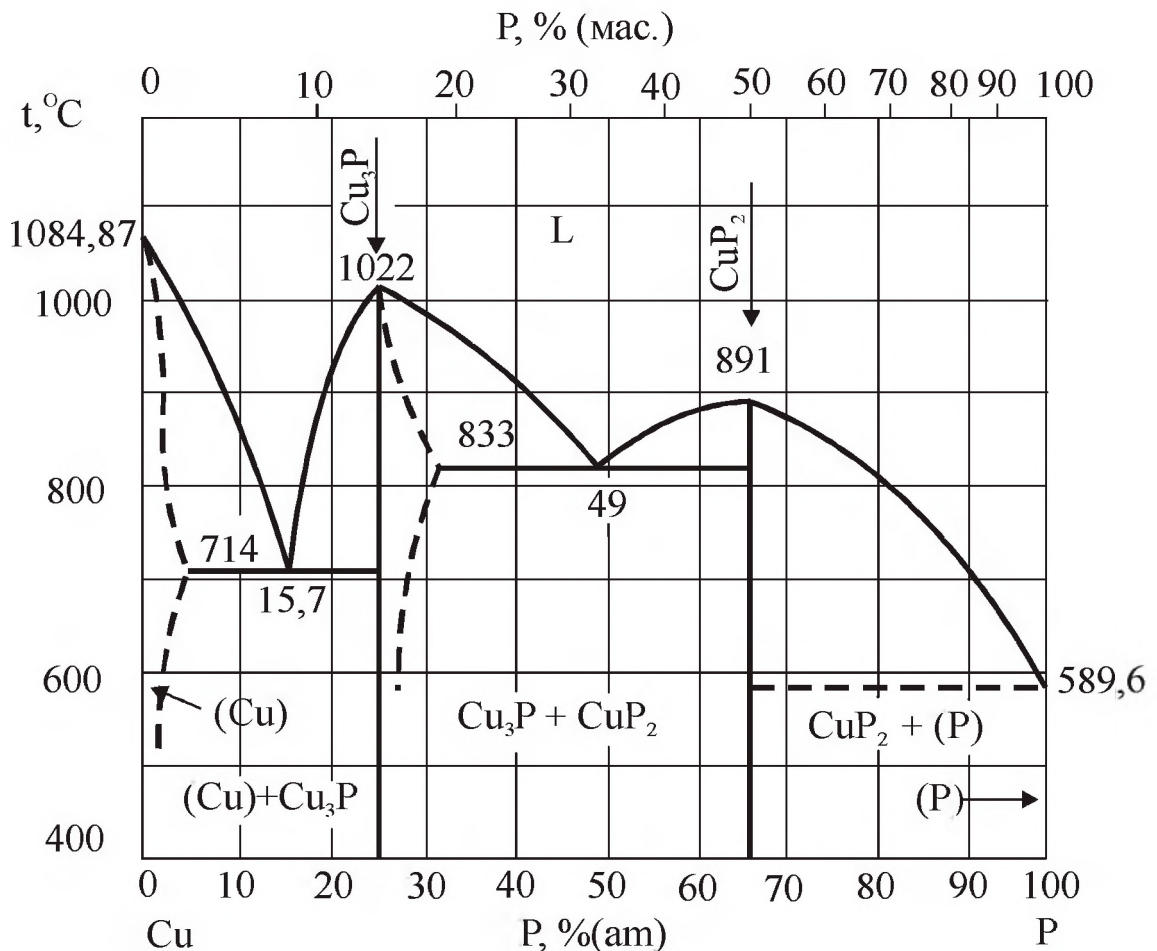


Рисунок 1.20 – Діаграма стану системи Cu-P

Нітроген не розчиняється в твердій і рідкій міді до температури 1400 $^\circ\text{C}$

Діаграма стану Cu-N не побудована. Нітрид міді Cu_3N і CuN_3 отримані взаємодією аміаку з оксидами міді.

Діаграми стану Cu-N не побудована. У системі мідь-водень Хансеном встановлено існування гідриду CuH , який отримано при проведенні спеціальних хімічних реакцій. Н.А. Галактіоновою показано, що CuH нестійкий навіть при кімнатній температурі.

1.2. Рудна мідна сировина

Масова частка міді в земній корі $(4,7...5,5) \cdot 10^{-3} \%$. У морській воді вміст міді $3 \cdot 10^{-7} \%$, в річковій - $1 \cdot 10^{-7} \%$. Іони міді, що поступають в басейни морей і океанів, сорбувалися донними відкладеннями, тому вміст міді в них досягає $5,7 \cdot 10^{-3} \%$. У земній корі мідь зустрічається в основному у вигляді сполук з сіркою (більше 90% світових запасів і видобутку міді), у вигляді кисневмісних сполук, а також в самородному вигляді. Мідь входить до складу більш ніж 200 мінералів. Це переважно сульфіди, сульфосоли, карбонати, силікати, самородна мідь. Сімнадцять мінералів мають промислове значення: борніт (строката мідна руда) Cu_5FeS_4 ; халькопірит (мідний колчедан) CuFeS_2 ; халькозін (мідний блиск) Cu_2S ; ковелін CuS ; бурноніт CuPbSbS_3 ; бляклі руди (тетраедрит $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ і теннантит $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$); енаргит Cu_3AsS_4 ; купріт Cu_2O ; тенорит CuO ; малахіт $\text{Cu}_2[\text{CO}_3](\text{OH})_2$; азурит $\text{Cu}_3[\text{CO}_3](\text{OH})_2$; хризокола $\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; брошантіт $\text{Cu}_4[\text{SO}_4](\text{OH})_6$; халкантит $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; атакаміт $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$; мідь самородна Cu . Вміст міді у найважливіших мінералах, що утворюють мідні руди, представлено в табл. 1.8.

Таблиця 1.8 – Вміст міді у найважливіших мінералах

| Група мінералів | Мінерал | Хімічний склад мінералу | Масова частка міді, % |
|-----------------|-------------|---|-----------------------|
| Сульфіди | Халькопірит | CuFeS_2 | 34,5 |
| | Борніт | Cu_3FeS_3 | 55,5 |
| | Ковелін | CuS | 66,4 |
| | Халькозін | Cu_2S | 79,5 |
| Окислені | Купріт | Cu_2O | 88,8 |
| | Малахіт | $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ | 57,3 |
| | Азурит | $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ | 55,1 |
| | Хризоколла | $\text{CuSiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 36,0 |
| Самородна мідь | Мідь | Cu | до 100,0 |

Самородна мідь зустрічається частіше, ніж інші метали, проте її руди порівняно рідкісні і на даний час з них здобувають менше 5% міді. Самородна мідь, зазвичай дуже чиста, містить лише невеликі домішки срібла і заліза, сліди свинцю, ще рідше - сліди ртуті і золота. Мідні руди - природні мінеральні утворення, вміст міді в яких достатній для економічно доцільної здобичі цього металу За

мінералогічним складом мідні руди підрозділені на 4 групи: сульфідні, окислені (в них метали знаходяться у формі кисневих сполук – оксидів, гідроксидів, карбонатів і т.д.), самородні та змішані. Головне значення мають сульфідні руди, що дають 90 % світового виробництва міді.

За хімічним складом руди розділяють на основні, кислі і середні (табл. 1.9). Мідна руда, яка містить мало кремнезему і багато заліза, називається основною. Руди, в яких переважає кремнезем, називаються кислими. Середній тип руди є перехідним – в них вміст основних оксидів і кремнезему приблизно рівний. Залежно від вмісту міді руди діляться на багаті (більше 3...4 % Cu) і бідні (менше 1 % Cu). Цінність руди підвищується, якщо вони містять цінні елементи-супутники і благородні метали (золото, срібло) навіть в невеликих кількостях (1...3 г/т).

Таблиця 1.9 – Зразковий хімічний склад мідних руд, масова частка, %

| Складові частини руди | Основна руда | Кисла руда | Середня руда |
|--|--------------|------------|--------------|
| Мідь, Cu | 2,35 | 4,7 | 9,6 |
| Кремнезем, SiO ₂ | 6,64 | 52,6 | 37,2 |
| Барит, BaSO ₄ | 4,24 | – | – |
| Глинозем, Al ₂ O ₃ | 1,96 | 10,7 | 4,5 |
| Залізо, Fe | 37,90 | 8,0 | 24,2 |
| Вапно, CaO | 0,31 | 2,2 | 2,2 |
| Периклаз, MgO | 0,30 | 1,4 | сліди |
| Цинк, Zn | 2,00 | – | 2,3 |
| Сірка, S | 43,40 | 7,6 | 27,3 |

По особливостях текстур виділяють руди масивні (колчеданні, мідно-нікелеві, поліметалічні) із вмістом міді вище 3 %, придатні для безпосередньої металургійної плавки (при непромисловому вмісті інших металів), і прожилково-вкраплені (рядові 1...2 % і бідні 0,4...1,0 %). До останніх відносяться мідисті піщаники і сланці, що піддаються зазвичай збагаченню методом колективної або селективної флотації нерідко з попереднім застосуванням важких суспензій. Для переробки бідних, особливо окислених, руд все ширше використовується гідрометалургійний спосіб із застосуванням різних екстрагуючих реагентів. За умовами утворення, морфологією рудних тіл і речовин, хімічного складу В. І. Смірновим, виділено декілька промислових типів руд (табл. 1.10).

Таблиця 1.10 – Найголовніші типи мідних руд

| Промислові типи руд | Генезис родовищ | Основні форми рудних тіл | Середній вміст міді в рудах, що здобуваються, % | Супутні компоненти | |
|---|---|---|---|-----------------------------------|----------------------------------|
| | | | | головні | другорядні |
| Прожилково-вкраплені (мідно-порфірні і мідно-молібденові) | Плутоногенні гідротермальні (кварцового парагенезису) | Штокверки і рудні стовпи | 0,3...2,0 | S, Mo, Au | Ag, Re, розсіяні елементи |
| Мідисті пісковики і сланці | Осадкові або телетермальні | Поклади пластів | 1,5...6,0 | Pb, Au, S | Zn, Co, Re, розсіяні елементи |
| Мідно-колчеданні | Вулканогенні метасоматичні і вулканогенні садочні | Лінзоподібні і гнездоподібні поклади | 1,5...8,0 | S, Zn, Au, барит | Ag і розсіяні елементи |
| Поліметалічні | Ліквацийні | Поклади пластів, лінзи і січні жили масивних і вкраплених руд | 1...2 і вище | Ni, Co, S метали платинової групи | Ag, Au, розсіяні елементи |
| Поліметалічні | Плутоногенні і вулканогенні гідротермальні (сульфідного парагенезису) | Штоки, труби, зони, жили масивних і вкраплених руд | 0,5...4,0 | Pb, Zn, S | Au, Ag, Ba, розсіяні елементи |
| Жильні кварц-сульфідні | Плутоногенні гідротермальні (кварцового парагенезису) | Жили, жильні зони | 2...5 | Pb, Zn, Au, S | Ag, розсіяні елементи |
| Скарнові | Контактово-метасоматичні | Пріконтактові, пласти і секущие поклади, лінзи і гнізда | 2...3 і вище | Au, Mo, Co, Fe, S | Ag, розсіяні елементи |
| Інші типи (мідно-ванадієві, -кобальтові, -вісмутові ...) | Ендогенні (різного генезису) | Різноманітні форми (частіше за жилу, зони, пластоподібні) | 0,5...2,0 | V, Co, W, Mo, Sn, Au, S та інші | Ag, рідкісні і розсіяні елементи |

Перше місце по запасах і здобичі міді (понад половину розвіданих запасів і світової здобичі) займають прожилково-вкраплені руди. Вони широко поширені в багатьох країнах: Чилі (Чукікамата і ін.), США (Бінгем і ін.), Канаді (Уеллі-Коппер) у СНГ (Коунрад,

Алмалик, Каджаран), Болгарії, Угорщині і інших країнах. Другим крупним джерелом для отримання міді є мідисті пісковики і сланці, що містять в собі близько 30 % світових розвіданих запасів і 20 % світової здобичі металу. Найбільші родовища цього типу розташовані в Замбії і Заїрі (міденосний пояс Центральної Африки), Середній Азії (Джезказган), Забайкаллі (Удокан), в Німеччині (Мансфельд). Важливу роль грають мідно-колчеданні руди (понад 5 % розвіданих запасів міді миру). Такі родовища є в Іспанії (Ріо-Тінто), в Росії (Урал), в Югославії (Бор), Туреччині (Ергані-Маден) і інших країнах. Мідно-нікелеві родовища (10 % розвіданих запасів міді) розробляються головним чином для отримання нікелю у Росії (Норильська і Кольська групи родовищ); у Канаді (Садбері), в США (Аляска, Стіллуотер). Мідьвмістні поліметалічні (свинцево-цинково-мідні) руди широко поширені у всьому світі. Скарнові мідні руди, генетично пов'язані з помірно кислими гранитоїдами, жильні і інші типи родовищ в загальному балансі запасів і світової здобичі міді мають другорядне значення.

Майже вся самородна мідь в природі зустрічається там, де збагачені міддю руди піддаються окисленню. Багаті такою міддю Рудні гори Німеччини. А найкрупніші родовища її розташовані у США, недалеко від озера Верхне, де самородки знаходять в гірських породах, що сформувалися 2 - 3 млрд. років назад. Саме тут був виявлений і один з найбільших мідних самородків, вага якого склала більше 3560 т. Мідні руди, як правило, є комплексними: разом з нерудними мінералами (кварцем, серицитом, баритом, піритом, часто піроотином і іншими) в них міститься цинк, нікель, молібден, кобальт, селен, телур, індій, германій, свинець, гадоліній, срібло, золото. та інші.

Вказані супутні компоненти (у тому числі і сірка в сульфідах) є значною цінністю (до 50 % вартості міді, що витягується з мідних руд). Багатокомпонентний склад і, отже, багатогалузеву спрямованість має велика кількість руд. У такій оцінці відображена економічна цінність сировини для чорної і кольорової металургії, хімічної промисловості, будівельній індустрії і т.д. Комплексний характер мідної рудної сировини, а також руд інших кольорових металів, що містять мідь, представлено у табл. 1.11, з якої видно, що практично

всі руди містять іноді більше 10 супутніх елементів, кожен з яких має свою споживчу цінність.

Таблиця 1.11 – Корисні елементи в поліметалічній рудній сировині

| Руди | Основні елементи | Елементи-супутники, що витягують сумісно | Супутні елементи, що витягують у самостійні концентрати | Складові вмістної породи |
|----------------------|------------------|--|---|------------------------------|
| Мідні | Cu | Au, Ag, Bi, Re, Se, Te, In, Ge, Ga, Cd | Zn, Mo, Pb, Fe | Пісчаники, гранітоїди, кварц |
| Титанові | Ti, Fe | V, PЗМ, платиноїди, Sc, Nb, Ta, Th | Fe, Cu, Zr, Th, PЗМ | Основні, и ультраосновні |
| Нікель-кобальтові | Ni, Co | Co, Au, Pb, Pd, Y, Os, Ru, Se, Te | Fe, S, Cu | Основні и ультраосновні |
| Свинець-цинкові | Pb, Zn | Au, Ag, Cd, In, Se, Te, Tl, Ga, Ge | Cu, Sn, Bi, Ba, S | Осадкові і карбонатні |
| Вольфрам-молібденові | W, Mo | Au, Ag, Re, Sc, Be, Se, Te, Ge | Cu, Bi, Sn, S, Au, F (флюорит), Pb, Ba, Zn | Граніты, скарни |
| Олов'яні | Sn | In, Cd, Ge | Cu, Pb, Zn, W, Bi, F (флюорит), S, Ag | Кварцові порфіри, граніти |

Загальні запаси міді в світі, за даними USGS, на 01 січня 2010 року склали 542 млн. тон. Основні світові запаси міді (рис. 1.21) зосереджені в Північній Америці (США, Канада, Мексика), Південній Америці (Чилі, Перу), Африці (Замбія, Заїр).



Рисунок 1.21 – Карта основних родовищ міді

Структура запасів міді по країнах розподілилася таким чином: на першому місці Чилі з долею близько 30 % в світових запасах, на другому місці Перу з долею 12 %, на третьому місці США з долею 6,5 %. Велика частина мідної руди добувається відкритим - більш дешевим способом. У зв'язку з низьким вмістом та комплексним характером мідні руди зазвичай піддають селективному флотаційному збагаченню, отримуючи мідні концентрати, які містять 10...30 % Cu (рідше до 55 %).

Витягування міді у концентрати коливається від 80 до 95 %. Флотаційні концентрати мають крупність менше 74 мкм і вологість 8...10 %. Зразковий склад мідних концентратів, що отримані збагаченням різних типів руд, представлено у табл. 1.12.

Як мідні руди, так і концентрати мають однаковий мінералогічний склад, а відрізняються лише співвідношенням між різними мінералами. Тобто, фізико-хімічні основи їх переробки будуть однакові.

Світовий імпорт мідних руд і концентратів склав у 2009 році 15,3 млн. тон. Структура імпорту включає дві основні країни споживача: Китай з долею імпорту 40 % в загальних об'ємах і Японія з долею імпорту 31 %. Основними постачальниками руд і концентратів міді є Чилі з часткою експорту в загальних об'ємах 49 % і Австралія з часткою експорту 15 %.

Таблиця 1.12 – Масова частка компонентів у мідних концентратах, %

| Тип концентрату | Cu | Pb | Zn | Fe | S | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO |
|------------------------|------|--------|-----|------|------|------------------|--------------------------------|-----|
| Мідний | 18,5 | – | – | 31,6 | 35,5 | 5,5 | 2,1 | 0,1 |
| | 17,8 | 0,05 | – | 26,1 | 34,7 | 14,3 | 2,9 | 0,7 |
| | 36,5 | 1,7 | 1,1 | 7,1 | 16,6 | 24,8 | 7,2 | 2,4 |
| Мідно-цинковий | 13,6 | – | 8,3 | 28,7 | 39,0 | 1,1 | 3,4 | 0,1 |
| | 16,1 | – | 5,4 | 31,7 | 41,7 | 0,7 | 0,7 | 0,1 |
| | 15,7 | 0,8 | 6,8 | 31,6 | 40,4 | 0,7 | – | 0,1 |
| Мідний, нікельвмістний | 24,7 | 1,8 Ni | – | 34,9 | 32,6 | 1,7 | 1,5 | 0,7 |

Виробництво міді в концентраті в 2009 році збільшилося на 2 % – до 15,8 млн. тон. Основними країнами-виробниками міді у концентратах є Чилі, США, Перу, Китай, Австралія, Індонезія, Росія,

Канада, Замбія. Найбільшими компаніями, по виробництву даної продукції є Codelco з долею в світовому виробництві 12,2 %, Freeport-McMoran з долею 12 %, Escondida Minera Limitada - 4,57 %.

Україна не має власної рудної бази. Але є геологічні передумови промислового прояву руд у Волинському районі. Тому задовольнити промислову потребу в міді можливо тільки двома шляхами – залучення до обороту лому і відходів міді і її імпорт, у тому числі і у вигляді лому міді.

1.3 Способи виробництва міді

Мідна промисловість є однією з провідних підгалузей кольорової металургії, а випуск міді в світі постійно росте (див. розділ 1.1.4). Мідна промисловість розвивається високими темпами, технологія її отримання безперервно удосконалюється. Для переробки сировини, що містить мідь, з метою отримання металеві міді застосовують як піро-, так і гідрометалургійні процеси. У загальному об'ємі виробництва міді на частку пірометалургійних способів доводиться близько 70...75 % світового випуску цього металу. Пірометалургійна технологія передбачає переробку початкової сировини (руди або концентрату) на чорнову мідь з подальшим її обов'язковим рафінуванням. Якщо взяти до уваги, що основна маса мідної руди або концентрату складається з сульфідів міді і заліза, то кінцева мета пірометалургії міді – отримання чорнової міді – досягається за рахунок практично повного видалення порожньої породи, заліза і сірки.

Отримання чорнової міді в промислових умовах може бути здійснено декількома шляхами. Зі спрощеної схеми, яка наведена на рис. 1.22, видно, що видалення заліза і сірки може проводитися їх окисленням у три стадії (випал – плавка - конвертування), в дві стадії (плавка - конвертування) або в одну стадію (плавка).

За винятком останнього варіанту, що передбачає безпосередню плавку концентратів на чорнову мідь, технологія її отримання характеризується багатостадійністю. У кожній з технологічних операцій, що послідовно проводяться, поступово підвищують концентрацію міді в основному металвмістному продукті за рахунок відділення порожньої породи і деяких супутніх елементів.

Найбільш поширена до теперішнього часу технологія передбачає обов'язкове використання наступних металургійних процесів: плавку на штейн, конвертування мідного штейну, вогняне і електролітичне рафінування міді. У ряді випадків перед плавкою проводять попередній окислювальний випал сульфідної сировини.

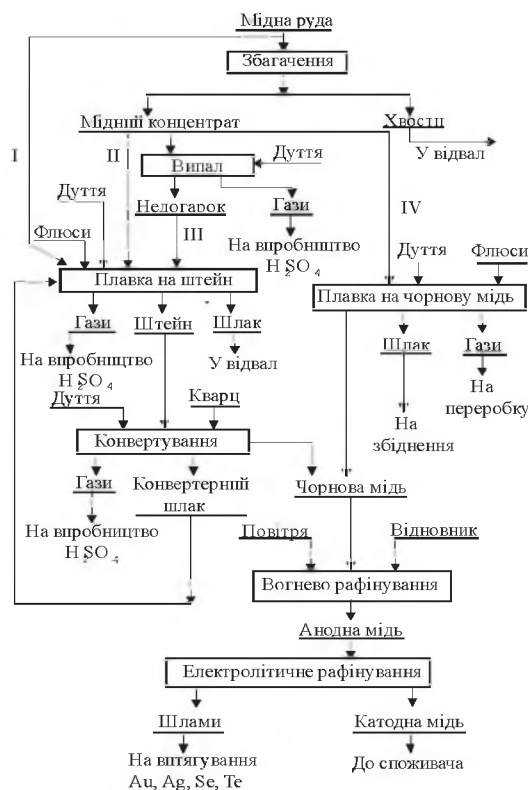


Рисунок 1.22 – Варіанти (I-IV) принципової технологічної схеми пірометалургійного одержання міді з сульфідних руд

Плавку на штейн можна проводити у відновній, нейтральній або окислювальній атмосфері. У перших двох випадках регулювати ступінь десульфуризації неможливо, і вміст міді в штейнах трохи відрізнятиметься від її вмісту в початковій шихті. Отримання при цьому дуже бідних за вмістом міді штейнів технологічно і економічно не вигідно для подальшого їх конвертування. В умовах окислювальної плавки можна отримувати штейни будь-якого заданого складу. Це досягається шляхом окислення головним чином сульфідів заліза з подальшим ошлакуванням його оксидів. Окислення сульфідів шихти можна провести також шляхом попереднього випалу. Збільшення ступеня десульфуризації при випалі завжди приводить до збагачення штейну основним металом і до відповідного зменшення його кількості. Існує багато різновидів плавки мідних

руд і концентратів на штейн, що відрізняються як технологічними особливостями, так і апаратурним оформленням. Найстаріший спосіб витягання міді з руд – плавка в шахтних печах зберіг своє практичне значення до теперішнього часу. Найбільш поширеним у мідному виробництві методом плавки на штейн є плавка у відбивних печах, придатна тільки для переробки дрібних матеріалів. Близьким аналогом відбивної плавки є плавка в електричних (руднотермічних) печах. Перераховані способи плавки на штейн, не дивлячись на широке розповсюдження, далеко не задовольняють вимогам сучасності і вимагають заміни більш досконалішими методами. Основним напрямом розвитку технологій переробки сульфідної сировини є розробка нових економічних технологічних схем, що побудовані на базі автогенних процесів.

Впровадження автогенних процесів в практику металургії важких кольорових металів, включаючи пряме отримання міді, дозволяє спростити технологію за рахунок поєднання процесів випалу, плавки на штейн і частково або повністю процесу конвертування в одному технологічному циклі. Це дає можливість підвищити комплексність використання сировини, виключити витрату палива, поліпшити техніко-економічні показники і запобігти забрудненню навколишнього середовища шкідливими речовинами.

Питома вага різних способів виробництва міді в СНГ виражається наступними зразковими цифрами: відбивна плавка 60...65 %; шахтна плавка 18...22 %; електроплавлення 10...15 %; автогенні процеси 8...10 %; гідрометалургія – до 1 %.

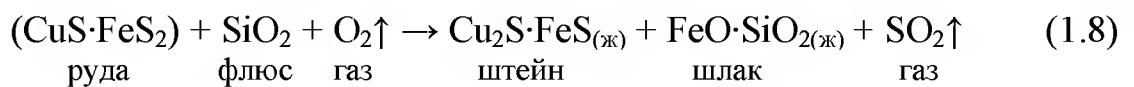
У пірометалургійному процесі основні фізико-хімічні перетворення протікають в розплавлених середовищах. В них початкові тверді речовини реагують між собою і з газоподібною фазою, даючи суму рідких фаз і змінену газоподібну фазу. Рідкі фази, що утворилися, володіють малою взаємною розчинністю і тому розділяються по щільності. Плавка, тобто перехід речовини з твердого стану в рідкий, - це основний процес пірометалургії. Плавленню піддають руди, концентрати, різні оборотні матеріали. По характеру хімічних реакцій вони підрозділяються на наступні види.

Відновна плавка, призначена для отримання металу з його хімічної сполуки обробкою розплавленої початкової сировини різними відновниками. Окислювальна концентраційна (сульфідна) плав-

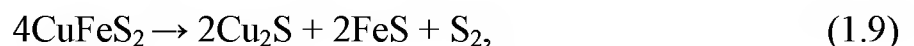
ка, метою якої є не отримання основного металу у вільному вигляді, а переклад його в збагачений продукт – штейн.

Штейн - сплав сульфідів металів, стійких при підвищених температурах. Основою штейнів рудних плавок є сульфід заліза. Сульфіди кольорових металів (Cu, Co, Ni, Pb) складають, як правило, меншу частину маси промислових штейнів. Штейни від другого рідкого продукту плавки - шлаку відрізняються вищою щільністю, тому розділення продуктів плавки не викликає утруднень і відбувається у міру здійснення ликваційних процесів.

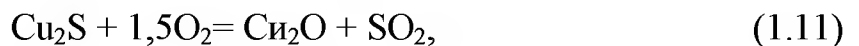
Схематично плавку мідних руд на штейн при температурі 1200...1300 °С можна представити таким чином:



У присутності повітря при нагріві в плавильній печі відбувається дисоціація вищих сульфідів:



і їх часткове окислення:



При підвищенні температури відбуватиметься взаємодія між двома розплавленими фазами, що утворилися, штейном і шлаком, згідно реакції взаємного обміну:



Унаслідок великої величини стандартного термодинамічного потенціалу цієї реакції Cu_2O з шлаку переходить в штейн. Залізо розподіляється між штейною (у вигляді $\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{FeS}$) і шлаковою (у вигляді $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$) фазами. В результаті виходить мідний штейн (сплав FeS і Cu_2S) з вищим вмістом міді (20...25 %), чим початкова руда (1...3 %), залізистий шлак і газ. Штейн і шлак нерозчинні один в іншому і розділяються по щільності. Таким чином, ця плавка - концентраційна і одночасно окислювальна. Подальша концентрація міді здійснюється продуванням розплавленого штейну повітрям у

конвертері з додаванням кварцу як флюсу для скріплення FeO, що утворився, у шлак. При пірометалургійній переробці мідного концентрату витягують до 96...98 % міді і благородних металів, проте міра витягування супутніх елементів (S, Zn, Ni, Pb) набагато нижча, а Fe повністю втрачається зі шлаком. У пірометалургії великі витрати на паливо, електроенергію і вогнетривкі матеріали. Багато проблем пірометалургійного виробництва міді (підвищене тепло-, пиле- і газовиділення, вибухонебезпека у разі контакту розплаву штейна з водою та ін.) усуваються при використанні гідрометалургійної технології, яка включає:

- селективне вилуговування міді з сировини, найчастіше розчином H_2SO_4 або NH_3 ;

- очищення розчину від домішок і витягання супутніх кошовних елементів (Zn, Co, Ni, Cd та ін.);

- виділення міді.

При переробці бідних розчинів (0,5...12,0 г/л міді) використовують цементацію на залізному скрапі і екстракцію з подальшим електрохімічним осадженням міді. З багатих розчинів (30...40 г/л міді) її витягують частіше електролізом або автоклавним осадженням воднем (127...197 °C, тиск H_2 дорівнює 1,5...2 МПа). У останньому випадку мідь отримують у формі порошку (> 99,6 % міді). Гідрометалургійні схеми ефективні при витяганні міді з бідних руд методами підземного, купчастого, чанового вилуговування, в т.ч. з використанням біохімічного окислення сульфідів. Залишки від вилуговування змішаних руд збагачують флотацією. Рациональна переробка поліметалічних концентратів, вторинної сировини, особливо при невеликому обсязі виробництва. В цьому випадку вельми перспективним є автоклавне вилуговування при підвищених температурах (137...197 °C) і тиску кисневмісного газу-окислювача ($P_{O_2} = 0,2...1,0$ МПа), що забезпечує значну інтенсифікацію процесу, здобуття чистіших розчинів і елементної сірки при окисленні сульфідів. Гідрометалургійні схеми дозволяють більш комплексно використовувати сировину, простіше забезпечувати екологічну і промислову санітарію. Впровадження їх стримується із-за недостатньої інтенсивності, підвищених експлуатаційних витрат та ін. У сучасній індустрії виробництва міді з 18..19 млн. т на рік, вже 5...6 млн. т випускаються за допомогою гідрометалургії. Тобто, на даний час доля світового виробництва катодної міді, що отримана гідрометалургійним способом, за різними джерелами, досягає вже 25...30 %.

Просліджується світова тенденція – при будівництві нових підприємств все більше використовується гідрометалургійна технологія «вилуговування–екстракція–електроліз», в англійській транскрипції: solvent–extraction–electrowinning (SX-EW). Це пов'язано з перевагами процесу SX-EW (рис. 1.23). в порівнянні з традиційною технологією «збагачення–плавка–рафінування»:

- можливість переробки окислених і змішаних руд;
- нижчі капітальні і експлуатаційні витрати;
- вища якість катодної міді;
- значне поліпшення екології.



Рисунок 1.23 – Спрощена схема одержання міді за технологією «вилуговування–екстракція–електроліз»

У світовому обсязі виробництва останніми роками різко збільшилася доля екстракційної міді, що отримується за гідрометалургійною технологією SX - EX. Тільки за період з 1994 по 1998 рік виробництво екстракційної міді збільшилося з 0,89 до 2,05 млн. тон. У США, Чилі – ведучих продуцентів міді в світі, питома вага такого видобутку перевищує 30 % від загального її виробництва. Екстракційний видобуток освоєний більше ніж в 15 країнах. Річна продуктивність гідрометалургійних установок типа SX-EW досягає 200...250 тисяч тон міді (Моренсі в США, Чукікамата і Ель-Абра в Чилі).

1.4 Окислювальний випал мідних концентратів

Основна ціль випалу мідних концентратів - це часткове окислення сульфїду залїза і переклад його в оксидну форму, щоб при подальшій плавцї обпаленого матерїалу у вїдбивнїй або руднотермїчнїй печї бїльше залїза перейшло у шлак. Тодї буде отриманий багатшїй мїддю штейн. Якщо необхідно перетворити початковий порошкоподїбний матерїал на кусковий огарок, то використовується агломерацїйний випал. Процес агломерацїї здїйснюється за рахунок утворення невеликої кїлькостї рїдкої фази, яка при застиганнї зв'язує частинки порошку в кусковий продукт. Цей рїзновид випалу застосовують перед плавкою у шахтних печах.

Випал забезпечує хороше змїшення всїх компонентів шихти і зниження витрати палива у вїдбивнїй печї в два рази, якщо плавлять нагрїтий до 550...600 °С огарок. Проте при переплавцї огарку декїлька зростають втрати мїдї зї шлаком і вїднесення пилу. Тому зазвичай багатї мїднї концентрати (25...35 % Cu) плавлять без випалу, а бїднї (8...25 % Cu) пїддають випалу.

Окислення сульфїдів при випалї здїйснюється при пїдвищенїй температурї (700...900 °С). Необхїдна для випалення теплота виходить за рахунок екзотермїчних реакцїй окислення сульфїдів. Гази, що виходять, мїстять 6...12 % SO₂, що дозволяє до 70 % сїрки вихїдного концентрату використовувати для виробництва сїрчаної кислоти.

У металургїї мїдї, на вїдмїну вїд виробництва цинку і свинцю, випал має пїдлегле значення. У свїтовїй практицї випалюють не бїльше 5 % мїдних концентратів. Для випалу, зазвичай, використовують печї КС. Конструкцїя і робота таких печей викладенї в роздїлї 2. Тому нижче розглянутї тїльки теоретичнї особливостї випалу мїдних концентратів. Процес окислювального випалу сульфїдних мїдних концентратів включає наступнї елементарнї стадїї:

- нагрївання і сушка шихти;
- термїчна дисоцїацїя вищих сульфїдів і їнших сполук;
- займання і горїння (окислення) сульфїдів.

Нагрїв шихтових матерїалів супроводжується видаленням вологи за рахунок теплопередачї вїд гарячих газів і за рахунок теплоти реакцїй окислення. Пїсля нагрїву шихти до температури близько

350...400 °С починаються майже одночасно процеси дисоціації сульфідних мінералів, займання продуктів їх розкладання і інших сульфідів. Окислення сульфідів починається з їх займання. Температура займання — це та температура, при якій кількість тепла, що виділяється, стає достатньою для початку інтенсивного горіння всієї маси обпалюваного сульфідного матеріалу. Температура займання сульфідів фактично визначає початок процесу випалення.

Температура займання окремих сульфідів різна і залежить від їх індивідуальних фізико-хімічних властивостей і тонини помелу (табл. 1.13).

Таблиця 1.13 – Температура займання деяких сульфідів

| Мінерал | Температура (°С) при крупності зерна, мм | | |
|---------------------------------|--|-----------|-------|
| | 0,1 | 0,1...0,2 | > 0,2 |
| Пірит, FeS ₂ | 325 | 405 | 472 |
| Піротин, Fe _{1-x} S | 430 | 525 | 590 |
| Сфалерит, ZnS | 647 | – | 810 |
| Халькозін, Cu ₂ S | 430 | – | 679 |
| Халькопірит, CuFeS ₂ | 360 | – | – |

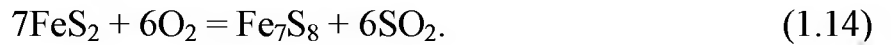
З даних табл. 1.13 витікає, що найменшу температуру займання має присутній в шихті в найбільших кількостях пірит, що зазвичай і визначає температуру займання концентрату. Температура займання сульфідів обмежує можливу нижню температурну межу випалу.

Окисленню вищих сульфідів передують їх дисоціація за реакціями (1.2) і (1.9). Присутність кисню в атмосфері обпалювальних печей сприяє протіканню реакції дисоціації, оскільки зв'язує сірку, що виділяється, у SO₂, який знижує її парціальний тиск в газовій фазі. Реакції дисоціації протікають з поглинанням теплоти, що не дозволяє сильно розігріватися частинці і її поверхні в початковій стадії окислення. Крім того, пари елементної сірки, що виділяються, перешкоджають доступу кисню до поверхні сульфідів. Іншими словами, поки бурхливо протікають реакції дисоціації, переважно окислюються пари елементної сірки, що виділяються.

Багато природних сульфідів, зокрема пірит і халькопірит, можуть почати окислюватися при температурах нижче початку їх розкладання. Фізико-хімічні перетворення в цьому випадку почина-

ються на поверхні сульфідної частинки з термічного розкладання вищих сульфідів. Потім у міру прогрівання частинок, що окисляються, обидва процеси можуть йти одночасно. Цьому сприяють сильно окислювальна атмосфера в обпалювальних печах і достатня для їх займання температура. Лише після того, як виділиться основна маса сірки, починається окислення нижчих сульфідів.

Дисоціація піриту і часткове його первинне окислення завершуються утворенням піротинів, склад яких відповідає сірчаному краю області гомогенності (див. рис. 1.14). У загальному вигляді формула піротину $Fe_{1-x}S$. Для спрощення написання рівнянь реакцій прийемо для піротину одну з його форм Fe_7S_8 . Тоді первинне окислення піриту до піротину можна зобразити:



Подальша дисоціація піротинів можлива лише у відсутність кисню. За наявності останнього в газовій фазі йде зворотний процес збагачення стехіометричного піротину до тих пір, поки його склад знову не досягне сірчаного краю області гомогенності. Про це, зокрема, свідчить збільшення вмісту сірки в сульфідному зерні піротину, що окисляється (рис. 1.24).

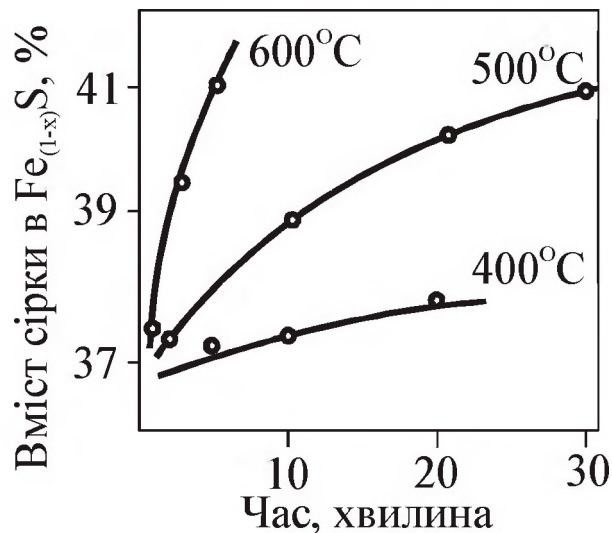


Рисунок 1.24 – Зміна складу сульфїду залїза при окисленнї в киплячому шарї

Причина такої незвичайної поведінки піротину криється в тому, що на цьому етапі окислення процес протїкає в усерединї дифузійної області. Швидкїсть дифузїї іонів залїза, що мають значно ме-

нші розміри, істотно перевищує швидкість дифузії сірки. Завдяки цьому залізо виходить в шар окалини, а сульфід збагачується сіркою. Розглянемо механізм окислення твердих сульфідних частинок. При взаємодії кисню з яким-небудь сульфідом на поверхні його зерна утворюється оксидна плівка (рис. 1.25). Швидкість її росту залежатиме від кількості кисню, що підводиться до реакційної поверхні, і швидкості його дифузійного проникнення всередину частинки, що окислюється.

Цілком природно, що крупніші частинки окислюватимуться, повільніше. Зрештою усередині частинки, що окислюється, може зберегтися сульфідне ядро.

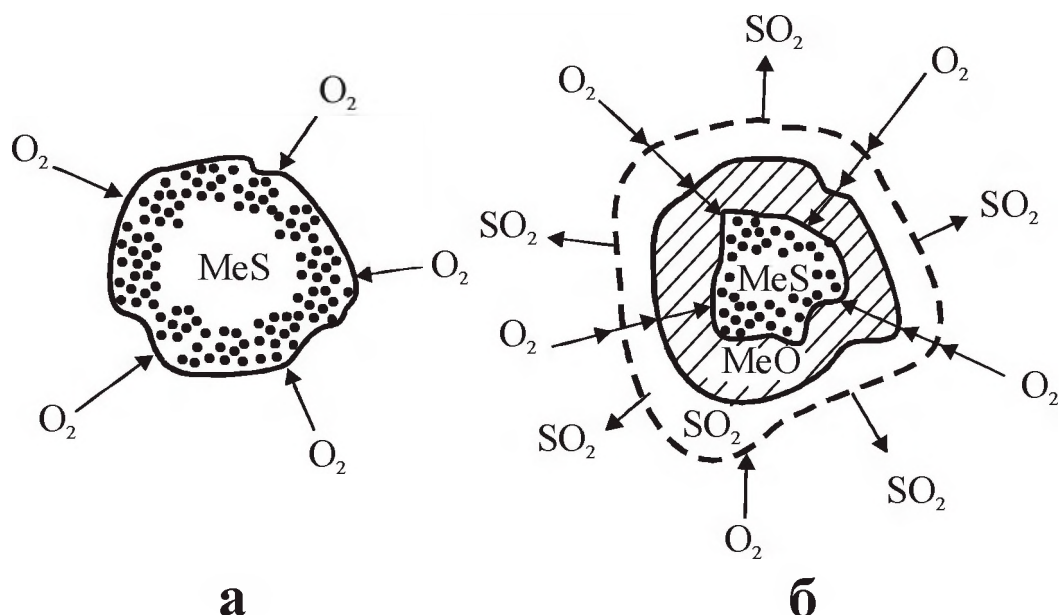
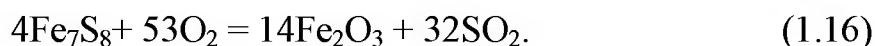
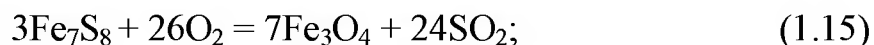


Рисунок 1.25 – Схема окислення сульфідної частинки киснем

Окислення нижчого сульфїду залїза (піротину) можна виразити наступними сумарними реакціями:



Реакції ці не відображають механізму окислення, а лише фіксують кінцевий результат процесу. Зазвичай в огарку присутні як магнетит, так і гематит. При частковому випаленні відношення $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_3\text{O}_4$ в основному визначається температурою і часом випалу. При підвищенні температури це відношення зростає, але трохи і складає близько 1 : 1. Найбільш надійні дані про склад рівноважних

фаз дають діаграми стану. На рис. 1.26 представлені ізотермічні розрізи діаграми стану системи Fe-S-O. Вони показують, що залежно від кінцевого стану рівноваги (t , p_{SO_2} , і p_{O_2}) виходять різні кінцеві продукти. При низьких температурах і високому парціальному тиску SO_2 і O_2 стабільними фазами є сульфати, а при вищих температурах - оксиди.

Таким чином, нижня допустима межа температури проведення окислювального випалу визначається температурою повного розкладання сульфатів, тобто практично 750°C . Сульфатизуючий випал, навпаки, треба вести при низькій температурі. При частковому окислювальному випалі утворення сульфатів небажане. Верхня допустима межа температури випалу на «порошок» визначається початком плавлення матеріалу, тобто температурою плавлення найбільш легкоплавких складових.

Термодинамічних даних недостатньо для думки про механізм протікання реакції окислення, оскільки склад газової фази по глибині шару продуктів окислення залежить від структури окалини і поки не визначений.

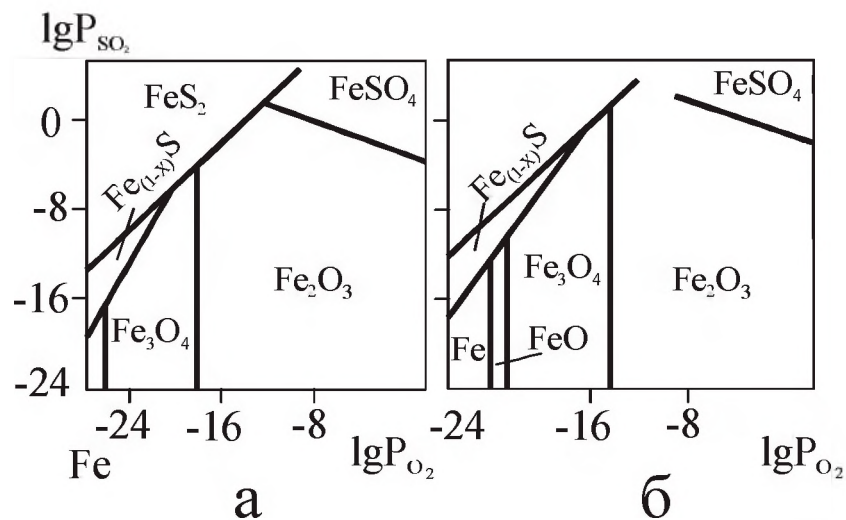


Рисунок 1.26 – Ізотермічний розріз діаграми стану системи Fe-S-O при 530°C (а) і 630°C (б)

З повною надійністю можна стверджувати, що концентрації кисню і сірчистого ангідриду усередині шару окалини на межі реакційної зони низькі. Із збільшенням температури область існування сульфатів звужується, переміщаючись убік вищих рівноважних значень p_{SO_2} .

З рис. 1.26 також виходить, що при окислювальному випаленні сульфідів можуть знаходитися в контакті тільки з оксидами і що сульфати як первинні продукти окислення утворюватися не можуть. Сульфати, що виявляються у огарках, є продуктами вторинних реакцій. Як видно з діаграми, первинними продуктами окислення є оксиди або метали. Структура окалини на сульфідах у загальних рисах аналогічна структурі окалини на металах. Відмінність полягає лише в тому, що окалина на сульфідах унаслідок виділення газів при високому їх парціальному тиску виходить більш рихлою. Завдяки цьому при окисленні сульфідів зростає роль газової дифузії. При високому парціальному тиску SO_2 в продуктах окислення піротинів сірчаного краю у ряді випадків виявляється пірит. Це явище може мати значення при низькотемпературному (менше 743°C) частковому окисленні сульфідів (наприклад, при автоклавному). Одночасно з цим високий парціальний тиск SO_2 і O_2 сприяє утворенню вторинних сульфатів. Окислення нижчих сульфідів протікає по екзотермічних реакціях, тобто з виділенням теплоти. Тому реакційна поверхня завжди має вищу температуру, ніж середня температура в печі. Кількості теплоти, що виділяється при окисленні сульфідів, зазвичай достатньо для підтримки необхідної температури.

У інтенсивних процесах, наприклад в печах КС при збагаченні дуття киснем, окислення протікає автогенно при вмісті сірки менше 22 %. При недоліку сірки обпалювальні печі вимагають підігріву. При надлишку її, навпаки, надмірне тепло необхідно віднімати охолоджуючими елементами, подачею води або інертних матеріалів і іншими прийомами. З кінетичних залежностей очевидно, що найбільш істотний вплив на окислення сульфідів роблять температура і величина поверхні контакту частинок з газами, а в початковій стадії процесу — ступінь турбулізації системи. При випаленні в товстому шарі матеріалу швидкість процесу може лімітувати також дифузія кисню і SO_2 в самому шарі. У практиці для отримання найбільшої питомої продуктивності процес прагнуть вести при можливо вищій температурі, не допускаючи оплавлення матеріалу. Разом з тим приймають заходи до збільшення контакту сульфідів з киснем.

1.5 Плавка на штейн у відбивних і електричних печах

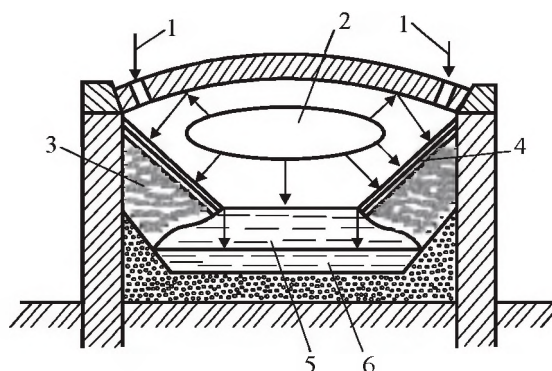
Плавку мідних концентратів на штейн у відбивних печах почали застосовувати в кінці ХІХ сторіччя у зв'язку із залученням в металургійну переробку все більш бідних руд і розвитком методів їх попереднього збагачення. Відбивні печі придатні для переробки лише дрібних матеріалів і були свого часу найбільш відповідними плавильними апаратами для плавки на штейн тонкодисперсних концентратів флотації.

Основною метою плавки у відбивних печах, як і будь-якого іншого виду плавки мідних концентратів на штейн, є розплавлення шихти з отриманням двох рідких продуктів — штейну і шлаку. При цьому ставиться завдання якомога повніше перевести в штейн мідь і ряд інших цінних елементів, наприклад благородних металів, а порожню породу ошлакувати. Суть відбивної плавки полягає в тому, що завантажена шихта плавиться за рахунок тепла від спалювання вуглецевого палива в горизонтально розташованому робочому просторі печі. Факел, що утворюється при горінні палива, розташовується над поверхнею розплаву.

Шихта і поверхня розплаву у відбивних печах нагріваються за рахунок безпосереднього випромінювання факела гарячих топкових газів і теплових променів, відображених від внутрішньої поверхні склепіння. Участь склепіння у передачі тепла віддзеркаленням теплового випромінювання послужила причиною назви печей відбивними.

При плавці сирих і підсушених концентратів завантажена шихта утворює укоси уздовж бічних стін печі; при плавці огарку вона розтікається по поверхні дзеркала шлакового розплаву.

Передача тепла усередині шару шихти може здійснюватися тільки за рахунок теплопровідності. Відсутність у відбивних печах масообміну усередині розплаву також зумовлює перенесення тепла в нижні шари розплаву тільки за рахунок теплопровідності. При цьому слід мати на увазі, що теплопровідність шихти і шлакового розплаву низька. Схема плавки у відбивній печі сирих (необпалених) концентратів показана на рис. 1.27. Різним при плавці сирих і обпалених концентратів буде і хімізм плавки.



1 – шихта; 2 – факел, що утворюється при спалюванні палива; 3 – шихтовий укос; 4 – зона плавлення; 5 – шлаковий розплав; 6 – штейн; тонкими стрілками показано напрям тепловипромінювання, товстими лініями – рух розплавлених фаз

Рисунок 1.27 – Схема плавки у відбивних печах

При плавці сирих концентратів основними хімічними процесами є розкладання вищих сульфідів і взаємодія сульфідів заліза з магнетитом, що поступає в пекти з оборотним конвертерним шлаком, по реакції



Сумарна десульфурізація в цьому випадку зазвичай складає 45...55 %. Хімізм плавки огарку, оскільки розкладання вищих сульфідів практично повністю закінчилося при випалі, зводиться головним чином до хімічної взаємодії між оксидами і сульфідами, а також до взаємодії сульфиду і оксиду заліза у присутності кремнезему. Десульфурізація при плавці обпалених мідних концентратів, не перевищує 20...25 %

Механізм плавки у відбивній печі можна представити таким чином. Нагрів шихти, лежачої на поверхні укосів, за рахунок тепла, що випромінюється факелом, супроводжується сушкою матеріалу і термічною дисоціацією вищих сульфідів і інших нестійких з'єднань. У міру нагріву в поверхневих шарах шихтових укосів починають плавитися легкоплавкі складові шихти – сульфідні і оксидні евтектики. Первинний розплав, що утворюється при цьому, стікає по поверхні укосів, розчиняє в собі більш тугоплавкі компоненти і потрапляє в шар шлакового розплаву. З цієї миті фактично починається розділення шлакової і штейнової фаз; краплі оксидної фази розчиняються в загальній масі шлаку, який постійно знаходиться в

печі, а краплі штейну проходять через шар шлаку і утворюють в нижній частині ванни самостійний шар. Швидкість відстоювання крапель штейну буде тим вище, чим більше їх розміри. Рідка ванна в умовах відбивної плавки спокійна, тому дуже дрібні штейнові включення не повністю встигають відстоятися за 10...14 годин перебування розплаву в печі і виносяться зі шлаком.

При переробці у відбивній печі обпалених концентратів, що вже пройшли термічну підготовку, механізм плавки буде іншим. Частинки огарку, розтікаючись по поверхні шлакової ванни, контактують з нею, внаслідок чого оксидні плівки на частинках розчиняються в шлаку, а сульфідні зерна осідають на дно розплаву, утворюючи штейн.

1.5.1 Фізико-хімічні особливості відбивної плавки

До складу шихти відбивних печей входять підсушені або обпалені концентрати, флюси, конвертерний шлак (у рідкому або твердому вигляді) і деякі оборотні матеріали. У вказаних компонентах шихти присутні сульфідні міді і заліза, іноді сульфідні цинку і інших металів, оксиди міді, заліза, ряд породоутворюючих компонентів, в невеликих кількостях силікати, карбонати і інші з'єднання. Хімізм процесу відбивної плавки визначають сульфідні і оксидні шихти, які в сумі зазвичай складають до 90 % від загальної маси матеріалів, що завантажують. Фізико-хімічні зміни при плавці пов'язані з дією високих температур і хімічними взаємодіями між твердими і рідкими речовинами процесу. Унаслідок нейтральної або слабоокислювальної атмосфери в робочому просторі печі роль пічних газів в процесі плавки незначна. Висока температура газів в робочому просторі печі, що досягає в плавильній зоні 1500...1550 °С, а в кінці печі 1250...1300 °С, створює сприятливі умови для термічної дисоціації вищих сульфідів, оксидів і карбонатів.

Реакції дисоціації цих з'єднань протікають в основному на укосах печі, там же виникають у міру прогрівання шихти взаємодії між твердими речовинами процесу; ці взаємодії продовжуються і закінчуються в рідкій ванні печі. Основна мета відбивної плавки полягає у сульфідному міді з перекладом її в штейн при одночасному шлакуванні значної частини заліза.

При термічній дисоціації вищих сульфідів міді і комплексних сульфідів міді і заліза типу халькопіриту і борніту в процесі плавки утворюється напівсірчиста мідь. Утворення цього з'єднання має місце за рахунок взаємодії оксидів міді з сульфідом заліза, наприклад по реакції (1.13). Константа рівноваги реакції (1.13) підраховується на підставі експериментально виведеного рівняння

$$\lg K = \frac{25900}{4,574 T} - 74 \cdot 10^{-6} T. \quad (1.18)$$

Активності кожної з сполук, що беруть участь в реакції, умовно прийнято рівним одиниці, тобто замість активності при розрахунках приймають фактичні концентрації компонентів. Підраховані Х.К. Аветісяном константи рівноваги реакції приводяться в табл. 1.14, з якої видно, що рівновага в цій системі практично без остачі зрушена управо. Термодинаміка взаємодії діоксиду міді з сірчистим залізом в рідких фазах була досліджена Аксоєм.

Таблиця 1.14 – Значення константи рівноваги реакції (1.13)

| Температура | | lgK | K |
|-------------|------|-----|------------------|
| °C | K | | |
| 527 | 800 | 7,0 | $1 \cdot 10^7$ |
| 727 | 1000 | 5,6 | $4 \cdot 10^5$ |
| 927 | 1200 | 4,6 | $4 \cdot 10^4$ |
| 1.27 | 1400 | 3,9 | $8 \cdot 10^3$ |
| 1327 | 1600 | 3,4 | $2,5 \cdot 10^3$ |
| 1527 | 1800 | 3,0 | $1,0 \cdot 10^3$ |

При активностях початкових сполук і продуктів реакції, рівних молярним часткам, константа рівноваги реакції при 1100 °C рівна $1,013 \cdot 10^4$, при 1500 °C – $2,1 \cdot 10^3$. Приймаючи, що [FeO] змінюється від 0,20 до 0,40; а [Cu₂S]:[FeS] від 0,137 до 2,23, Аксой показав, що концентрація діоксиду міді, що не прореагував, в умовах відбивної плавки повинна складати дуже малу величину порядку $4,25 \cdot 10^{-4}$. За даними Р. Раддла, величина ізобарного потенціалу ΔG в інтервалі температур 1236...1371 °C може бути підрахована по рівнянню

$$\Delta G = -24945 - 1,24T, \quad (1.19)$$

а для температур вище 1371 °С - по рівнянню

$$\Delta G = -17645 - 5,68T. \quad (1.20)$$

У діапазоні даних температур ΔG негативне, тобто реакція мимоволі йде управо - у бік сульфидування міді. Практика плавки мідних матеріалів підтверджує, що за наявності в шихті достатньої кількості сірчистого заліза діоксид міді сульфидується практично повністю. Аналіз шлаків відбивних печей на форми сполук міді показує на незначну присутність окисленої міді.

Окрім сірчистого заліза, сульфідизаторами міді в її окислених сполуках можуть бути і інші сульфідні, наприклад пірит, сульфід цинку і так далі. На укосах в печі можливе протікання реакції

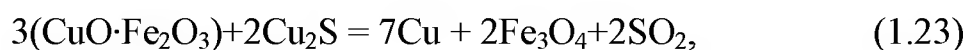


При температурах 400...600°C ΔG_T цієї реакції можна підрахувати по рівнянню:

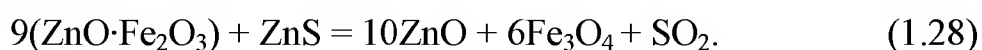
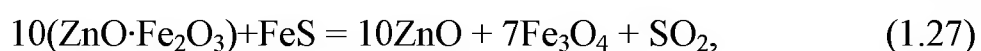
$$\Delta G_T = 2705 - 88,74 T. \quad (1.22)$$

Хімізм процесу відбивної плавки у багатьох випадках визначається не стільки перетвореннями і взаємодіями сполук міді, скільки реакціями сполук заліза, особливо при плавці бідних обпалених концентратів, в яких вміст заліза у декілька разів більше ніж міді.

З численних хімічних реакцій найбільше значення в процесах відбивної плавки мають взаємодії вищих оксидів заліза з сульфідами, перш за все з сульфідами самого заліза. Вже при температурах 500...600 °С оксид заліза енергійно взаємодіє з піритом і сірчистим залізом, відновлюючись до магнетиту і виділяючи сірчистий ангідрид. У контакті з оксидами інших металів оксид заліза утворює ферити. Такі сполуки утворюються при випалі шихти і на укосах відбивної печі. Ферити в умовах відбивної плавки порівняно легко руйнуються сульфідами. Дослідженнями фахівців Уральського політехнічного інституту (УПІ) було встановлено, що взаємодії між феритами міді і сульфідами виникають вже при температурах 600...750°C і повністю завершуються при 1100...1150°C за наступними реакціями:



Рівноважний тиск сірчистого ангідриду для реакцій взаємодії в цій системі при різних температурах наведено в табл. 1.15. Ферит оксиду цинку є відносно стійкішим, але і він інтенсивно вступає у взаємодію з сульфідами при температурах 650...750 °С за реакціями:



Таблиця 1.15 – Рівноважний тиск сірчистого ангідриду для реакцій (1.23), (1.24), (1.25)

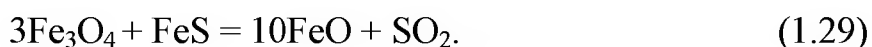
| Система | Тиск SO ₂ , кПа при температурі, °С | | | |
|---|--|------|------|------|
| | 550 | 650 | 750 | 850 |
| CuO·Fe ₂ O ₃ –Cu ₂ S | 37,3 | 43,6 | 54,4 | 76,5 |
| CuO·Fe ₂ O ₃ –FeS | 46,7 | 49,3 | 55,5 | 81,7 |
| CuO·Fe ₂ O ₃ –ZnS | 37,3 | 53,6 | 70,9 | 90,7 |

Одним з продуктів взаємодій оксиду заліза і різних феритів з сульфідами є магнетит. Магнетит також поступає у піч з огарком і з рідким конвертерним шлаком. Ця сполука - одна з основних складових шихти, що робить великий вплив на показники плавки залежно від ступеня повноти його руйнування в процесі. Магнетит належить до стійких хімічних сполук і плавиться без помітного розкладання при температурі 1585 °С. Значення логарифма тиску дисоціації з температурою змінюється в межах від –19,5 при 1000 °С і до –(7,3...7,4) при 1327 °С.

При прожаренні магнетиту в суміші з кремнеземом спостерігається розкладання сполуки, починаючи приблизно з 1027...11087 °С, ступінь повноти якого залежить від кількості кремнезему, що додається, і температури.

У металургії добре відоме положення, за яким з підвищенням концентрації кремнезему в шлаку знижується концентрація магнетиту і при одній і тій же температурі стає більше відношення між

вмістом в шлаку двовалентного і тривалентного заліза. При підвищених температурах хорошим відновником магнетиту є сірчисте залізо:



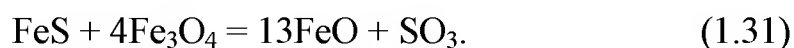
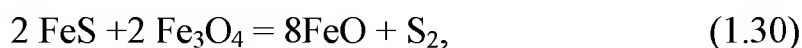
Найінтенсивніше ж і відносно повне розкладання магнетиту відбувається при сумісній дії на нього сірчистого заліза і кремнезему за реакцією (1.17). Реакцію взаємодії магнетиту з сульфідом заліза неодноразово досліджували.

Більшість дослідників прийшли до висновку, що взаємодії в цій системі помітно протікають при температурах вище 1200 °С. Рівноважний тиск сірчистого ангідриду при взаємодії магнетиту з сірчистим залізом в присутності і без кремнезему при різних температурах, за даними В. І. Смірнова і В. Д. Мішина, приводяться в табл. 1.16.

Таблиця 1.16 – Рівноважний тиск сірчистого ангідриду для реакцій (1.17) і (1.29)

| Система | Тиск SO ₂ , кПа при температурі, °С | | | | | |
|--|--|------|------|------|------|-------|
| | 550 | 650 | 750 | 850 | 950 | 1050 |
| Fe ₃ O ₄ -FeS | 0,53 | 0,63 | 0,74 | 0,90 | 1,20 | 1,87 |
| Fe ₃ O ₄ -FeS-SiO ₂ | 1,20 | 1,40 | 1,67 | 1,93 | 3,20 | 16,00 |

Разом з основною реакцією взаємодії магнетиту з сірчистим залізом при великому надлишку магнетиту або при його недоліку проти стехіометричного відношення реагуючих речовин протікають наступні вторинні реакції:



Швидкості всіх реакцій взаємодії магнетиту з сірчистим залізом залежать від температури, як це показано на рис. 1.28, де наведено результати взаємодії на протязі 2 годин.

Вважається, що штейн проходить гарячу частину печі, приблизно за 1 годину. Згідно графіку на рис. 1.1, для відновлення більшої частини магнетиту необхідно мати температуру вище 1200 °С. Теоретичні дослідження основної і допоміжної реакцій відновлення магнетиту виконав Аксой.

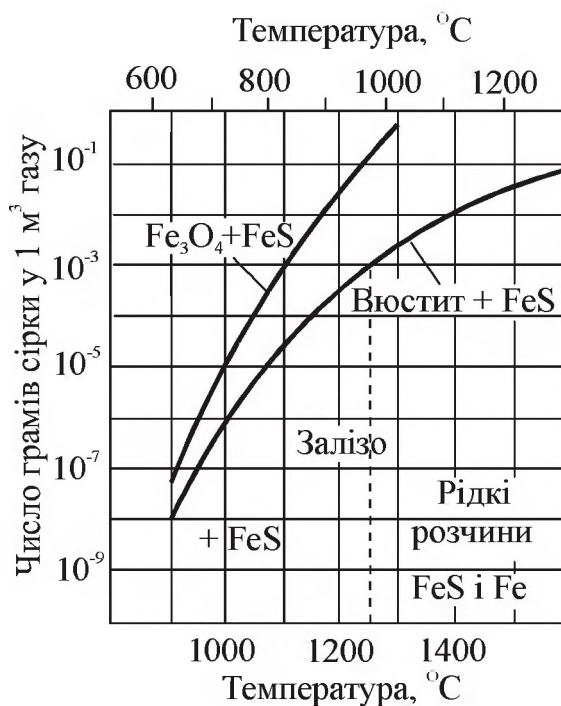


Рисунок 1.28 – Залежність швидкості реакції взаємодії FeS з Fe₃O₄ і FeO від температури

Їм були підраховані константи рівноваги цих реакцій, які представлені у вигляді наступних рівнянь:

$$K_1 = \frac{(a_{\text{FeO}})^{10} \cdot P_{\text{SO}_2}}{(a_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^3 \cdot a_{\text{FeS}}}, \quad (1.32)$$

$$K_2 = \frac{(a_{\text{FeO}})^4 \cdot P_{\text{S}_2}}{(a_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^4 \cdot a_{\text{FeS}}}, \quad (1.33)$$

$$K_3 = \frac{(a_{\text{FeO}})^{13} \cdot P_{\text{SO}_3}}{(a_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^4 \cdot a_{\text{FeS}}}. \quad (1.34)$$

За даними Р. Раддла, для реакції взаємодії магнетиту з сірчистим залізом зміна ізобарного потенціалу може бути підрахована по рівнянню:

$$\Delta G_T = 181875 - 108,7T. \quad (1.35)$$

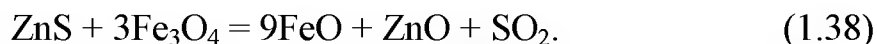
У присутності кремнезему ця реакція приймає наступний вигляд (1.17) і для неї для температур нижче 1205 °C:

$$\Delta G_T = 60875 - 45,75T, \quad (1.36)$$

а для температур вище 1205 °С:

$$\Delta G_T = 149375 - 105,75 T. \quad (1.37)$$

Взаємодії магнетиту з сірчистим залізом у присутності кремнезему протікають при значно нижчих температурах, ніж без кремнезему. При плавці цинквмістної шихти можуть відбуватися взаємодії магнетиту з сульфідом цинку за реакціями:



Зміна ізобарного потенціалу цій реакції може бути визначене по рівнянню:

$$\Delta G_T = 186125 - 108,205T. \quad (1.39)$$

У присутності кремнезему

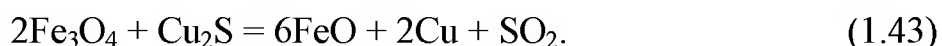


рівновага реакції зрушується управо і зміну ізобарного потенціалу рекомендується підраховувати по рівняннях:

$$\Delta G_T = 77225 - 50,55T - \text{ для температур нижче } 1205^\circ\text{C}, \quad (1.41)$$

$$\Delta G_T = 156875 - 105,55T - \text{ для температур вище } 1205^\circ\text{C}. \quad (1.42)$$

Аналогічно сірчистому залізу і сірчистому цинку відновником магнетиту в деякій мірі може бути і напівсірчиста мідь:



Проте в умовах температур відбивної плавки рівноважний тиск сірчистого ангідриду для цієї реакції має незначну величину. За даними Р. Раддла, зміна ізобарного потенціалу цій реакції може бути визначена по рівнянню

$$\Delta G_T = 135200 - 74,87T. \quad (1.44)$$

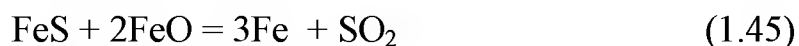
Зміни ізобарного потенціалу для реакцій різних сульфідів з магнетитом при добавках кремнезему і без нього поміщені в табл. 1 .17.

Таблиця 1.17 – Зміна ізобарного потенціалу реакцій взаємодії магнетиту з сульфідами

| Температура, °С | ΔG_T , Дж/моль | | | | | |
|-----------------|------------------------|-------------------|--------|--------------------------|-------------------|---------|
| | Без кремнезему | | | У присутності кремнезему | | |
| | FeS | Cu ₂ S | ZnS | FeS | Cu ₂ S | ZnS |
| 1000 | 81265 | 185809 | 203805 | 10998 | 78885 | 53946 |
| 1100 | 136719 | 155905 | 158512 | -5656 | 64806 | 32765 |
| 1200 | 91174 | 126001 | 113259 | -37339 | 50728 | 11585 |
| 1300 | +45629 | 96223 | 68033 | -71104 | -28697 | -38275 |
| 1400 | 83,8 | 66319 | 22755 | -115034 | -62049 | -82480 |
| 1500 | -37081 | 36415 | -24491 | -159722 | -95402 | -127459 |

З даних табл. 1.17 витікає, що найбільш вірогідними процесами відновлення магнетиту в умовах відбивної плавки є процеси відновлення його сірчистим залізом у присутності кремнезему.

Подальше відновлення оксиду заліза до металевого заліза за рівнянням

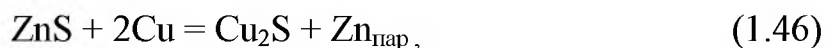


в умовах відбивної плавки практично неможливо тому, що присутній кремнезем зв'язує оксид заліза.

Окрім основних реакцій взаємодії сульфідів з оксидами заліза, в процесі плавки проходить ряд реакцій взаємодій сульфідів і оксидів інших металів, наприклад міді і цинку. Ці реакції в процесі відбивної плавки мають другорядне значення, але отримують розвиток при конвертуванні штейнів.

На відміну від заліза, мідь при відбивній плавці може відновлюватися за реакцією взаємодії діоксиду міді з її сульфідом. Рівноважний тиск сірчистого ангідриду для цієї реакції при температурах плавки досягає декількох МПа, і реакція безперешкодно йде у бік виділення металевій міді.

Металева мідь, що дає відносно стійкі сульфідні (в порівнянні з іншими кольоровими металами і залізом), може витіснити метали з їх сульфідів, наприклад, за реакцією



при цьому металевий цинк буде випаровуватися і йтиме разом з газами з печі у вигляді оксиду цинку, а металеве залізо буде окислю-

ватися вищими оксидами заліза і оксидами кольорових металів і переходити у вигляді оксиду в шлак. Таким чином, термодинамічний аналіз основних реакції відбивної плавки показує наявність всіх необхідних умов для ошлакування заліза, а при достатній кількості сірки – для повного сульфідуювання міді і перекладу її в штейн. Характерною особливістю цього процесу необхідно вважати хороше витягування міді в штейн - до 98,0...98,5 % від вмісту металу в початковій шихті, що досягається при плавці концентратів із вмістом 20...25 % Cu.

Розглянемо поведінку домішок кольорових і рідкісних металів в процесі відбивної плавки. У мідних концентратах можуть бути присутніми як домішки сульфідів цинку, свинцю, нікелю, миш'яку і сурми. Розподіл цинку між штейном і шлаком в процесі відбивної плавки, за даними УПІ визначається ступенем попереднього випалу концентрату. При плавці необпалених концентратів у штейн переходить до 70 % всього цинку концентрату. Залежно від ступеня випалу концентратів в шлаки можна перевести від 50 до 80 % всього цинку початкової шихти. Приблизно 8...10 % всього цинку при плавці випаровується і йде з печі разом з газами.

Розподіл свинцю в рідких продуктах плавки також залежить від форм, в яких він присутній в шихті. При плавці обпаленої шихти велика частина свинцю переходить у шлак, менша - у штейн, випаровування свинцю і перехід його в газу складає до 20 % загального вмісту в шихті. При плавці сирих необпалених концентратів свинець в основному переходить в штейн.

Поведінка нікелю і кобальту в процесі плавки аналогічна поведінці міді - ці метали у формі сульфідів при плавці переходять у штейн.

Миш'як і сурма в шихті присутні у вигляді сульфідів і оксидів, в окремих випадках - у вигляді арсенідів і антимонідів. Останні в мідних концентратах зазвичай зустрічаються в незначних кількостях і при плавці переходять в штейн. За відсутності в процесі відбивної плавки умов для відновлення оксидів заліза до металу, шпейзи при плавці не утворюється. При плавці обпаленої шихти у шлаки переходить біля половини миш'яку і сурми. До 20 % вісмуту від загального в початковій шихті випаровується.

У разі застосування попереднього випалу значна частина селену концентрату окислюється і віддаляється з газами у вигляді летючого діоксиду. Телур, в основному, залишається в огарку. При плавці необпаленої шихти селеніди і телуріди так само, як і сульфідиди переходять в штейн, менша частина цих елементів переходить в шлаки і газу. При плавці сульфідуються невеликі кількості марганцю, кальцію, лужних металів і алюмінію.

А.Т. Дробченко наводить наступні дані по розподілу кольорових і рідкісних металів в процесі відбивної плавки (табл. 1.18).

Таблиця 1.18 – Розподіл металів у продуктах відбивної плавки

| Продукти | Метали | | | | | |
|------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Zn | Pb | Cd | Se | Te | In |
| Штейн | 45,5 | 30,0 | 46,8 | 72,0 | 67,6 | 63,1 |
| Шлак | 49,0 | 59,6 | 33,4 | 10,6 | 14,8 | 16,3 |
| Пил і газу | 5,5 | 10,4 | 19,8 | 17,4 | 17,6 | 20,6 |
| Шихта | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

1.5.2 Практика відбивної плавки

1.5.2.1 Устаткування відбивної печі

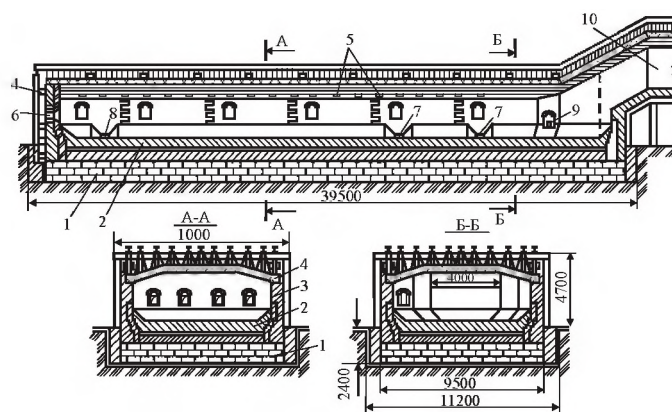
Відбивна піч для плавки мідних концентратів є плавильним агрегатом з горизонтальним робочим простором. Внутрішні розміри сучасних відбивних печей наступні: довжина 28...35 м, ширина 6...10 м, висота від склепіння до поду 4,0...4,5 м. Площа поду (лещаді) таких печей коливається від 180 до 350 м².

Конструктивно відбивна піч складається з фундаменту, стін, поду, склепіння, каркасу, пристроїв для завантаження шихти і випуску продуктів плавки, пальних пристроїв (рис. 1.29).

Фундамент – основу печі виготовляють з литого шлаку, бетону, цеглини або бутового каменя. На фундаменті розміщена наварна лещадь. Наварювання проводять оплавленням кварцового піску на декількох шарах будівельної і вогнетривкої цеглини. Лещадь може бути повністю викладена з динасової цеглини у вигляді зворотної арки. Загальна товщина лещаді 0,6...1,5 м.

Стіни печей викладають з хромомagneзитової, магнезитової або магнезито-хромітової цеглини. Товщина стін у верхній частині

печі складає 0,50...0,60 м, а у поду - 0,75...1,00 м. Для надання кладці достатньої механічної міцності її скріплюють металевим каркасом з ряду колон і тяг.



1 – фундамент; 2 – лещадь; 3 – стіна; 4 – склепіння; 5 – завантажувальні отвори; 6 – вікна для пальників (форсунок); 7 – шпури для випуску штейну; 8 – запасний шпур; 9 – шлакове вікно; 10 – газохід; 11 – металевий каркас

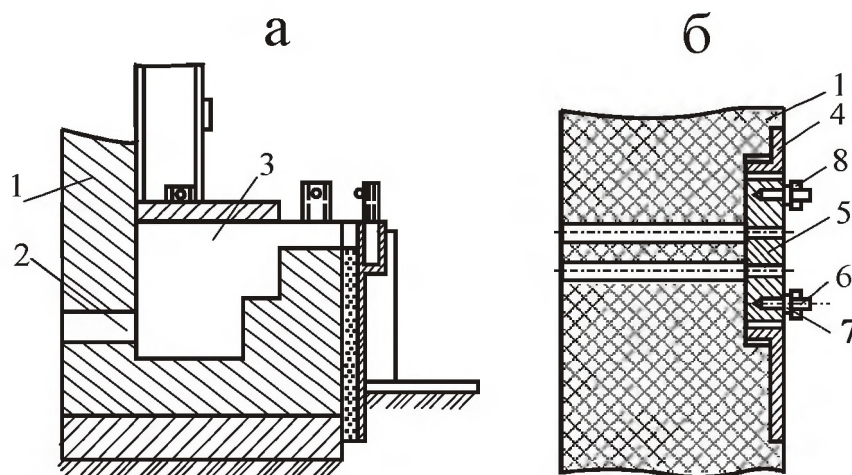
Рисунок 1.29 – Відбивна піч з підвісним склепінням

Термін служби стін відбивних печей залежить від способу завантаження шихти і її якості. При плавці сирової шихти уздовж бічних стін печі утворюються стійкі шихтові укуси, які захищають вогнетривку кладку від швидкого руйнування. Стійкість стін з вогнетривкої цеглини можна підвищити шляхом установки зовнішніх або заставних кесонів, що розміщуються зазвичай на рівні дзеркала розплавленої ванни.

Відповідальним елементом конструкції відбивних печей є склепіння, які за конструктивним виконанням бувають арочними, підвісними і розпірно-підвісними. Динасові арочні склепіння застосовують лише при ширині печі до 6 м. Арки склепіння набирають секціями завдовжки 3,7...7,5 м. Секції спираються на п'яткову цеглу, закріплені з обох боків печі в швелерних балках, які утримуються загальним каркасом. Розширення відбивних печей веде до підвищення їх продуктивності унаслідок збільшення відносної площі укусів. Проте при великій ширині печі міцність арочного склепіння мала і він може руйнуватися під дією власної маси. Для відбивних печей великої ширини застосовують тільки підвісні або розпірно - підвісні склепіння. Підвісне склепіння роблять плоским

або трапецієподібним. Для монтажу склепіння на несучих конструкціях каркасу печі встановлюють швелерні балки, до яких за допомогою тяги підвішують цегляні блоки. Підвісні склепіння дозволяють проводити їх гарячі ремонти без зупинки печі шляхом заміни блоків, що прогоріли.

Розпірно-підвісні склепіння, так само як і підвісні, збирають з окремих блоків, підвішених на арках дугоподібної форми. На більшості заводів завантаження шихти проводять через склепіння печі за допомогою завантажувальних пристроїв, розташованих уздовж бічних стін печі. Такий спосіб завантаження шихти супроводжується великим її винесенням і швидким роз'їданням склепіння печі, особливо поблизу завантажувальних отворів. Найбільша хімічна корозія склепіння при такому методі завантаження спостерігається при плавці обпаленої шихти. Раціональнішою визнана подача шихти безпосередньо на поверхню шлакового розплаву через бічні стіни печі. Продуктами відбивної плавки є штейн, шлак, пил і гази. Випуск і видалення їх здійснюються через спеціальні пристрої (рис. 1.30).



1 – кладка печі; 2 – випускний канал; 3 – ємність сифону; 4 – чавунна рама; 5 – чавунна шпурова плита; 6 – палець; 7 – накладка; 8 – клин

Рисунок 1.30 – Сифон (а) і шпур (б) для випуску штейну

Випуск штейну проводиться з дна ванни над подом печі через шпури періодичної дії або через сифонові пристрої, що працюють за принципом сполучених посудин. Штейновий сифон може працювати в безперервному режимі. Закривають шпур глиняною пробкою, а сифон - за допомогою глиняної греблі.

Для випуску шлаку використовують шлакові вікна, розміщені в кінці печі, частіше всього на обох бічних сторонах печі. Висота розташування порогу шлакового вікна визначає загальний рівень розплаву в печі, що становить зазвичай по висоті 0,8...1,2 м, зокрема - 0,4...0,6 м штейну. Відбивні печі є полум'яними. Топкові пристрої (4...8 штук) розміщують в спеціальних вікнах на передній стінці торця печі. Повітря для вдування, розпилювання і спалювання палива підігрівають до 200...400 °С.

1.5.2.2 Особливості відбивної плавки

Для створення в печі необхідної температури застосовують три види палива: пилоподібне вугілля, рідке паливо (мазут, нафта) і природний газ. Паливо поступає в піч через топкові пристрої: пальники або форсунки. Щоб забезпечити швидке і енергійне згорання палива при температурі, близькій до теоретично можливої, його перед надходженням в піч змішують у форсунках з повітрям. При цьому виходить коротке полум'я і гази поступають в плавильну зону печі з максимальною кількістю тепла. Це первинне повітря подають у форсунки під таким тиском, щоб розпорошити рідке паливо або перевести вугільний пил в зважений стан.

Найбільш поширеним на даний час паливом для відбивних печей є природний газ. Він найбільш дешевий, легко транспортується і не вимагає попередньої підготовки. До недоліків газоподібного палива слід віднести лише утворення при його горінні полум'я, що не світиться, з малою випромінюючою здатністю. Для підсвічування полум'я при спалюванні природного газу в пальниках одночасно розпилюють мазут.

Спалювання палива у відбивних печах потрібно вести при коефіцієнті надлишку повітря α не більше 1,05. Отже, у відбивних печах буде слабка окислювальна, майже нейтральна атмосфера.

На більшості сучасних відбивних печей регулювання температури у фокусі горіння і в кінці печі проводиться автоматично, а для спалювання палива використовують дуття, збагачене киснем до 28...30 %. Робоча температура у відбивній печі на відстані 3...10 м від передньої стінки досягає 1550...1600 °С. Це зона найбільш високих температур, і вона, по суті, є плавильною зоною; тут прово-

дять завантаження шихти, що переробляється. У міру віддалення від зони плавлення температура знижується і в кінці печі не перевищує 1250...1300 °С. Фактично друга половина печі працює як відстійник.

Необхідність мати високу температуру у хвості відбивної печі викликана тим, що в цій частині печі випускають відвальний шлак, що має температуру плавлення близько 1150...1200 °С.

Тепловий коефіцієнт корисної дії печі з-за високої температури газів, що відходять, дуже низький і не перевищує 30 %. З цими газами втрачається близько 50...55 % тепла, що отримано при спалюванні палива. Для підвищення ефективності теплової роботи відбивних печей за ними встановлюють котли-утилізатори, внаслідок чого сумарне використання тепла підвищується до 60...70 %.

Витрата палива при плавці змінюється в широких межах - від 8,8 до 25 % від маси твердої шихти в умовних одиницях. Мінімальна витрата палива має місце при плавці гарячої обпаленої і легкоплавкої шихти на підігрітому повітрі. При плавці сирих необпалених матеріалів і за відсутності підігріву повітря витрата палива складає 15...25 %. Десульфурізація при плавці залежно від мінералогічного складу шихти змінюється в межах від 15 до 50 %. Більша десульфурізація виходить при плавці необпалених сульфідних матеріалів з великим вмістом вищих сульфідів - піриту і халькопіриту. В більшості випадків десульфурізація складає 20...30 %.

Гази, що відходять з відбивних печей, містять 0,5...1,5 % SO₂. Використовувати такі слабкі гази в сірчанокиислому виробництві не можна, і їх викидають в атмосферу, завдаючи величезної шкоди навколишньому середовищу. Для сучасних умов обов'язковим є знешкодження газів з попутним витяганням з них сірки. Труднощі реалізації цього в умовах відбивної плавки роблять необхідною заміну її більш вдосконалими видами плавки.

Основними продуктами відбивної плавки є штейн і відвальний шлак. Вихід штейну і вміст в нім міді повністю визначаються складом початкової шихти. Вміст міді в штейнах відбивної плавки коливається в дуже широких межах від 17 до 60 % і більш. Окрім міді, вони можуть містити інші важкі кольорові метали: цинк, нікель, свинець, благородні і рідкісні метали. Регулювати склад штейнів в

умовах відбивної плавки з-за нейтральності атмосфери не можна, і отримання збагачених штейнів при плавці бідних по міді концентратів можливо тільки після їх попереднього випалу.

Відбивні печі, відрізняючись достатньо високою універсальністю, можуть працювати на шлаках практично будь-якого складу. Вміст шлакотворних компонентів в промислових шлаках цього виду плавки може змінюватися в широких межах, %: 30...46 SiO_2 ; 32...46 FeO ; до 15 CaO ; до 12 Al_2O_3 . Вихід шлаку по масі приблизно перевищує вихід штейну у 1,1...1,5 раз. Від кількості шлаку залежать втрати з ним міді, а також витрата палива і флюсів.

Нижче для порівняння приведені основні техніко-економічні показники відбивної плавки (табл. 1.19).

У вартості переділу відбивної плавки основною витратною статтею є вартість палива, на долю якого доводиться до 50 % і більше, від суми всіх видатків за переділом. До 50 % теплотворної здатності палива, що витрачається, прямує в котли-утилізатори відбивних печей для виробництва пари.

Таблиця 1.19 – Порівняльні техніко-економічні показники відбивної плавки

| Показник | Сира шихта | Обпалена шихта |
|---|------------|----------------|
| Питома продуктивність печей, т/м ² на добу | 3...5 | 5...8 |
| Витрата умовного палива, % від твердої шихти | 18...22 | 14...16 |
| Витягування міді в штейн, % | 95...98 | 93...94 |

Метод плавки концентратів у відбивних печах дозволяє отримувати хороше витягування міді і благородних металів і не вимагає окусковання дрібних матеріалів перед плавкою.

Відбивна плавка, не дивлячись на широке розповсюдження в мідній промисловості всього світу, є далеко не кращім процесом. Основними недоліками її є:

- найнижча зі всіх плавильних процесів питома продуктивність;
- висока витрата вуглецевого палива для плавки сульфідних матеріалів, які самі є паливом;
- низький тепловий коефіцієнт корисної дії;
- неможливість регулювання складу отримуваних штейнів;
- труднощі використання бідних сірковмісних газів, що приводить до

забруднення навколишнього середовища;

- низький ступінь комплексності використання сировини;
- висока витрата дорогих вогнетривів.

1.5.3 Плавка у електричних печах

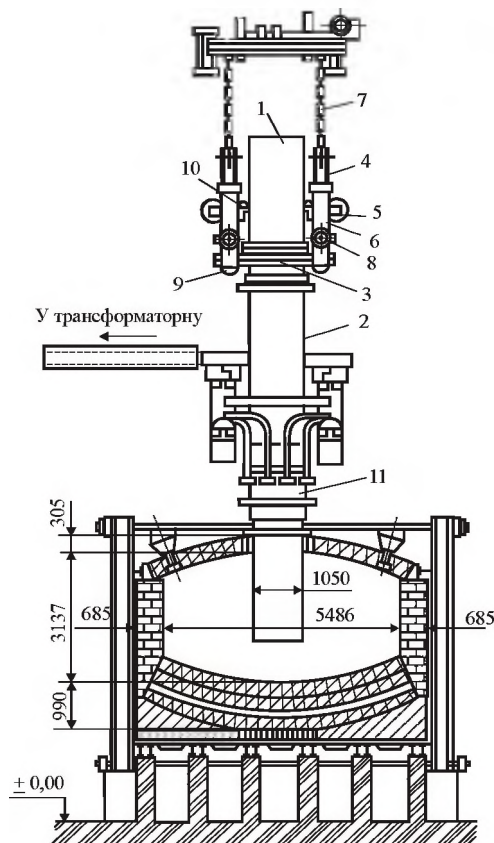
Близьким аналогом відбивної плавки сульфідних матеріалів є плавка в електричних (руднотермічних) печах.

Хімізм електричної і відбивної плавки повністю схожий. Основною принциповою відмінністю електричної плавки є метод нагріву – при електроплавленні в руднотермічних печах (РТП) шихта плавиться за рахунок тепла, що виділяється при пропусканні електричного струму через шлаковий розплав [ВиУ].

1.5.3.1 Конструкція руднотермічної печі

Для плавки мідної сировини використовуються шестиелектродні печі. Подовжній розріз і опис пристрою такої печі наведено у розділі 4 при розгляді металургії нікелю, де вони ширше застосовуються. Електропіч заводу «Роншер» (Швеція) має внутрішні розміри 6×23,5 м і висоту 3,2 м. Піч обладнана шістьма розташованими у ряд самоспікаючимися електродами діаметром 1,2 м і шістьма трансформаторами потужністю по 2 тис. кВА. Кожен електрод обладнано лебідкою для його підняття і опускання. Поперечний розріз РТП наведено на рис. 1.31.

Самоспікаючийся електрод у міру його згорання нарощують таким чином. Електродну масу розплавляють в тиглі, що обігрівается гарячим повітрям. Потім тигель переноситься краном до печі і його вміст, масою біля 1т, виливається в будь-який з електродних кожухів. Подальшого набивання або трамбівки електродів не вимагається. Піч ізольована від будівлі і спирається на бетонні колони. Футеровка поду - шамотна (три ряди цеглини, кожен - 65 мм). На шамот нанесено 22 мм шару магнезитового порошку на рідкому склі, на цьому шарі викладено два ряди магнезитової цеглини завтовшки по 250 мм кожен. Стінки печі із зовнішнього боку викладені чавунними плитами, з внутрішнього — шамотом завтовшки 125 мм. На шамот покладено два ряди магнезитової цеглини, вище - футеровка шамотом.



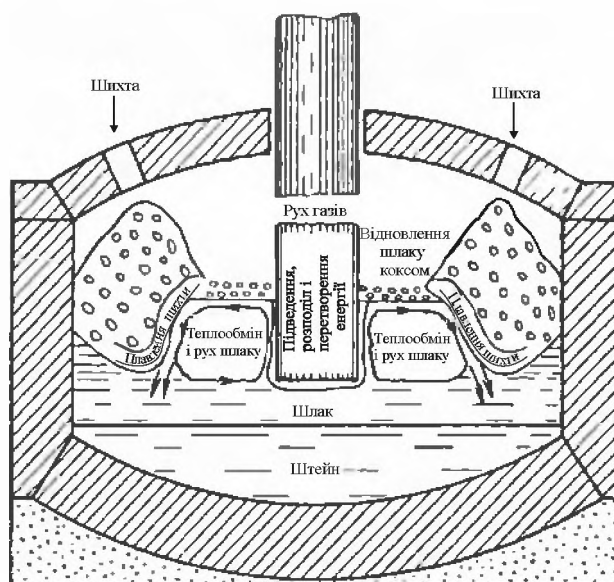
1 – електрод; 2 – сталевий циліндр; 3 – рама; 4 – стійка; 5 – блок; 6 – рулон сталевий гальмовий стрічки; 7 – механізм підйому-спуску електроду; 8 – зажимний пристрій; 9, 10 – гальмовні колодки; 11 – контактна щока

Рисунок 1.31 – Поперечний розріз електропечі

У склепінні є шість отворів для завантажувальних труб, шість - для відведення газів і шість - для електродів, а також отвір для заливки рідкого конвертерного шлаку; відвідні патрубки газу сполучені в один грушовидний газохід. Гази з печі, в кількості близько 35000 м³/год., прямують в електрофільтр для очищення. Пил, що осідає в газоході, безперервно подається в піч скребковими транспортерами. Чавунні завантажувальні труби розташовані в склепінні з таким розрахунком, щоб шихта могла покрити всю поверхню ванни, окрім тієї її частини, де відбувається випуск шлаку, оскільки ця частина ванни служить зоною відстоювання. У одній із сторін торців РТП є три отвори для випуску шлаку, розташовані на відмітках 1,00...1,25 м від рівня поду. Шлак випускають безперервно, він тече по укритих і добре вентиляованих жолобах до грануляційної установки. У іншій стороні торця печі розташовано три випускні отвори для штейну. Найнижче з них служить для видувки печі, два інших використовуються по черзі через один - два тижні.

1.5.3.2 Електроплавлення шихти

З точки зору теплової роботи руднотермічна електропіч є тепловою ванною, що складається з двох розплавлених шарів шлаку й штейну і занурених частково в шлаковий розплав шихтових куп (укосів) твердої шихти (рис. 1.32). Плавлення шихти в печі відбувається за рахунок електроенергії, що перетворюється в теплоту.



1 – шихта; 2 – кокс; 3 – електрод; 4 – зона плавлення шихти; 5 – теплообмін і масообмін в шлаковому розплаві; 6 – шлак; 7 – штейн

Рисунок 1.32 – Схема плавки в руднотермічній печі

Руднотермічна піч працює на трифазному змінному струмі. Електричний струм напругою до 750...800 В і силою до 30 кА підводиться до печі за допомогою трьох або шести вугільних (графітових) електродів, що занурені в шар шлаку. Перетворення електричної енергії в теплоту в руднотермічній печі відбувається частково в газовій фазі (через електричні мікродуги) і частково в рідкій (через опір розплаву). Тілом електричного опору в печі служить шлаковий розплав, а електрична дуга виникає в газовому прошарку на межі розділу шлак - електрод.

Напруга між електродами залежить від сили струму та опору шару шлакового розплаву і мікродуг:

$$U = I \cdot [(R_1 + R_2)_{\text{шл}} + R_{\text{мд}}], \quad (1.47)$$

де U – вторинна напруга на трансформаторі, В; I – фазова сила струму, А; $R_{\text{шл}}$ – опір шару шлаку, Ом; $R_{\text{мд}}$ – опір мікродуг, Ом.

Найбільш економічна робота руднотермічної печі при максимальній напрузі на трансформаторі і мінімальному значенні робочого струму. Регулювати це співвідношення на практиці можна тільки зміною опору електричного ланцюга. Опір шлаку залежить від його температури, складу шлаку і товщини шару шлакового розплаву. Замикання силових ліній в шлаку може відбуватися по двох напрямках: по-перше, через шар шлаку від електроду до електроду (R_1), тобто по схемі «трикутник», і по-друге, від електроду через шлак до шару штейну (R_2), тобто по схемі «зірка».

Опір R_1 при незмінній конструктивній відстані між електродами і інших постійних умовах (склад шлаку, його температура і т. д.) можна збільшити завантаженням неелектропровідної шихти в міжелектродний простір. Опір R_2 визначається товщиною шлаку в піделектродному просторі, а при постійній його величині — глибиною занурення електродів. Мінімальне можливе заглиблення електродів в шлаковий розплав (250...300 мм) запобігає дуговому розряду на штейн, який володіє дуже високою електропровідністю.

Робота руднотермічної печі фактично характеризується одночасним замиканням силових електричних ліній на «трикутник» і на «зірку». Розподіл електричного струму по цих схемах визначається регулюванням робочого режиму печі.

Частка електричної енергії, що виділяється на рівні занурення електродів в шлакову ванну, визначає температуру шлаку і штейну.

Зазвичай в промислових печах відстань між електродами приймають рівною чотирьом діаметрам електроду. Управління розподілом енергії значно полегшується при роботі з глибокою ванною шлаку. На сучасних печах загальна глибина ванни досягає 2,3...2,7 м, зокрема шлаку 1,5...1,9 м.

Найбільша концентрація силових ліній, тобто найбільша щільність струму, спостерігається в безпосередній близькості до електродів. Звідси витікає, що й найбільша кількість енергії виділяється поблизу електроду. Оскільки графіт електроду не змочується шлаком, у місці контакту електроду з шлаком виникають мікродуги, і додаткова кількість енергії виділяється за рахунок дугового розряду. Завдяки цьому частка енергії, що виділяється поблизу електроду, зростає. Це у свою чергу приводить до того, що температу-

ра шлаку в зоні кожного електроду значно вища, ніж середня температура ванни печі. Вища температура і газонасиченість шлаку біля електродного простору приводять до того, що його щільність стає істотно менше, ніж щільність основної маси шлаку. Це обумовлює виникнення циркуляції шлаку у ванні. Гарячий шлак поблизу електроду піднімається вгору, охолоджуючись, він опускається вниз у міжелектродний простір. Швидкість циркуляції шлаку поблизу електроду досягає 2 м на хвилину. Циркуляція шлаку робить визначальний вплив на процеси масообміну, теплообміну і процеси, що пов'язані з плавленням шихти. Найбільш швидке розчинення укосів відбувається в зоні інтенсивної циркуляції ванни.

Таким чином, конвекційний рух шлакового розплаву є найважливішим робочим процесом в електропечах. Активне плавлення шихти в них відбувається у шарі ванни. Газовий простір печі не робить великого впливу на нагрів і плавлення шихти. Технологічні гази при недостатній герметизації печей змішуються в просторі з холодним повітрям, яке надходить через нещільності склепіння. Унаслідок низької температури під склепінням і малої теплопровідності шихти, її верхні шари прогріваються слабо (рис. 1.33).

Втрати теплоти при електроплавленні менше, ніж при відбивній плавці, головним чином за рахунок відсутності топкових газів. Тепловий коефіцієнт корисної дії електроплавлення складає 70 %. Проте, якщо електроенергія поступає від теплових станцій, то необхідно враховувати і коефіцієнт корисної дії електростанцій. В цьому випадку переваги електроплавлення вже не будуть такі різкі.

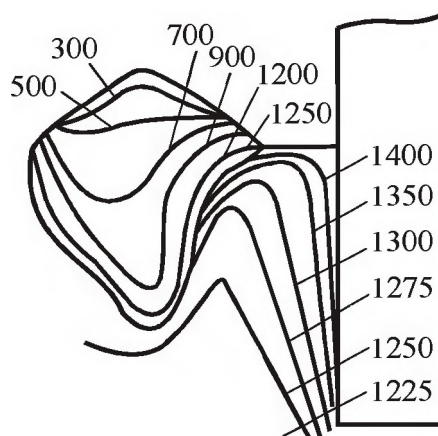
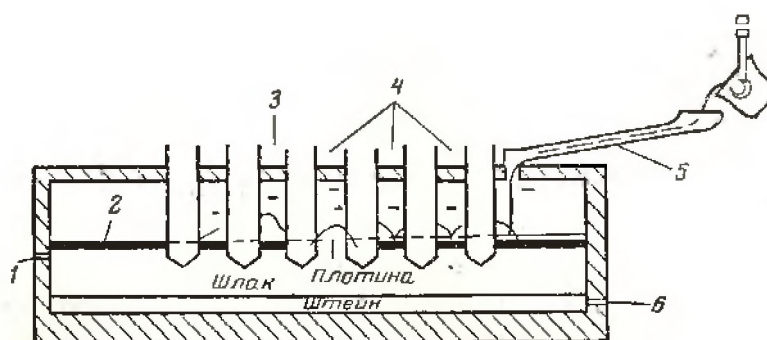


Рисунок 1.33 – Ізотерми і розподіл температури біля електроду

Завантаження печі ведуть так, щоб багатий міддю матеріал завантажувався якомога ближче до штейнової льотки, а бідний - з протилежного боку печі (рис. 1.34).



1 – верхнє вікно для випуску шлаку; 2 – шлакова кірка; 3 – огарок (1% Cu, 13% S); 4 – багаті продукти (20 % Cu), 5 – рідкий конвертерний шлак, 6 – льотка для випуску штейну.

Рисунок 1.34 – Схема завантаження електропечі

Завдяки цьому шлак від багаті шихти до випуску з печі проходить по всій її довжині і через зону завантаження бідних матеріалів. У міру просування шлаку відбувається коагуляція і осадження зваженого в ній штейну. Цьому сприяє також перемішування конвекційними струмами, що виникають в шлаку навколо електродів.

Робота всіх мідеплавильних заводів показує, що середній вміст SO₂ в газах електропечей не вище 2 %. Такий низький вміст SO₂ пояснюється тим, що конструктивно електропечі не більш герметичні, ніж відбивні, і газ розріджується повітрям.

Практика показала також низьку десульфурізацію в електропечах (10...12 %), проти приблизно 25 % у відбивних печах. Тому на всіх заводах перед плавкою в електропечі потрібне випалення концентратів.

В порівнянні з відбивною руднотермічна плавка має декілька вищу питому продуктивність (до 10...12 т/м² на добу), менші втрати тепла з газами, що відходять, унаслідок невеликого об'єму газів (немає топкових газів), що відходять, і їх низької температури (500...600 °С), вищий тепловий коефіцієнт корисної дії (до 70 %), можливість переробляти тугоплавку шихту унаслідок більшого перегріву розплавів, менші втрати міді з шлаками.

Витрата електроенергії при руднотермічної плавці мідних

концентратів залежно від їх складу і вологості коливається від 400 до 500 кВт·год./т шихти. У перекладі на умовне паливо витрата енергії на 1т мідної шихти складає 200...250 кг. Відбивні печі витрачають умовного палива в 2 рази менше.

Як впливає зі сказаного, електроплавлення за деяких специфічних умов має перевагу перед відбивною плавкою. Проте вона не отримала широкого застосування, оскільки при сучасних технічних знаннях і економії районів мідеплавильних заводів відбивна плавка більш універсальна, ніж електрична. Проте в цілому руднотермічна плавка також не задовольняє більшості сучасних вимог і в першу чергу необхідності виключити сторонні джерела теплової енергії для переробки сульфідної сировини.

1.6 Плавка на штейн у шахтних печах

1.6.1 Різновиди плавки

Шахтна плавка мідних руд є найбільш старим способом плавки на штейн, що існував ще в минулі сторіччя і зберіг своє практичне значення до теперішнього часу. Суть шахтної плавки полягає в тому, що промисловий процес ведуть у печі з витягнутим вгору робочим простором круглого, еліптичного або прямокутного поперечного перетину. В безперервному режимі оброблюваний матеріал завантажується зверху, а рідкі продукти видаються знизу. Дуття для згорання палива подається знизу, а газоподібні продукти згорання рухаються догори. Піч призначена для плавки кускових матеріалів. Тепло, необхідне для протікання процесу плавки, отримують шляхом спалювання палива безпосередньо в шахті печі. Для шахтної печі характерні помірні швидкості газоподібних продуктів горіння, при яких основна маса шихти не захоплюється висхідним потоком газів і, на відміну від печі КС, зберігає аеродинамічну стабільність. На відміну від плавки у відбивній печі, де тверда шихта залишається нерухомою до розплавлення, у шахтній печі матеріал поступово переміщається зверху вниз по шахті. Нагрівання шихти відбувається за рахунок гарячих газів, які, піднімаються вгору. Протитечійний характер руху шихти і газів сприяє тому, що використання тепла в шахтній печі значно вище і досягає 80 %.

Залежно від характеру хімічних реакцій, що відбуваються в шахтній печі при переробці мідних руд і концентратів, можливі чотири різновиди шахтної плавки:

- відновна;
- піритова (окислювальна);
- напівпіритова;
- мідно-сірчана або вдосконалена піритова.

Відновною називається така плавка, коли в печі протікають переважно реакції відновлення оксидів металів вуглецем або оксидом вуглецю. Така плавка призначена для переробки окислених мідних руд і металевого брухту. Вона використовується до теперішнього часу як основний метод отримання міді з вторинної сировини. При відновній плавці все необхідне для процесу тепло надходить за рахунок спалювання коксу, витрата якого складає не менше 15 % від маси твердої шихти. Інші різновиди призначені для переробки сульфідної сировини. Піритовою називається плавка сульфідних мідних руд, коли в печі протікають головним чином реакції окислення і необхідне для процесу тепло виходить від окислення піриту. В протилежність відновній, піритова плавка теоретично повністю може протікати за рахунок тепла від окислення самої сульфідної шихти, що має теплотворну здатність 5000...6000 кДж/кг. Унаслідок дуже напруженого теплового балансу на практиці в піч вводили до 2 % коксу. Піритова плавка придатна для переробки тільки високосірчистих руд, що містять не менше 75% мідистого піриту (близько 42 % сірки). Зараз в чистому вигляді плавка втратила своє практичне значення.

Напівпіритова плавка займає проміжне місце між відновною і піритовою плавками. У тих випадках, коли сульфідів в початковій шихті не вистачає для автогенного ведення шахтної плавки, недолік тепла компенсують спалюванням вуглецевого палива. Такий вид шахтної плавки, при якій тепло надходить як від горіння сульфідів, так і від спалювання вуглецю, отримав назву напівпіритової. Витрата коксу при цьому виді шахтної плавки змінюється від 5 до 12 %. Мідно-сірчана плавка в класичному варіанті по своїй істоті є піритовою плавкою високосірчистих руд в комбінації з вдосконалим методом обробки пічних газів з метою отримання сірки в еле-

ментному стані. Для цього сульфідну руду зі збільшеною кількістю коксу (до 12 %) плавлять в печі спеціальної конструкції. У сучасній металургії міді зберегли своє практичне значення при переробці рудної сировини два останні методи.

1.6.2 Особливості відновної плавки

Відновна плавка застосовується для плавки окислених або обпалених «намертво» сульфідних мідних руд, а також для плавки багатих міддю шлаків рафінувальних печей. При відновній плавці кокс служить не тільки джерелом тепла, але і хімічним реагентом - відновником. Витрата коксу при відновній плавці становить близько 15 % від маси шихти. Повітря, що подається у піч, витрачається переважно на горіння коксу. Останній згорає переважно в області фурм і лише невелика його частина згорає вище. Гарячі гази, що піднімаються назустріч шихті, містять оксид вуглецю, віддають своє тепло шихті, нагріваючи її, перш ніж вона підійде до зони плавлення. Деяка частина оксиду вуглецю згорає у вуглекислоту, більша частина витрачається на відновлення оксидів. У газах відновної плавки, що відходять, завжди присутній оксид вуглецю.

Оксиди міді обпаленої руди відновлюються до металевого стану оксидом вуглецю, що утворюється при горінні коксу, і частково твердим вуглецем:

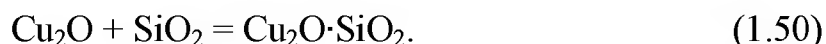


Відновна атмосфера і висока температура в шахтній печі сприяють відновленню також і частини оксидів заліза. Відновлення цих оксидів відбувається тим більше, чим вище температура в печі і чим вище вміст оксиду вуглецю в газах (чим вище відношення $\text{CO}:\text{CO}_2$). Металеве залізо розчиняється в міді і забруднює її, тому чорнова мідь, отримана відновною плавкою, містить більше домішок, чим мідь, отримана з штейну в конверторі.

Одночасно з оксидами міді відновлюються і оксиди інших металів, наприклад заліза, нікелю, сурми, цинку і ін. Оксиди, що не відновилися, переходять в шлак. Цинк, що відновлюється в печі,

випаровується разом з газами, що відходять, і окислюється у верхній частині печі. Оксид цинку, знаходячись в газах в твердому стані у вигляді пилу, виділяється в пиловловлюючих установках. Розплавлена металева мідь при русі вниз розчиняє в значній кількості інші метали.

Шлаки відновної плавки окислених руд досить багаті міддю, вміст якої досягає нерідко 2 %. Частина окисленої міді при плавці з кремнеземом може переходити у шлак, утворюючи силікат міді:



Силікат міді, залежно від вмісту Cu_2O , плавиться при 1050...1200 °С. Крім того, деяка частина міді у формі дрібних корольків, механічно заплутується в шлаку. Перед переплавленням відновною плавкою багатих мідних шлаків і сорів, дрібні відходи, що містять близько 15% Cu , піддаються попередній агломерації і разом з багатими міддю шлаками рафінувальної печі і конвертору завантажуються в шахтну піч з флюсами (вапняк, залізні відходи) і коксом. Витрата коксу складає близько 16 %.

При неповному випаленні сірки з шихти металева мідь, що утворюється, може реагувати з сірчистим залізом:



Також по реакції (1.13) реагують з сірчистим залізом оксиди міді. Відновлення міді і реакції утворення сульфідів міді закінчуються раніше, ніж шихта розплавиться. В результаті цього при плавці утворюється штейн з сірчистих міді, заліза та інших металів.

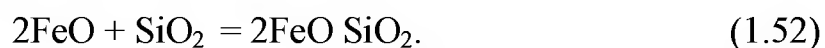
Шлак випускається з печі безперервно у відстійник і потім йде на грануляцію. Чорнова мідь випускається періодично в ківш і передається в конверторне відділення для продування на конверторну мідь. Головними недоліками відновної плавки є: велика витрата коксу, великі втрати міді зі шлаком, високий вміст домішок у чорній міді. Відновна плавка в шахтних печах для обпалених сульфідних руд в даний час застосовується рідко, оскільки сульфідні руди з успіхом можуть плавитися на штейн без попереднього випалу способом піритової або напівпіритової плавки.

1.6.3 Особливості піритової плавки

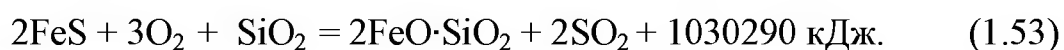
При переробці методом відновної плавки сульфідних руд доводиться, як відмічено у 1.6.1, попередньо обпалювати руду в окремих печах. При піритовій плавці процеси випалу і плавки здійснюються в одній і тій же печі.

Руда разом з флюсами, необхідними для того, що ошлакувати залізо, плавиться в шахтній печі в сильно окислювальній атмосфері. При окисленні піриту і шлакуванні діоксиду заліза виділяється достатня кількість тепла, необхідного для процесу. Теоретичні розрахунки показують, що плавка може вестися без стороннього палива, якщо в руді міститься не менше 32 % S. Таким чином, при піритовій плавці паливом є сульфіди, що містяться у руді, і чим вище вміст піриту, тим більше придатна руда для піритової плавки. Введення невеликої кількості коксу, яка на практиці завжди має місце, пояснюється тим, що у верхніх горизонтах печі тепла недостатньо, тому потрібно ввести невелику кількість коксу. При чистій піритовій плавці витрата коксу складає не більше 1,5...2,0 % від маси шихти. Піритова плавка вимагає дуже чистих кускових колчеданових руд з високим вмістом піриту, оскільки кількість тепла, що розвивається, від окислення тим більше, чим вище вміст піриту.

Після завантаження у піч шихта нагрівається, і при 300 °C пірит починає розкладатися до FeS з виділенням сірки за реакцією (1.10). Нижче по шахті печі FeS розплавляється і окислюється з утворенням оксиду заліза і сірчистого газу, виділяючи значну кількість тепла за реакцією (1.12). Оксид заліза, з'єднуючись з кремнеземом, утворює моносилікат діоксиду заліза, який є основою шлаку:



Реакції (1.12) і (1.52) є головними реакціями піритової плавки і можуть бути виражені одним рівнянням:



Окислення сірчистого заліза і шлакоутворення за реакцією (1.53) є основними джерелами тепла при піритовій плавці.

Відомо, що для отримання однієї і тієї ж кількості тепла необхідно спалити піриту в п'ять разів більше, ніж коксу. Якщо при відновній плавці витрачається біля 15 % коксу, то при піритовій плавці потрібно витратити 75 % піриту. Це указує, що піритова плавка можлива тільки при високому вмісті піриту в шихті (не нижче 65...75 %), що відповідає вмісту сірки в руді в межах 32...37 %. При нижчому вмісті сірки в шихті застосування чистої піритової плавки виключається. Відмітною особливістю класичної піритової плавки є строге співвідношення між сірчистим залізом, кремнеземом і киснем – не допускаються ніяких відхилень від стехіометрії реагентів реакції (1.53). При недоліку повітря окислюватиметься менша кількість сірчистого заліза, а кількості діоксиду заліза буде недостатньо для того, щоб ошлакувати кремнезем. Надлишок кремнезему в умовах піритової плавки не розчиняється в шлаку і виділяється у вигляді кварцових настилів в печі. Надлишок сірчистого заліза переходить в штейн, збільшуючи його кількість і знижуючи вміст в нім міді.

Теоретично при піритовій плавці весь кисень дуття винен обов'язково повністю витрачатися в області фурм, і до фурм не повинен доходити кокс. Інакше піритовий ефект пропадає і піч замерзає з утворенням «козла». Рідкі продукти піритової плавки оптимального складу стікають у внутрішній горн печі і далі – в зовнішній відстійник, а гази, що складаються майже повністю з сірчистого ангідриду і азоту, спрямовуються вгору. Ступінь вигорання сірки при піритовій плавці досить висока і складає 85...96 % від загальної її кількості в шихті. Для успішного протікання процесів піритової плавки необхідне дотримання наступних умов:

- руда повинна бути в шматках і представляти чистий колчедан;
- як флюси повинен застосовуватися тільки чистий кварц;
- кількість дуття повинна строго відповідати складу шихти.

Піритова плавка є надзвичайно чутливим процесом. Незначна зміна у складі шихти або режимі дуття вабить розлад ходу печі і утворення настилів. Для піритової плавки абсолютно непридатні руди з високим вмістом дрібниці або такі колчедани, які при нагріванні розтріскуються. Шлаки піритової плавки мають збільшену щільність, вміст міді в них вищий, ніж в шлаках напівпіритової

плавки. Велика частка родовищ сульфідних руд не містить пірит у кількості, якої достатньо для забезпечення необхідного теплового балансу в процесі піритної плавки, що не сприяє її використанню.

1.6.4 Напівпіритова плавка

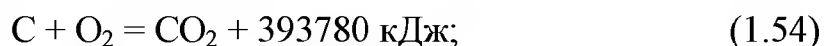
На даний час напівпіритова плавка має найбільше розповсюдження зі всіх видів шахтної плавки. За характером хімічних реакцій, що відбуваються при напівпіритовій плавці, шахтну піч умовно можна розділити на три зони:

- верхню – дисоціації;
- середню – окислення;
- нижню – плавлення.

У верхній частині печі під впливом гарячих газів, що підіймаються з нижчих зон, шихта нагрівається і перш за все видаляє вологу. Потім, опускаючись нижче, шихта ще більш нагрівається, пірит і халькопирит під впливом вищої температури диссоціюють, як і при піритовій плавці. Розпад сульфідів йде по тих же реакціях, які приведені вище при описі випалу і піритової плавки. У середній зоні відбувається окислення сульфідів міді і заліза киснем повітря, тут протікають реакції (1.11), (1.12).

Коли шихта опускається в зону вищих температур, сульфіди, що залишилися неокисленими, плавляться, розчиняються один в одному і утворюють штейн, в якому розчиняються і благородні метали. Оксиди металів (FeO, CaO та ін.), знаходячись в тісному контакті з кремнеземом, утворюють силікати, які розм'якшуються, розчиняються один в одному і утворюють шлак.

У міру подальшого опускання шихти до зони плавлення горіння коксу стає інтенсивнішим. Підійшовши ближче до фурм, він остаточно згорає. У області фурм розвивається найвища температура (1400...1500 °C), яка обумовлює повне розплавлення шлаку. Зона високих температур називається фокусом печі. Рідкий шлак разом зі штейном стікає в нижню частину шахтної печі і безперервно витікає з неї по жолобу через спеціальний отвір в кесоні торцевої стінки печі. Основні процеси, що визначають хід і характер напівпіритової плавки, і розвиваються у фокусі печі, можуть бути виражені реакцією (1.53) і реакцією



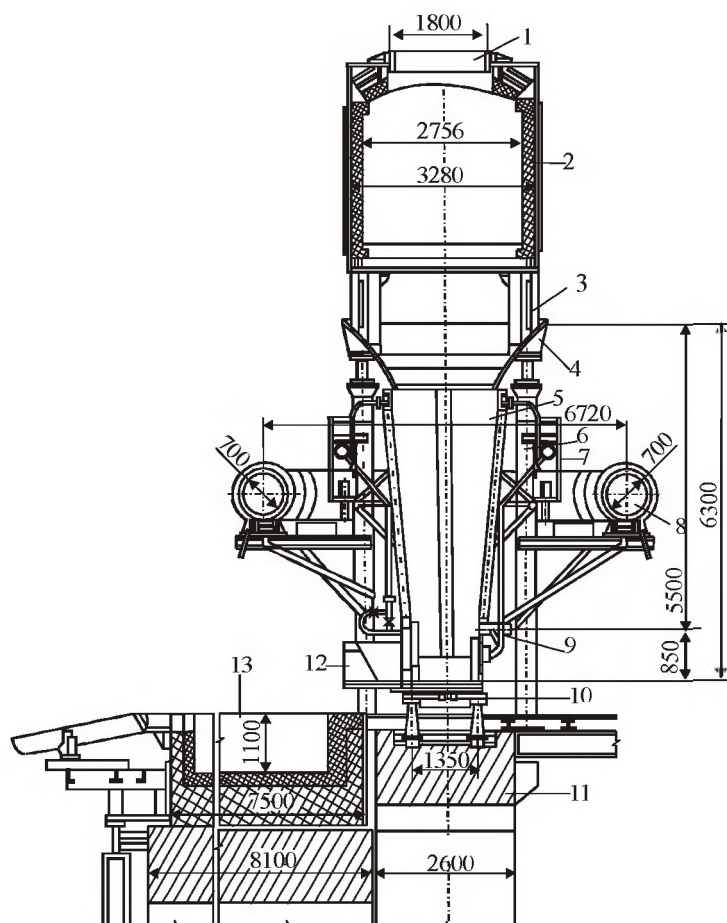
Для успішного і швидкого завершення цих реакцій плавку потрібно вести форсованого з великим надлишком дуття – до 100% від теоретично необхідного. Інтенсифікації процесу напівпіритової плавки сприяють збагачення дуття киснем і його підігрів.

При великому надлишку повітря кисень дуття не встигає витратитися у фокусі печі і у великій кількості виноситься у верхні шари шихти, в підготовчу зону. В результаті цього у верхній частині стовпа шихти разом із звичайними для цієї зони процесами нагріву, сушки і термічної дисоціації вищих сульфідів і карбонатів відбувається горіння твердих сульфідів. Абсолютно зрозуміло, що різкої межі між вказаними вище зонами насправді не існує, і реакції, показані, наприклад, в зоні окислення, можуть частково проходити в зоні дисоціації, так само як і реакції зони плавлення можуть відбуватися в зоні окислення. Склад шлаків напівпіритової плавки за вмістом кремнезему коливається в значних межах і його вибір залежить від складу шихти: при плавці основних руд шлаки містять 32...34%, а при плавці кислих руд близько 40...45 % SiO₂.

Тоді як при піритовій плавці склад шлаку є майже постійним, при напівпіритовій плавці можна змінювати його введенням різної кількості флюсів і коксу. Вміст міді у шлаку напівпіритової плавки завжди нижчий, ніж у піритовій, що пояснюється нижчою щільністю шлаку. Витягування міді в штейн при напівпіритовій плавці залежно від вмісту міді в руді складає 85...90 %. Вміст міді в штейнах залежно від складу сировини змінюється від 15 до 50 %. Шлаки містять, %: 35...40 SiO₂, 45...60 FeO, 3...12 CaO і 0,3...0,35 Cu. Напівпіритова плавка характеризується наступними техніко-економічними показниками:

| | |
|---|----------|
| Питомий проплав, т/м ² на добу | 60...120 |
| Вміст сірки в шихті, % | 20...38 |
| Ступінь десульфуризації, % | 60...75 |
| Витрата коксу, % від маси шихти | 5...12 |

Піч для напівпіритової плавки (рис. 1.35) покоїться на масивному фундаменті. Підставу печі – прямокутну чавунну плиту – встановлюють на сталевих колонах або домкратах.



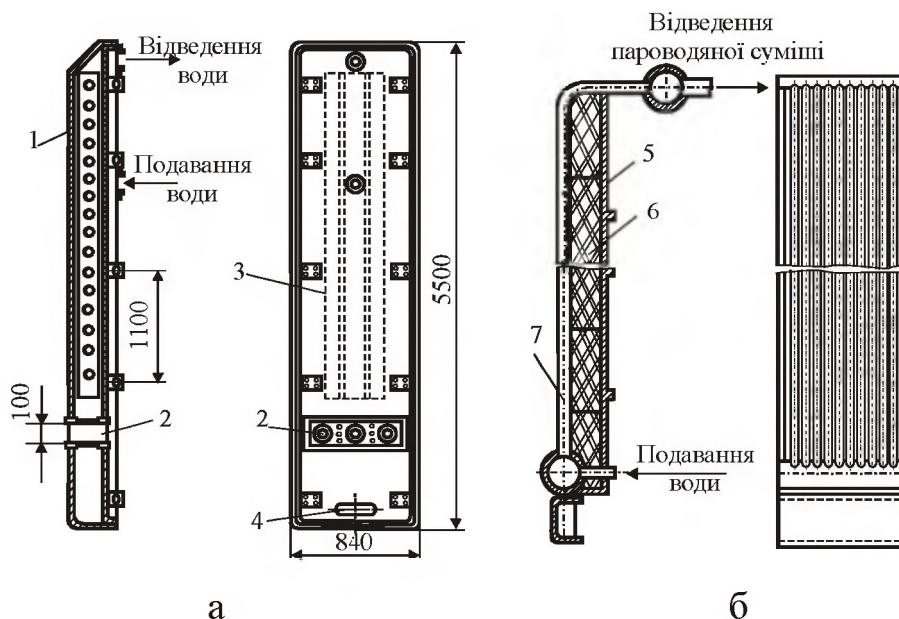
1 – газохід; 2 – шатер колошнику; 3 – стулка завантажувального вікна; 4 – завантажувальні плити; 5 – шахта; 6 – пояс з кесонів; 7 – система охолодження кесонів; 8 – кільцевий повітряний колектор; 9 – фурми; 10 – подова плита; 11 – фундамент; 12 - випускний жолоб; 13 – передній горн

Рисунок 1.35 – Схема шахтної печі для напівпіритової плавки

Стіни шахти збирають з охолоджуваних водою плоских залізних коробок – кесонів (рис. 1.36). На внутрішній (вогняній) стороні кесонів нарастає шар застиглому шлаку (гарнісаж), який працює як вогнетрив. Шахтні печі, всі стінки яких влаштовані із сталевих кесонів (жакетів), що охолоджуються усередині проточною водою, називаються ватер-жакетами.

Кесонована частина печі в горизонтальному перетині має прямокутну форму, а у вертикальному – форму трапеції з меншою підставою внизу. В області фурм ширина печі складає 1,4 м, довжина – від 4 до 12 м; висота (від лещаді до колошника) – до 7 м. Фурми для вдування повітря закріплені на кесонах. Верхню частину печі з робочим майданчиком називають колошником тому, що тут у піч завантажують шихту окремими порціями, що отримали назву «ко-

лоша». У нижній частині печі через фурми вдувають повітря. Фурми об'єднані загальним повітряним колектором.



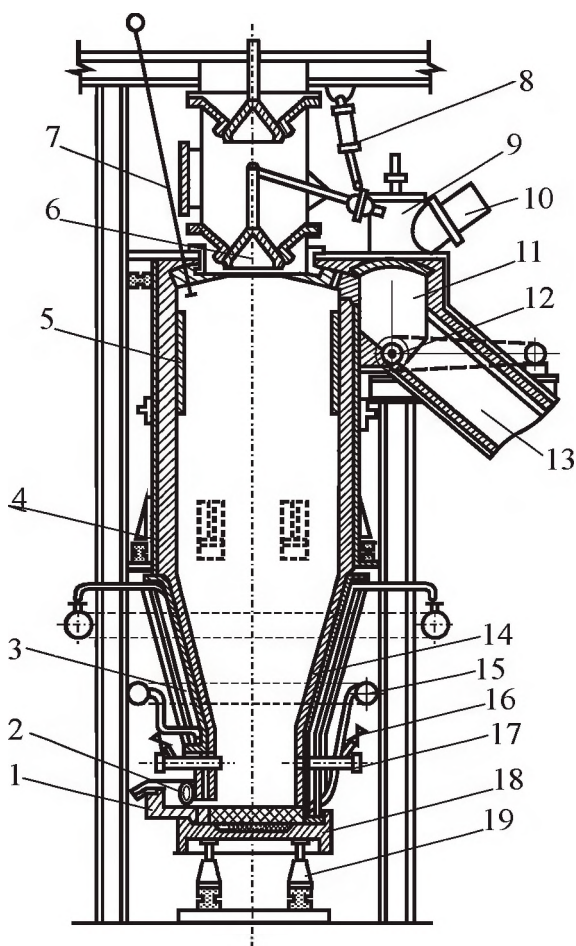
1 – вогнева стінка; 2 – отвір для фурми; 3 – ребра жорсткості; 4 – люк для чищення кесону; 5 – зовнішня стінка; 6 – термоізоляція; 7 – екран з труб
Рисунок 1.36 – Пристрій кесону водяного (а) і випарного (б) охолодження

Рідкі шлак і штейн стікають у внутрішній горн, звідки вони спільно безперервно випускаються по сифоновому жолобу в передній горн на відстоювання. Відстійник футеровано зсередини вогнетривкою цеглиною і обладнано 2...4 шпурами для роздільного випуску штейну і жолобами для безперервного видалення шлаку. Склепіння передній горн не має — їм служить кірка застиглого шлаку. На деяких заводах відстійні горни шахтних печей обладнані електрообігрівом, що здійснюється пропусканням через шар рідкого шлаку електричного струму за допомогою занурених в нього вугільних електродів.

1.6.5 Особливості мідно-сірчаної плавки

При мідно-сірчаній плавці сульфідну руду в суміші з кварцовим флюсом, зі збільшеною кількістю коксу (до 12 %) плавлять в герметизованій шахтній печі збільшеної висоти. На плавку поступає відсортована руда наступного хімічного складу: 41...42 % S, 2,4...2,6 % Cu, 1...2 % Zn, 37...38 % Fe 13...14 % SiO₂, а також флюс і кокс.

Мідно-сірчана плавка вимагає якісної підготовки шихти. Всю рудну дрібницю в суміші з коксом, вапном і трепелом обов'язково піддають брикетуванню на штемпельних пресах з подальшим пропарюванням брикетів в автоклавах, що додає їм пористість і високу міцність. Під час плавки отримують штейн, що містить 12...4 % Cu. Цей первинний штейн піддається додатковій концентраційній плавці в шахтній печі, в результаті якої вміст міді в ній підвищується до 34...35 %. Гази шахтних печей поступають у відділення газоочищення. Специфіка процесу мідно-сірчаної плавки вимагає застосування для її здійснення печей спеціальної конструкції (рис. 1.37).



1 – випускний жолоб; 2 – малий кесон для охолодження шпурової плити; 3 – пояс з кесонів; 4 – опорний башмак; 5 – відбивна плита; 6 – нижній конус засипного апарату; 7 – рівнемір; 8 – пневмоциліндр; 9 – газовий штуцер з клапаном; 10 – вихлопна труба («свіча»); 11 – пилова камера; 12 – шнек; 13 – похилий газохід; 14 – шамотна футеровка; 15 – напірний водяний колектор; 16 – вентиль; 17 – фурма; 18 – подова плита; 19 – домкрат

Рисунок 1.37 – Схема шахтної печі для мідно-сірчаної плавки

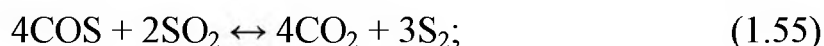
Для того, щоб зберегти сірку в пароподібному стані, потрібно у верхній частині печі мати температуру не нижче 500...550 °С. Це досягається зменшенням втрат тепла через стінки печі, які у верхній частині представляють вогнетривку кладку, закріплену в залізному кожусі. У печах мідно-сірчаної плавки кесонують тільки фурменний пояс.

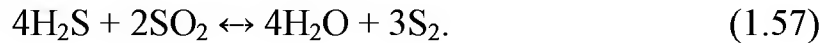
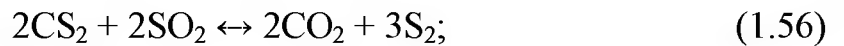
При завантаженні герметизацію забезпечують спеціальними засипними апаратами у кількості 4 штук, які розташованих вгорі по довжині печі. Конструкції їх схожі з конструкцією засипних апаратів доменних печей (подвійний конус). У технологічному відношенні мідно-сірчана плавка є дуже повільним, нестабільним і важко керованим процесом. Колошникові гази мають наступний зразковий склад, г / м³: 250...290 S₂; 28...32 SO₂; 17...20 H₂S; 28...33 (CS₂ + COS). Вони містять також N₂, CO і CO₂. Після виходу з печі з газів спочатку в газоходах і пиловій камері виділяється грубий пил, а потім в електрофільтрах відбувається остаточне їх знепилювання. Очищені від пилу гази проходять двох (або трьох) стадійну обробку з метою витягання з них елементної сірки.

На кожній стадії гази пропускають через контактну камеру з пористим каталізатором на основі глинозему і гідроксиду алюмінію з метою відновлення зв'язаної сірки (SO₂, H₂S, CS₂, COS) до елементного стану.

Температура кипіння сірки при нормальному тиску рівна 444,5 °С. Щоб елементна сірка у газах, що відходять, залишалася в пароподібному стані, їх температура повинна бути в межах 420...450 °С. Щоб сірка не конденсувалася на стінах, вся газовідвідна система повинна бути добре ізольована теплоізоляційним матеріалом. У газовідвідній системі не повинно бути підсосу повітря, оскільки суміш пари сірки, сірковуглецю, сірководню і сірководнистого вуглецю з киснем легко вибухає. Тому газовідвідну систему тримають під невеликим тиском (200...250 Па).

Очищені гази йдуть в першу камеру каталізу. Тут досягається подальше виділення елементної сірки за рахунок розкладання COS, CS₂, H₂S, SO₂:





Ці реакції зворотні, тому при недоліку в газах SO_2 або при великому надлишку CO_2 , H_2O і S_2 рівновага зміщується вліво, тобто знижується вихід елементної сірки. При надлишку ж SO_2 сірка втрачається, оскільки частина SO_2 несеться газами, що відходять, не встигаючи відновитися до сірки. Для правильного ведення технологічного процесу важливо визначити оптимальну залежність між SO_2 , сумою ($\text{H}_2\text{S} + \text{COS} + \text{C}_2\text{S}$) і CO_2 . Для збільшення виходу елементної сірки за реакціями (1.56) і (1.58) необхідно, щоб при вході в камеру каталізу в газах містилося 1,5...1,6 % SO_2 . Гази і пари сірки, пройшовши контактну камеру першого ступеня, потрапляють у відділення конденсації. Як конденсаційна апаратура застосовуються парові котли з двома ступенями тиску - спочатку високого, потім низького (тиск пари 150 кПа), які охолоджуються з 440...450 до 140...135 °С. При цьому конденсуються пари сірки. Пара з першого парового котла йде на виробництво енергії.

Гази після виходу з відділення першого каталізу містять в значній кількості зв'язану сірку у вигляді H_2S , COS , CS_2 і SO_2 . Тому, щоб розкласти ці з'єднання і отримати додаткову кількість елементної сірки, їх направляють в другу камеру каталізу, де кількість сірки в газах знижується з 48 до 24 г/м³.

Після другого каталізу гази проходять відділення конденсації. Тут вони охолоджуються до 116...118 °С. Для осадження туману сірки, що залишається в газах після конденсаційної установки, їх пропускають через башту з кільцями Рашига. Насадка цієї башти зрошується рідкою сіркою. У газах, що вийшли з башти, міститься в середньому 1 г/м³ сірки. Сірка після першої конденсаційної камери містить значну кількість домішок (Se, As і золу). Для очищення її в рідкому вигляді перекачують по трубах в спеціальний апарат і промивають вапняним молоком при 120 °С (тиск близько 200 кПа) Процес промивки йде безперервно за принципом протитечії. Чиста сірка з промивного апарату безперервно перекачується в башти для гранулювання або розливається у виливниці. Сірка з другої конденсаційної камери – продукт високої чистоти.

Найбільш шкідливими домішками при мідно-сірчаній плавці є цинк і миш'як. При вмісті цинку в руді вище 2 % він накопичується в печі з утворенням верхових настилів з тугоплавкого сульфїду цинку. Причиною цього є часткова сублімація оксиду цинку, що утворився в області фурм. Потрапляючи у верхні шари шихти, оксид цинку відновлюється до металу, який сульфїдується елементною сіркою.

Миш'як на 80...85 % переходить у газову фазу в елементному стані і конденсується разом з сіркою, забруднюючи її. Найбільш ефективним способом очищення сірки від миш'яку є обробка рідкої сірки твердим вапном CaO з добавкою хлоридів лужних металів.

Мідно-сірчана плавка характеризується наступними техніко-економічними показниками:

| | |
|---|---------------|
| Питомий проплав, т/м ² на добу | 30...40 |
| Вміст міді в штейні, % | 4...15 |
| Витрата коксу, % від маси шихти | 9,5...12,0 |
| Витягування міді в штейн, % | 90...94 |
| Витягування сірки, % | 80...90 |
| Вміст сірки в кристалічному продукті, % | 99,60...99,95 |

Підводячи підсумок викладеному в розділі 1.6, відзначимо, що у порівнянні з іншими процесами шахтна плавка є дешевим технологічним процесом. Для її здійснення потрібно мало палива і вогнетривів, застосовуються прості і дешеві конструкції печей. Головними перевагами цього виду плавки є висока питома продуктивність і придатність процесу для малих масштабів виробництва, оскільки шахтні печі можуть бути побудовані будь-якої довжини..

Обмеженість застосування шахтної плавки обумовлена майже повною відсутністю придатної для цього виду плавки рудної сировини і низьким ступенем комплексності його використання.

1.7 Конвертування мідних штейнів

1.7.1 Загальні відомості

Незалежно від способу здобуття, мідні штейни, повсюдно переробляють методом конвертування. Окрім штейну, в розплавленому або твердому стані, на конвертування поступають багаті міддю обороти, кварцовий флюс (часто золотовмісний) і інші матеріа-

ли. Мідні штейни, залежно від складу початкової рудної сировини і виду вживаного процесу плавки, містять від 10 до 75 % Cu. Як наголошувалося вище, мідні штейни складаються в основному з сульфідів міді і заліза. Основна мета процесу конвертування – отримання чорної міді за рахунок окислення заліза і сірки штейну, а також деяких супутніх компонентів. Благородні метали практично повністю, а селен і телур частково залишаються в чорновому металі. Унаслідок екзотермічності більшості реакцій цей процес не вимагає витрат стороннього палива, тобто є типовим автогенним процесом.

Суть конвертування полягає у продувці рідкого штейну в горизонтальному поворотному конвертері повітрям через фурми. При цьому в розплаві поступово підвищується концентрація міді за рахунок окислення інших компонентів. Окислене залізо штейну зв'язують додаванням кварцового флюсу у конвертерний шлак, сірка переходить у газову фазу. Конвертерний шлак періодично зливають, у кінці процесу в конвертері залишається розплав чорної міді. До впровадження процесу конвертування сульфідні мідні руди переробляли методом багатократного випалу і плавки в шахтних або у відбивних печах до отримання штейну, що містить 70...80% Cu. Цей штейн обпалювали намертво і плавили в шахтних печах на мідь у присутності кварцового флюсу (німецький спосіб) або переробляли окислювально-реакційною плавкою у відбивній печі (англійський спосіб). Ці методи витягання міді з штейнів були тривалі, трудомісткі і дорогі, тому метод конвертування мідних штейнів швидко витіснив їх повністю.

Вперше спроби продувати мідні штейни в конвертерах були зроблені російським інженером В.А. Семенніковим на Уралі у 1866 році. У початковому варіанті процес вели у вертикальних конвертерах, що вживаються в чорній металургії, подаючи в них повітря знизу. Процес успішно йшов до отримання розплаву сульфїду міді. Подальша продувка «заморожувала» фурми першими порціями металевї міді.

Вперше металеву мідь у вертикальному конверторі отримав російський інженер А. А. Ауербах після того, як у 1880 році фурми на конверторі розмістили на боковій стінці. Після цього конверту-

вання швидко увійшло у світову практику мідної промисловості. Аналогічно зі сталеплавильними, мідні конвертери мали кислу футеровку, точніше набивання. На основі цих конвертерів згодом в результаті ряду удосконалень були сконструйовані і тривалий час застосовувалися на мідеплавильних заводах вертикальні конвертери. Надалі для продувки мідних штейнов застосували горизонтальні конвертери. Аналогічно вертикальним, горизонтальні конвертери також мали кислу футеровку. Оскільки кисла футеровка при конвертуванні служила флюсуючим матеріалом, кампанія конвертерів з кислотою футеровкою була короткою. Конвертер футеровали сумішшю зволоженого роздробленого кварцу і глини. Цю суміш ретельно трамбували. Товщина футеровки доходила до 300...400 мм. Застосування дорогої динасової цеглини для футеровки було не вигідне. За одну кампанію конвертер видавав всього 10...12 тон міді.

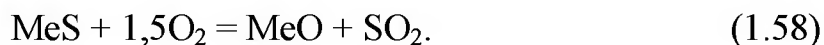
Пірс і Сміт запропонували замінити кислу футеровку горизонтальних конвертерів на основну. Вони застосували для футеровки магнезитову цеглину, а для шлакування діоксиду заліза, що утворюється в процесі, вводили у ванну конвертера роздроблений кварц. З тих пір горизонтальні конвертери з основною футеровкою називаються конвертерами Пірсу-Сміту. Конструкція горизонтальних конвертерів і технологія продування поступово удосконалилися, що дозволило різко збільшити продуктивність і поліпшити техніко-економічні показники процесу. Іноді раніше, аналогічно процесу виробництва сталі, конвертування міді називали бесімеруванням.

1.7.2 Теоретичні основи конвертерного процесу

Відповідно до змін у фазовому складі розплаву, процес продування мідних штейнов умовно розділяють на два періоди.

Протягом першого періоду йде переважне окислення сульфідів заліза, що обумовлене підвищеною спорідненістю його до кисню в порівнянні з міддю. Окислюється також велика частина домішок і виходить майже чистий сульфід міді, що містить 78...80 % Si. Окрім сульфїду міді, виходять також шлак, гази і пил. Для того, щоб не переокислити залізо до магнетиту, який в умовах конвертування виходить твердим, в конвертер вводять крем'янистий флюс та

ошлаковуюють оксиди заліза. Загальна реакція окислення сульфідів при конвертуванні:



По суті ця реакція – окислення сірки від S^{2+} до S^{4+} , проте окислення може йти і по реакції:



при якій метал відновлюється:



Хід реакції по першому або другому шляху залежить від термодинамічних властивостей металу. Приблизно можна вважати, що хід реакції залежить від відносної величини спорідненості сірки і металів до кисню при даній температурі. Наприклад, сульфід міді, що має щодо заліза і сірки високий тиск дисоціації оксидів, може окислюватися по реакції (1.59). Сульфіди металів, оксиди яких мають низький тиск дисоціації, окислюються по реакції (1.58). З'ясувати, по якому шляху піде окислення сульфїду даного металу при даній температурі, можна по величині тиску дисоціації оксидів цього металу і сірчистого ангїдриду. На діаграмі (рис. 1.38) наводяться дані про логарифми пружності дисоціації оксидів металів і сірчистого ангїдриду при різних температурах.

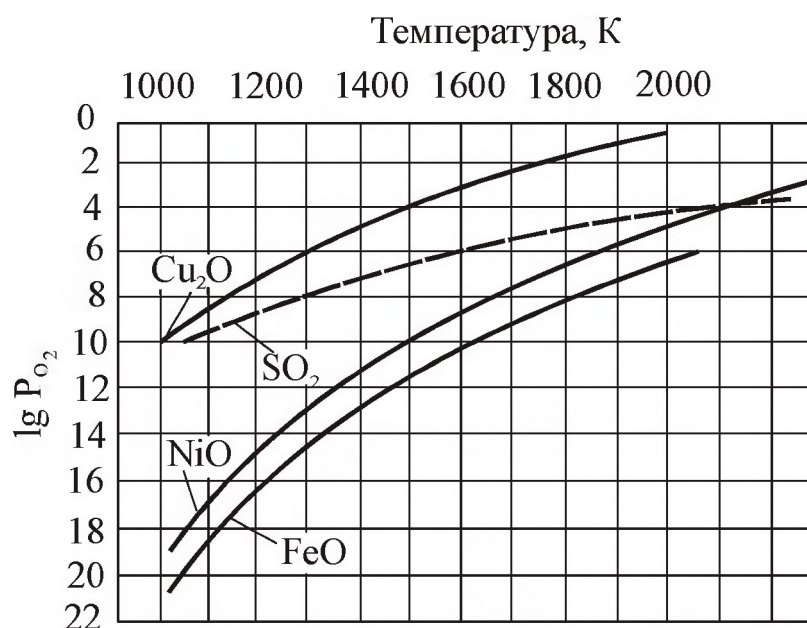
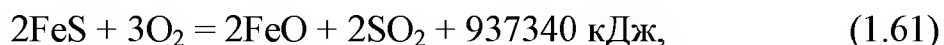


Рисунок 1.38 – Пружність дисоціації оксидів

З цієї діаграми можна зробити висновок, що крива пружності ($\lg p_0 - T$) для SO_2 в інтервалах температури конвертування 1370...1570 К (1100...1300 °С) розташована серед кривих пружності дисоціації оксидів металів нижче, ніж крива діоксиду міді і вище, ніж криві для оксидів нікелю і заліза.

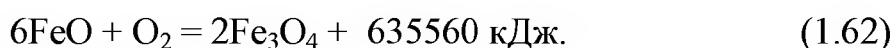
Температура, при якій крива SO_2 перетинає відповідну криву оксидів металів, є перехідною. Вище за цю температуру сульфід даного металу відновлюватимуться до металу, нижче — будуть перетворюватися на оксиди. Хімізм першого періоду конвертування характеризується протіканням основної реакції (1.53) або двох послідовних реакцій:



та реакції ошлакування оксиду заліза кремнеземом (1.52).

Ці реакції дають майже все тепло для процесу і забезпечують його автогенність. При належному веденні процесу тепло, що виділяється, не тільки компенсує всі теплові втрати процесу, але і перегріває ванну конвертера.

На основі практичних даних роботи конвертерів підраховано, що за кожну хвилину дуття на початку процесу температура ванни підвищується приблизно на 3 град. Надалі, у міру окислення сірчистого заліза і зменшення його концентрації в штейні, під'їм температури сповільнюється. Поки у розплаві є достатня кількість заліза, сульфід міді практично не окислюється, оскільки рівновага реакції (1.13) без остачі зрушена управо унаслідок вищої спорідненості заліза до кисню, а міді до сірки. Селективне окислення сульфїду заліза у фурменій зоні унаслідок відносного надлишку кисню протікає по схемі $\text{FeS} \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$. Зрештою при глибокому окисленні все залізо може бути окислене до магнетиту:



При температурах конвертування магнетит знаходиться в твердому стані ($t_{\text{пл}}$ магнетиту рівна 1590 °С). При перемішуванні розплаву повітрям утворюватиметься однорідна гетерогенна маса з магнетиту і залишку сульфїдів, що не дасть змоги розділити оксидну і сульфїдну фази.

Для відділення оксидів заліза, що утворюються, від сульфідів необхідно їх концентрувати не в твердому, а в рідкому продукті і добиватися можливо меншого окислення заліза до магнетиту. З цією метою для утворення залізо-силікатного розплаву в першому періоді у конвертер подають кварц. При розчиненні вюстити FeO в шлаку знижується його активність, і тим більшою мірою, чим більше концентрація SiO₂ в шлаку.

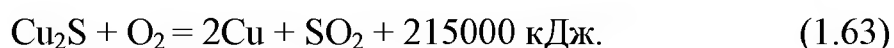
Зниження активності вюстити уповільнює його окислення, проте запобігти процесу окислення заліза до магнетиту добавкою кварцу повністю не вдається. Залишковий вміст магнетиту в шлаку визначається тим, наскільки сприятливі умови створені для відновлення магнетиту сульфідом заліза за реакцією (1.17). З помітною швидкістю ця реакція протікає починаючи з температури 1200 °С. Оскільки з підвищенням температури швидкість і повнота розкладання магнетиту зростають, процес бажано вести форсовано при максимально високих температурах. Проте необхідність збільшення терміну служби вогнетривів вимагає обмеження робочої температури. Її зазвичай підтримують в межах 1280...1320 °С.

В системі Cu₂S-FeS-FeO існує широка область повної взаємної розчинності. При температурі 1200 °С розчинність FeO в сульфідах досягає 40...60 %. Висока розчинність FeO в сульфідах приводить до утворення в конвертері спочатку гомогенного сульфідно-оксидного розплаву. Це підтверджено аналізом проб розплаву, відібраних безпосередньо через фурми. Взаємна розчинність компонентів системи Cu₂S-FeS-FeO падає зі збільшенням вмісту Cu₂S в штейні. Особливо різко вона падає у присутності кремнезему. Взаємодія сульфідно-оксидного розплаву з кремнеземом протікає у верхніх частинах розплаву і приводить до поступового накопичення в ній оксидної фази з низьким вмістом SiO₂. Унаслідок високого окислювального потенціалу в умовах процесу конвертування і відносно низької середньої температури в конвертері значна кількість заліза окислюється до магнетиту в тим більшому ступеню, чим нижче температура і менше активність SiO₂ в шлаку і FeS в штейні.

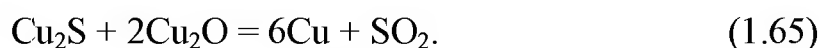
Отже, формування шлаку при продуванні відбувається поступово і лімітується швидкістю розчинення кремнезему. При цьому розпад первинних сульфідно-оксидних розплавів супроводжується

утворенням дрібної сульфідної суспензії. Тому шлак перед його зливом з конвертера повинен бути добре і остаточно сформований. Інакше він міститиме дуже багато міді. Продування штейну без достатньої кількості шлаку має такі недоліки, як надмірно висока температура в області фурм, утворення агресивних первинних оксидно-сульфідних розплавів, високий вміст в шлаках магнетиту і міді.

Перехід від першого періоду конвертування до другого відбувається в деякому інтервалі вмісту сульфїду заліза у штейні. Сумісне окислення сульфїдів міді і заліза з помітною швидкістю починається, коли у сульфїдній масі, що продувається, залишиться біля 3...4 % FeS. За цією межею, тобто після практично повного окислення і ошлакування сульфїду заліза, розпочинається другий період конвертування. Хімізм другого періоду конвертування, метою якого є отримання чорної міді, може бути виражено реакцією

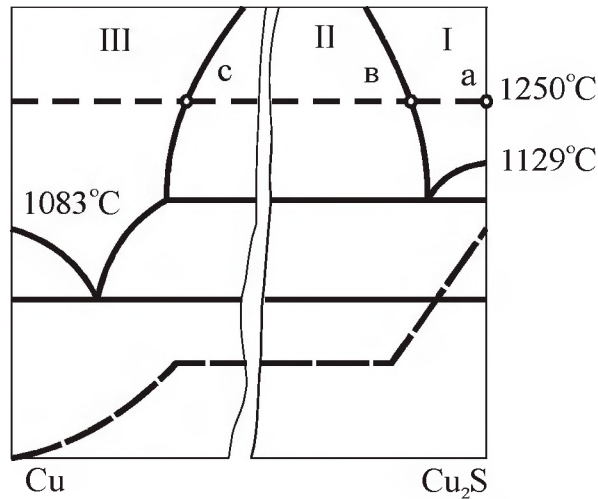


Реакцією (1.63) часто зображають як послідовне протікання двох процесів:



Зображаючи таким чином процес отримання чорної міді в другому періоді, треба мати на увазі, що це лише зручна для термодинамічного аналізу схема процесу, яка не відображає дійсного механізму протікання реакцій. Другий період складається з трьох стадій, які добре відображені на схематичній діаграмі стану системи Cu-Cu₂S, яка представлена на рис. 1.39. Конвертування в другому періоді протікає при температурі близько 1250 °С. Зміну фазового складу на діаграмі стану легко прослідкувати по відповідній ізотермі. Початок другого періоду на рис. 1.39 зображено крапкою а. У міру протікання реакції (1.63) фігуративна крапка, що відображає склад маси розплаву, переміщається вліво. На ділянці а-в (I стадія) маса є однорідним розчином міді в Cu₂S. На ділянці в-с (II стадія) процес протікає в двофазній області, де в контактї знаходяться сульфїдна фаза складу в і металева фаза складу с. Коли склад маси досягає

крапки с, сульфідна фаза зникає і залишається тільки металева. Проте процес конвертування на цьому не закінчується, оскільки металева фаза насичена Cu_2S , вміст якого може досягати 15 %. Видалення залишку Cu_2S – завдання III стадії у другому періоді конвертування.



(- - - - принципівий хід кривих зміни рівноважного тиску SO_2)
Рисунок 1.39 – Схематична діаграма стану системи $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{S}$

Кінцевий вміст сірки в міді можна оцінити, виходячи з аналізу зміни рівноважного тиску SO_2 реакції (1.63), який показано на рис. 1.39 пунктирною кривою в нижній частині діаграми. При взаємодії вільного оксиду і сульфїду міді рівноважний тиск SO_2 досягає атмосферного вже при 730°C , що обумовлює бурхливе протікання цієї реакції. У міру зниження активності Cu_2S в міді рівноважний тиск SO_2 , як це витікає з константи рівноваги реакції (1.65)

$$P_{\text{SO}_2} = K \frac{\alpha_{\text{Cu}_2\text{S}} \cdot \alpha_{\text{Cu}_2\text{O}}^2}{\alpha_{\text{Cu}}^6}, \text{ знижується і швидкість реакції зменшується.}$$

Практично, в умовах конвертування вміст сірки в міді знижується до 0,01 % і менше. Теоретично згідно реакціям (1.63)-(1.65) в другому періоді конвертування не повинно утворюватися шлаку. Проте в реальних умовах з-за не повністю злитого конвертерного шлаку та деякої залишкової кількості заліза у штейні, другий період протікає у присутності шлаку. В цьому випадку величина P_{SO_2} залежить також від активності Cu_2O в шлаку.

Вміст міді в кінцевих шлаках, що зливаються з чорнової міді, досягає 30 % і відповідно активність Cu_2O істотно менше одиниці.

Мала активність кисню (Cu_2O) в шлаку і відповідно міді є однією з причин того, що добитися глибокого (меншою 0,01 %) очищення міді від сірки при конвертуванні не вдається. Багатий шлак другого періоду є оборотним і повертається в конвертери. На початку другого періоду температура у ванні піднімається тільки на 1,0...1,2 град за хвилину продування, а за кожну хвилину зупинки конвертера температура ванни знижується на 2,6...3,0 град. З-за напруженості теплового балансу другого періоду в заводських умовах прагнуть протягом першого періоду поступово накопичити багату сульфідну масу, щоб акумулювати в ній достатньо тепла для задовільного ведення процесу в другому періоді. Коротко зупинимося на поведінці в процесі конвертування основних супутників міді. Благородні метали в мідних штейнах представлені головним чином золотом і сріблом, які в основній своїй масі в першому періоді концентруються в штейні і далі повністю залишаються в чорновій міді. Лише невелика їх частина у складі штейнових включень переходить в конвертерний шлак. Таким чином, конвертування у поєднанні з обов'язковою переробкою оборотних шлаків забезпечує достатньо високе витягування благородних металів в чорнову мідь.

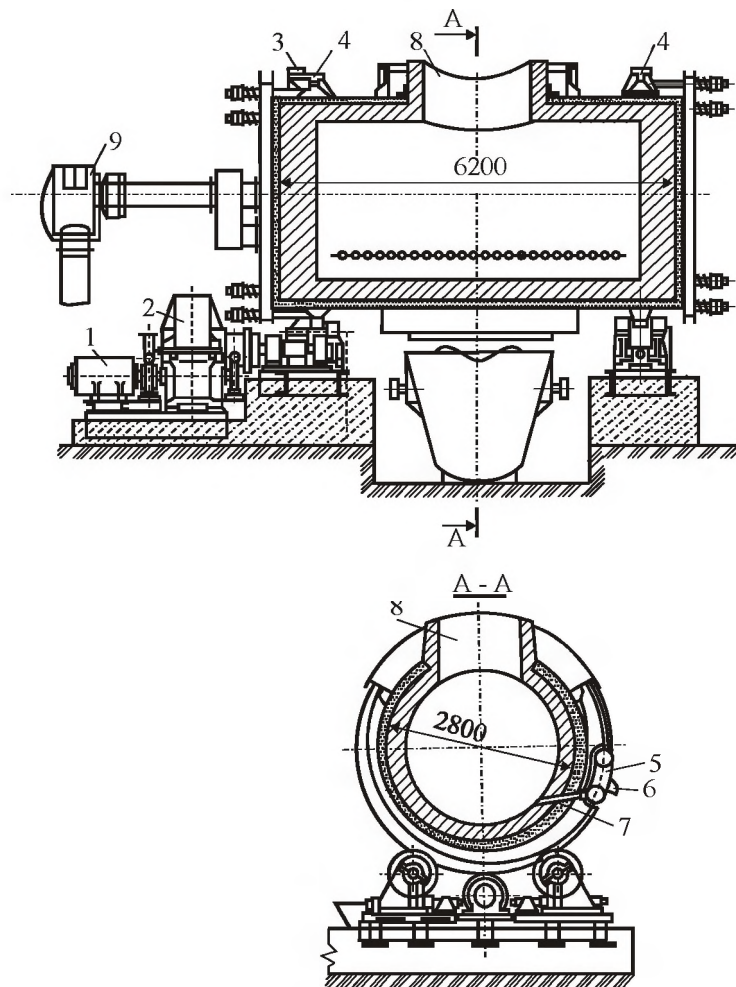
Цинк – частий компонент мідних штейнів – при конвертуванні окислюється практично повністю і розподіляється між шлаком і пилом. Перехід цинку в пил досягає 15...20 %. Свинець у вигляді сульфїду легко окислюється в першому періоді разом з FeS і ZnS . Оксид свинцю PbO , що утворюється при цьому, має пружність пари рівну атмосферному тиску при 1470 °С, і в значній мірі випаровується з конвертерними газами. Одночасно PbO легко шлакується кремнеземом з утворенням легкоплавких шлаків. Таким чином, свинець при конвертуванні віддаляється з міді майже повністю.

Миш'як і сурма, що зв'язані у штейнах з металами у вигляді арсенідів і антимонідів, окислюються при продуванні частково до летючих оксидів As_2O_3 і Sb_2O_3 і частково до As_2O_5 і Sb_2O_5 , які переходять у шлак. У невеликих кількостях (не більше 0,1 % від маси міді) ці елементи залишаються в чорновій міді.

Селен і телур вигоряють не повністю і частково також залишаються в чорновій міді, де їх кількість виражається тисячними долями відсотку.

1.7.3 Устаткування і робота конвертера

Для конвертування штейнів використовують горизонтальні конвертери. У сучасній практиці мідної промисловості використовують конвертери місткістю по міді 40, 75, 80 і 100 т. Довжина конвертерів 6...12 м, діаметр 3...4 м. Число фурм 32...62, внутрішній діаметр фурм 40...50 мм. Горизонтальний конвертер (рис. 1.40) має залізний зварний кожух з днищами торців, футерований усередині хромомагнетитовою цеглиною. Поблизу днищ торців на корпусі закріплено два опорні бандажі. Поряд з одним з них встановлено зубчастий вінець, який сполучено через редуктор з електроприводом. За допомогою цього пристрою конвертер повертається навколо горизонтальної осі у обидві сторони.

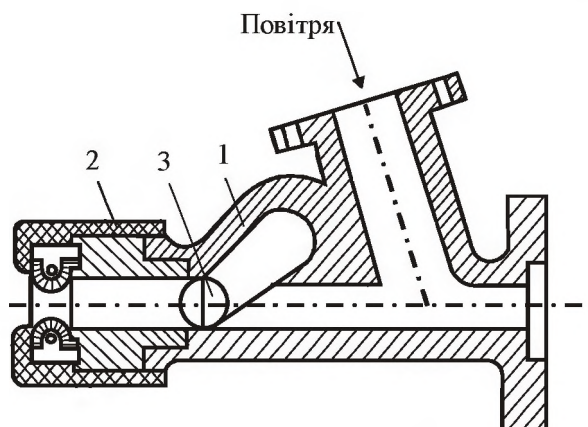


1 – електричний двигун; 2 – редуктор; 3 - зубчастий вінець; 4 – опорні бандажі; 5 – фурмо-колектор; 6 – кульковий клапан; 7 – трубка фурми; 8 – горловина; 9 – сальниковий пристрій

Рисунок 1.40 – Схема горизонтального конвертера

Все обслуговування конвертера (завантаження, злив розплавів,

видалення газів) здійснюють через горловину, що знаходиться в середній частині корпусу. Подачу повітря в конвертер проводять через фурми (рис. 1.41), які розташовані на одній стороні корпусу по його створюючій. Фурменні трубки закріплені в корпусі і приєднані до повітряного колектору. На протилежній стороні колектору точно по осі фурмених трубок приварені кулькові клапани, що дозволяють проводити чищення фурм без припинення подачі дуття в працюючий конвертер. Вихідні отвори фурмених трубок поступово заростають, що приводить до зменшення їх перетину, зниження витрати повітря і зрештою продуктивності конвертера. У зв'язку з цим фурми періодично чистять за допомогою сталевого ломику-фурмовки. При введенні фурмовки кулька клапана піднімається у верхнє гніздо і пропускає її у фурмену трубку. Після виведення фурмовки з фурми кулька скачується в початкове положення і під впливом стислого повітря, що знаходиться в колекторі, щільно перекриває вхідний отвір, що запобігає витоку повітря.



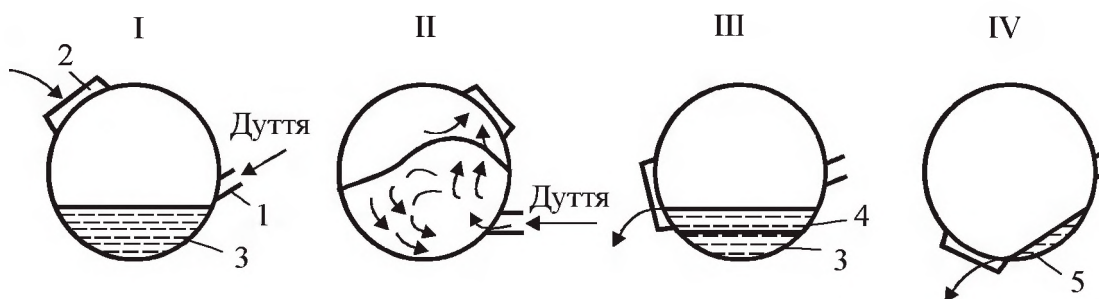
1 – корпус; 2 – втулка з клапаном Попова; 3 – кульковий клапан

Рисунок 1.41 – Конвертерна фурма

Прочищення фурм проводять уручну або механічно за допомогою пневматичних фурмовок. Повітря поступає в конвертер із швидкістю 140...160 м/с. Щоб забезпечити кращий контакт дуття з рідкою ванною воно повинно бути рівномірно розподілено по довжині конвертера. Час взаємодії повітря зі штейном залежить від швидкості проходження повітря через рідку ванну. Велика різниця в питомих вагах штейну і повітря визначає велику швидкість газів вгору. За підрахунками Х.К. Аветисяна, повітря проходить через ванну за 0,10...0,13 с.

Таким чином, тривалість взаємодії кисню повітря з сульфідами дуже мала. За підрахунками того ж автора, кількість сульфіду в 75-тонному конвертері на початку продування в 100 тис. разів більше, ніж його може окислити кисень повітря, що поступає в конвертер. Але, не дивлячись на короткий час взаємодії кисню з сульфідами, кисень використовується в конвертері вельми повно, на що указує інтенсивний хід процесів. Високі швидкості реакції супроводжуються великим виділенням тепла. Кількість повітря, що поступає в конвертер, залежить від площі перетину фурм і тиску. Від кількості повітря залежить окислення сульфідів, а, отже, кількість тепла, яке при цьому виділяється.

Горизонтальні конвертери – апарати періодичної дії. На рис. 1.42 представлено основні робочі положення конвертера залежно від кута його повороту навколо горизонтальної осі: заливка штейну, продування штейну (фурми занурені в розплав), злив шлаку, злив чорної міді. Гази, що утворюються при продуванні штейну, поступають через горловину в герметизований напильник, встановлений над конвертером, і далі – в газохідну систему.



I – набір (заливка) штейну; II – продувка; III – злив конверторного шлаку; IV – злив чорної міді; 1 – фурма; 2 – горловина; 3 – штейн; 4 – шлак; 5 – чорнова мідь

Рисунок 1.42 – Робочі положення горизонтального конвертеру

Не дивлячись на значну герметизацію напильників, підсоси повітря до газів, що відходять, дуже великі і складають до 300...400 % від об'єму первинних конвертерних газів, що приводить до їх істотного розбавлення за вмістом SO_2 . Гази процесу конвертування, що містять до 4,0...4,5 % SO_2 , використовують для отримання сірчаної кислоти. Певний інтерес для промисловості представляють конвертери з бічним відведенням газів і горловиною, що повністю

закривається. При їх використанні повністю усуваються підсоси повітря і запобігає викид газів в навколишню атмосферу. Гази таких конвертерів, що відходять, можуть містити до 12...14 % SO₂. Конвертери з бічним відведенням газів непридатні для переробки штейнів, що містять летючі компоненти, як, наприклад цинк, унаслідок швидкого забивання П-подібного газоходу возгонами.

1.7.4 Практика конвертування

Перший період конвертування мідних штейнів на практиці називають набором сульфідної маси. Розплавлений штейн у кількості 3...4 ковші заливають у конвертер, завантажують кварцовий флюс, холодні присадки. Включають дуття, повертають конвертер так, щоб фурми заглибились у штейн і продувають 45...50 хвилин. За цей час в конвертері утворюється деяка кількість шлаку, яка заважає продовженню продування. Тому дуття припиняють, конвертер повертають, зливають шлак, набирають нову порцію штейну і знову продувають 45...50 хвилин. Як видно, перший період носить циклічний характер. Тривалість кожного циклу залежно від складу початкового штейну складає 30...50 хвилин. Після кожного продування в конвертері залишається збагачена міддю сульфідна маса. Вміст міді в масі поступово зростає до граничної величини, майже чистої напівсірчистої міді Cu₂S.

Продовжується перший період до тих пір, поки в конвертері не накопичиться достатня кількість багатого штейну (білого мата) для отримання чорної міді на повну ємність конвертера.

Звичайно конвертування ведуть при 1200...1280 °С. Підвищення температури прискорює знос футеровки конвертера. Температурний режим конвертера залежить від складу штейну, що переробляється. При підвищенні температури в конвертер завантажують холодні присадки – твердий штейн, оборотні матеріали, вторинну сировину, цементну мідь і гранульовані концентрати. Продуктами першого періоду є білий матт, конвертерний шлак і сірко-вмісні газы.

Тривалість першого періоду визначається, окрім вмісту міді в штейні, кількістю повітря, що подається, яка залежить в основному від розмірів (числа фурм) і стану фурм і конвертера і організації

роботи. При багатому штейні (35...45 % Cu) перший період продовжується 6...9 годин, при бідному (10...25 %) – 16...24 години. На 1 кг FeS, що міститься в штейні, потрібно близько 2 м³ повітря. Практикою встановлено, що через 1 см² перетину фурм можна подати в хвилину не більше 0,9...1,1 м³ повітря.

Холодний хід конвертеру і недолік кварцового флюсу приводять до переокислення заліза в шлаку і утворенню великих кількостей магнетиту. Розігрівання конвертера досягається заливкою свіжої порції штейну або добавкою кварцу.

Шлаки, що отримуються в конвертері, це в основному силікати оксиду заліза. Із зменшенням крупності кварцу швидкість його розчинення у шлаку збільшується. Оптимальна крупність кварцу складає 10...20 мм. Використання дрібнішого кварцу приводить до великого його винесення з конвертера через горловину потоком газів. Розчинність кварцу, який додають для зниження активності FeO в шлаку, зростає з підвищенням температури. Оптимальним вважається вміст SiO₂ в конвертерному шлаку в межах 23...26 %. Зниження вмісту кремнезему спричиняє за собою підвищення в шлаку вмісту магнетиту і міді. Надмірне його підвищення (до 30 %) не дає достатнього ефекту по зниженню вмісту міді і магнетиту і викликає додаткові витрати на флюс.

У конвертерному шлаку завжди присутня значна кількість Fe₃O₄. У практиці процесу конвертування переокислення штейнів з утворенням великої кількості магнетиту використовують для створення тугоплавкого магнетитового шару на внутрішній поверхні футеровки конвертера з метою її захисту від роз'їдання. Захисний гарнісаж утворюється за рахунок налипання в'язкої маси на поверхню вогнетривів при поверненні конвертера і подальшого її твердіння. Таку операцію називають «обмоткою» конвертера.

Конвертерні шлаки мідного виробництва містять %: 1,2...3,0 Cu; 20...28 SiO₂; 50...55 Fe; невелику кількість CaO, MgO, Cr₂O₃, Al₂O₃. Залізо в цих шлаках присутнє у формі двох оксидів: FeO і Fe₃O₄. Вміст магнетиту може змінюватися в дуже широких межах – від 10 до 30 %.

Вміст міді в конвертерних шлаках може коливатися від 1 до 5 %. У шлаках перших продувань міді менше, ніж в шлаках від про-

дування збагаченого штейну. Приблизно 90 % міді в конвертерних шлаках має вигляд корольків штейну і металу і лише 10 % у вигляді оксидів. Вміст міді в конвертерних шлаках зазвичай складає 1,5...3,0 %. Унаслідок високого вмісту міді конвертерні шлаки з метою збіднення або повертають в оборот - у відбивну піч, або піддають самостійній переробці. На заводах, де є шахтні печі, конвертерні шлаки переплавляють разом з шихтою шахтної печі. При бідних штейнах кількість конвертерного шлаку, що переробляється, майже рівна масі твердої шихти, яка плавиться у відбивній печі.

Для зменшення переходу міді в конвертерні шлаки необхідно:

- вести процес досить гаряче (1280...1320 °С) для забезпечення повнішого відновлення магнетиту і одночасного зниження вмісту в шлаках розчинених металів і дрібних частинок штейну;
- проводити черговий злив конвертерного шлаку після прийому свіжій порції штейну з метою промивки шлаку бідним штейном і зниження вмісту міді в загальній масі розплаву;
- підтримувати оптимальну кислотність шлаку.

Коефіцієнт використання конвертера під дуттям в першому періоді складає 70...80 %. Решта часу витрачається на злив шлаку і на завантаження конвертера. Час роботи конвертера під дуттям, а разом з цим і його продуктивність цілком залежать від правильної організації роботи цеху. Чим менше буде в роботі конвертера непродуктивних простоїв (зупинок), тим вище буде коефіцієнт використання його під дуттям.

Теплова робота конвертера характеризується постійним підвищенням температури при продуваннях сульфідного розплаву і відповідно охолодженням при виводі конвертера з-під дуття. Зростання температури в першому періоді відбувається з швидкістю до 7 °С на хвилину, а в другому він не перевищує 2 °С на хвилину. При будь-якій зупинці конвертера його температура падає із швидкістю 1...4 °С на хвилину. При цьому чим більше зупинка, тим більше конвертер охолоджується. Оптимальна температура процесу конвертування мідних штейнов лежить в межах 1280...1320 °С. Холодний хід конвертера відноситься до одного з основних недоліків в його роботі. Усунути його можна заливкою чергової порції штейну, а також подачею достатньої кількості повітря, що досягається посиленням фурмуванням.

При холодному ході конвертера недопустиме завантаження надмірної кількості кварцу, оскільки це може привести до загустіння ванни. Низька температура в конвертері загрожує також підвищеною вірогідністю утворення магнетитової настилі. Одним з методів боротьби з інтенсивним утворенням магнетиту в конвертері є розігрівання заливкою і продуванням бідного штейну, а також підвищенням в шлаках вмісту кремнезему. Гарячий хід конвертера зазвичай виникає в першому періоді при переробці бідного штейну і недостатньому завантаженню холодних матеріалів. Швидкому руйнуванню вогнетривів можна частково запобігти шляхом періодичної «обмотки» конвертера магнетитом. Останню продувку першого періоду ведуть без завантаження кварцового флюсу – це так називається «холоста продувка». Після зливу останньої порції шлаку в конвертері залишається майже чиста напівсірчиста мідь – білий мат. Другий період називають на практиці варкою міді – за рахунок окислення її сульфїду по сумарній реакції (1.63). Протягом 2...3 годин безперервної продувки без завантаження яких-небудь твердих і оборотних матеріалів отримують чорнову мідь. Готову мідь залежно від місця проведення рафінування або заливають в рідкому вигляді в міксер і далі по мірі потреби подають в рафінувальну піч, або розливають в злитки масою до 2т і відправляють на рафінувальні заводи.

Питома витрата повітря на 1 см² перетину фурм в перерахунку на нормальні умови змінюється в межах 0,5...1,2 м³/см² на хвилину і залежить від тиску дуття і стану фурм. Надмірне збільшення питомої витрати повітря і швидкості його виходу з фурм може привести не тільки до великого розбризкування розплаву, але і до сильної вібрації конвертера. Звичайний тиск дуття на колекторі, що створюється повітродувкою, складає 0,10...0,12 МПа, а тиск на самій фурмі 0,05...0,09 МПа. Чим гарячіше йде конвертер і краще стан фурм, тим менше опір проходженню повітря, нижче тиск на фурмах і більше питома витрата дуття. Для забезпечення високої продуктивності необхідне очищення фурм всякий раз, як тільки починає підвищуватися тиск. Витрата повітря на 1 т штейну залежно від вмісту в нїм міді мїняється порівняно мало - у 1,2...1,4 рази, тому відносно невеликі і зміни продуктивності конвертера за кількіс-

тю штейну, що переробляється. В той же час продуктивність по чорновій міді із збільшенням вмісту міді у штейні зростає дуже різко.

Кількість повітря, яку можна подати в конвертер, а отже, і продуктивність конвертера в дуже сильному ступені залежать від діаметру і кількості фурм. Проте фурми великого діаметру (більше 50 мм) заростають швидше і потребують частішого і ретельнішого прочищення. Для збільшення продуктивності конвертерів перспективне застосування дуття, збагаченого киснем. При постійній загальній витраті дуття вона прямо пропорційна вмісту кисню в дутті. Зменшення вмісту в дутті баластного азоту приводить до збільшення вмісту в конвертерних газах SO_2 , що полегшує їх використання і зменшує втрати з ними тепла. Проте збагачення дуття киснем приводить до скорочення зони горіння сульфідів і різкого підвищення температури в області фурм. Термін служби футеровки фурменної зони при цьому різко скорочується. Завантаження холодних присадок на поверхню ванни конвертера при цьому малоефективне. Знижуючи середню температуру розплаву, вони майже не роблять впливу на температуру в області фурм. Тому в конвертерах існуючої конструкції підвищувати вміст кисню в дутті можна лише трохи (до 25 %). Процес конвертування характеризується наступними техніко-економічними показниками:

| | |
|---|-------------|
| Питома витрата дуття на фурмах, $m^3/(cm^2 \cdot \text{хвил.})$ | 0,5...1,2 |
| Тиск дуття, МПа | 0,1...0,12 |
| Швидкість дуття з фурм, m^3/c | 100...150 |
| Коефіцієнт використання кисню, % | 95...98 |
| Час роботи конвертера під дуттям, % | 65...80 |
| Витрата повітря, m^3 : | |
| на 1 т штейну | 1250...1750 |
| на 1 т чорнової міді | 2100...5800 |
| Вихід конвертерного шлаку від маси штейну, % | 30...80 |
| Вміст у конвертерному шлаку, %: | |
| Міді | 1,2...3,0 |
| Кремнезему | 20...28 |
| Заліза | 50...55 |
| Витягування міді, %: | |
| у чорновий метал | 87...92 |
| у конвертерний шлак | 3...6 |
| у обороти | 4...6 |
| Втрати міді, % | 0,5...0,8 |

Конвертування штейнів є вельми ефективним процесом, що характеризується високим коефіцієнтом використання кисню дуття, високою питомою продуктивністю під час роботи під дуттям. Процес повністю здійснюється за рахунок теплоти від окислення сульфідів і характеризується отриманням багатих за вмістом SO_2 (12...14 %) первинних газів. У процесі реалізуються такі найважливіші технологічні вимоги до процесу плавки, як інтенсивний масо- і теплообмін, а також сприятливі умови для протікання процесу коалесценції дрібних сульфідних включень при перемішуванні шлаку зі штейном. Разом з тим за існуючих умов ведення процесу компанії конвертера порівняно мала і складає 1,5...3,0 місяці. Після закінчення цього терміну потрібна заміна, принаймні, футеровки фуруменного поясу.

На деяких заводах освоєно ремонт конвертера на спеціальних стендах. Ремонт конвертера зводиться до того, що підйомними кранами знімають бочку конвертера, що вийшла з ладу, і замінюють вже відремонтованою. Це істотно скорочує час простою. Найсерйознішим недоліком процесу є його періодичність.

1.8 Особливості конвертування чорної міді

Чорною міддю, як вже було відмічено у розділі 1.1.5, називають мідь, що отримана в результаті плавки вторинної сировини. Така мідь виплавлена у відбивних або шахтних печах і містить значну кількість домішок, основними з яких є цинк, олово, свинець, нікель, сурма, залізо і благородні метали. Першою операцією по відділенню основної маси цих домішок є конвертування чорної міді, суть якого полягає у продувці рідкого металу повітрям через фурми в горизонтальному поворотному конвертері, аналогічно продуванню штейну. Ціль конвертування - отримання чорної міді з максимальним видаленням домішок. При цьому цинк, олово, свинець і частково сурма переходять в газову фазу, а нікель, залізо і частина сурми - у шлак. Благородні метали, що містилися в сировині, повністю концентруються у чорній міді. Проте практично відокремити мідь від домішок в конвертері вдається лише частково, оскільки, по-перше, цинк, свинець, олово, сурма і нікель неминуче залишаються в невеликих кількостях в конвертерній міді.

По-друге, частка міді переходить у шлак разом з частиною домішок, з якого доводиться ці метали витягувати знов. В результаті конвертування чорної міді утворюються три основні продукти: чорнова мідь, конвертерні шлаки і пил, який уловлюють з газів конвертера, що відходять (табл. 1.20). Усі реакції окислення металів, що відбуваються у конвертері, є екзотермічними. Процес утворення конвертерного шлаку також відбувається з виділенням тепла. До ендотермічних процесів, що протікають в конвертері, відносяться лише випаровування металів або їх оксидів. При окисленні і шлакоутворенні виділяється тепла більше, ніж поглинається при відгоні металів, тому конвертування протікає автогенно. Проте тепловий режим конвертера все ж таки досить напружений, в зв'язку з чим при низькому вмісті в чорній міді таких домішок, як цинк, іноді необхідно завантажувати в конвертер тверде паливо. При високому вмісті цинку тепла екзотермічних реакцій достатньо навіть на розплавлення в конвертері деякої кількості холодних присадок.

Таблиця 1.20 – Хімічний склад продуктів конвертування чорної міді

| Сировина і продукти | Cu | Zn | Pb | Sn | Fe | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ |
|---------------------|-----------|---------|-----------|-------------|-----------|------------------|--------------------------------|
| Мідь чорна | 82...87 | 5...8 | 1...2 | 1,2...2,2 | 1,5...3,0 | – | – |
| Мідь чорнова | 97...98,5 | 0,02 | 0,3...0,5 | 0,05...0,12 | 0,01 | – | – |
| Шлак | 12...20 | 6...12 | 2...4 | 1,5...4,5 | 20...30 | 10...20 | 8...10 |
| Тонкий пил | 0,6...1,0 | 50...68 | 6...8 | 1,0...2,5 | 1,0...1,2 | – | – |

Для того, щоб реакції окислення металів протікали достатньо швидко, необхідні інтенсивна взаємодія кисню повітря з цими металами, тобто велика реакційна поверхня і достатньо висока температура. Оскільки сучасні конвертери обігріву не мають, в них необхідно завантажувати розплавлену чорну мідь.

Розглянемо поведінку міді та домішок при продувці в конвертері. Окислення металів, що містяться в чорній міді, киснем повітря може бути представлено загальною реакцією:



При однаковій концентрації (активності) металів в розплаві черговість їх окислення киснем повітря визначається спорідненістю до кисню, показник якого - зміна величини енергії Гіббсу реакції

утворення відповідних оксидів (рис. 1.42). На графіках буквою k відмічені точки кипіння, буквою n - плавлення і буквою t - переходу з однієї модифікації в іншу. Буква, узята в квадрат, показує, що дана точка переходу відноситься не до самого елемента, а до його оксиду.

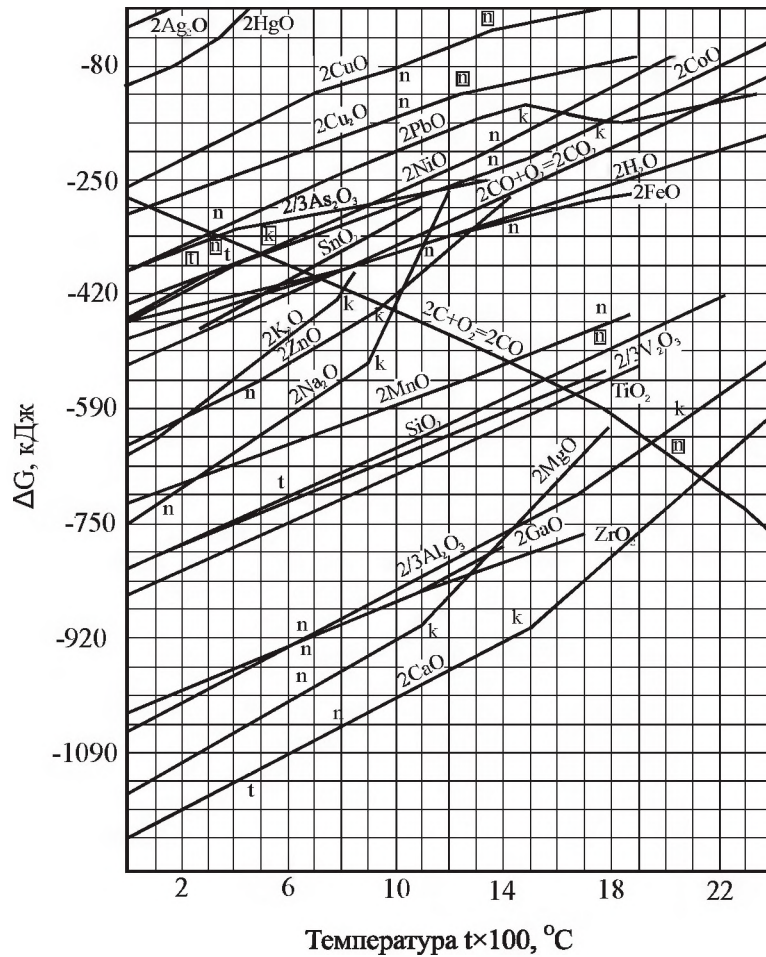
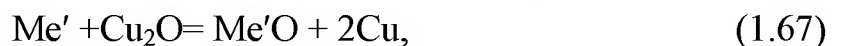


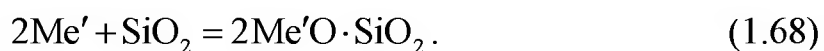
Рисунок 1.42 – Стандартна вільна енергія утворення оксидів на 1 г-моль O_2

Теоретично окислення металів, що містяться в чорній міді, повинно відбуватися в наступній послідовності: Zn, Fe, Ni, Sb, Pb, As, Cu, Sn. При продуванні ванни розплаву повітрям в першу чергу, не дивлячись на найменшу спорідненість до кисню, окислюється мідь завдяки більшій концентрації її в чорній міді. Оксид міді Cu_2O , що утворюється, розчиняючись в міді (при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ розчинність 12,4 %), виконує роль переносника кисню до металів-домішок:



де Me' - залізо, нікель, цинк, свинець та інші домішки.

Реакція (1.67) зворотна, тому глибшому видаленню домішок сприяє скріплення їх оксидів діоксидом кремнію, який вводять з флюсом:



Наявність розчинного оксиду міді в розплавленій ванні металу веде до небажаного, але неминучого переходу частини міді в шлак у формі силікатів.

Перехід міді в шлак особливо помітний у кінці процесу, коли концентрація інших металів в розплавленій ванні стає незначною і внаслідок цього концентрація оксиду міді підвищується до її граничної розчинності (див. рис. 1.18).

Цинк частково окислюється при продуванні і переходить в шлак. Проте значна частина цинку з-за низької температури кипіння встигає відділитися з міді у вигляді пари, яка в газовій фазі окислюється до оксиду цинку.

Олово кипить при температурі вище 2430 °С, тому у вигляді пари не відходить, а окислюється до оксиду олова SnO_2 . Потім оксид олова, киплячий лише при температурі вище 2000 °С, реагує з металевим оловом, утворюючи летючий при температурі конвертування SnO ($t_{\text{кип}} \approx 1350$ °С), який частково і переходить в газову фазу. Проте значна частина олова переходить у шлак.

Свинець частково переходить в газову фазу переважно у вигляді оксиду PbO , проте значна частина його переходить в шлак.

Сурма відходить у вигляді летючого Sb_2O_3 , киплячого при 1350°С, але частина її переходить у пентоксид Sb_2O_5 і йде у шлак, а деяка частина утворює антимонат міді $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$, що розчинний в міді і важко з неї видаляється.

Нікель, окислюючись до NiO , частково переходить у шлак, проте віддаляється він насилу, особливо у присутності сурми або миш'яку, і в значних кількостях залишається в міді у розчиненому вигляді. Залізо, окислюючись до оксиду FeO і частково до вищих оксидів, повністю переходить у шлак, утворюючи силікати або ферити. Практикою встановлено, що при інтенсивному продуванні

розплаву окислення всіх металів, окрім благородних, починається з перших же хвилин, проте навіть олово починає віддалятися інтенсивно лише після того, як з розплавленого металу відійде більша частина цинку, а сурма і нікель починають енергійно віддалятися лише після видалення значної частини решти домішок.

Свинець добре сублимує вже на початку продування, що пояснюється щодо великою летючістю його оксиду PbO. Проте найбільш інтенсивне його видалення також йде лише після окислення основної маси цинку.

Для ошлакування домішок в конвертер завантажують кварцовий флюс. Вміст в шлаках сурми і нікелю швидко збільшується до кінця процесу, а вміст в шлаках цинку, свинцю і заліза - навпаки - знижується. Конвертерний шлак, що утворюється, відносно легкоплавкий і рідкотекучий, унаслідок чого його відділення від міді і злив здійснюються достатньо легко і повно.

Нерозбавлені гази, що відходять з конвертера, містять, %: 2,2...10,4 CO₂; до 0,4 CO і 0,2...0,8 O₂. Низький вміст кисню в газах показує на високе його використання, яке складає приблизно 90...97 %. Наявність у газах CO₂ пояснюється тим, що процес вівся з великою добавкою коксу, а сильні коливання вмісту CO₂ в газах, що відходять, - тим, що в перші періоди основна маса кисню поглиналася рідким металом і йшла на горіння коксу.

Матеріальний баланс обробки чорної міді в конвертері характеризується даними, що наведені у табл. 1.21.

Таблиця 1.21 – Матеріальний баланс конвертування чорної міді, %

| Продукт конвертування | Cu | Zn | Sn | Pb | Ni | Sb | Fe |
|--------------------------------------|------|------|------|------|------|------|-----|
| Конвертерна мідь | 93,1 | – | 1,5 | 11,0 | 27,0 | 23,0 | – |
| Перший конвертерний шлак | 2,25 | 34,2 | 34,5 | 41,0 | 40,0 | 15,0 | 100 |
| Другий конвертерний шлак (оборотний) | 4,3 | 10,3 | 20,0 | 18,0 | 33,0 | 23,0 | – |
| Пил | 0,1 | 53,0 | 42,0 | 27,0 | – | 35,0 | – |
| Втрати й нев'язка балансу | 0,25 | 2,5 | 2,0 | 3,0 | – | 4,0 | – |

Конвертування чорної міді проводять, в основному, у горизонтальних конвертерах, характеристика яких наведена у табл. 1.22.

Таблиця 1.22 – Характеристика конвертерів для переробки чорної міді

| Показник | Ємність, т чорної міді | | |
|--|------------------------|-----------|-----------|
| | 40 | 45 | 60 |
| Розмір: | | | |
| конвертера (діаметр×довжина), мм | 3050×7875 | 3660×6850 | 3360×8100 |
| горловини (довжина×ширина), мм | 2300×1700 | 2300×1700 | 2650×1900 |
| Фурми: | | | |
| кількість, шт. | 36 | 36 | 39 |
| діаметр, мм | 44 | 44 | 44 |
| площа перетину, см ² | 547 | 547 | 593 |
| Кількість дуття, м ³ /(хвил·см ²) | 0,6...1,0 | 0,6...1,0 | 0,6...0,1 |

Конвертерний метал зазвичай заливають в анодні рафінувальні печі або в проміжний міксер, у якому він зберігатиметься в розплавленому стані до заливки в анодну піч. У разі потреби розливання конвертерного металу у чушки, ківш переноситься краном на розливну машину. Для відливання чушок використовують чавунні виливниці, які змащують розведеною у воді шамотною глиною. Маса виливниці повинна перевищувати масу чушки приблизно в три рази. Маса кожної чушки до 500 кг. Стійкість виливниці 450...600 відливань, а витрата - близько 6 кг на тонну міді.

Конвертерний шлак першого зливу розливається з ковша у форми, і прямує для переробки на чорну бронзу або чорну мідь. Конвертерний шлак другого зливу знов заливається краном в конвертор для переробки спільно з новою порцією чорної міді. Для розлива шлаку застосовуються конвєсрні розливні машини, що мають спеціальний пристрій для установки і подальшого нахилу ковша. Машина розрахована на розлив 8 т шлаку за годину. Вона має 70 виливниць, кожна з яких вміщає 100 кг шлаку. Швидкість руху виливниць 0,9 м / хвилину, потужність електродвигуна, що приводить в рух ланцюг з виливницями 5,8 кВт; а пристрою для нахилу ковша – 18 кВт. Основні технологічні показники конвертування чорної міді:

| | |
|--|-------------|
| Витрата чорної міді на 1 т конвертерної міді, кг | 1100...1160 |
| Загальна тривалість дуття, годин | 2,5...3,0 |
| Витрата повітря на 1 т конвертерної міді, м ³ | 250...600 |
| Витрата коксу на 1 т конвертерної міді, кг | 4...6 |
| Витрата латунних холодних присадок, кг | 200...280 |
| Витрата оборотних продуктів, кг | 10...150 |
| Витрата кварцового флюсу, кг | 40...60 |
| Тиск дуття повітря, кПа | 80...130 |

1.9 Автогенні процеси

1.9.1 Загальна характеристика

Автогенними називаються технологічні процеси, які здійснюються повністю за рахунок внутрішніх енергетичних ресурсів без витрат сторонніх джерел теплової енергії – вуглецевого палива або електричного струму. При переробці сульфідної сировини, що має достатньо високу теплотворну здатність, автогенність пірометалургійного процесу досягається за рахунок тепла екзотермічних реакцій окислення сульфідів шихти. Як окислювальний реагент при плавці можна використовувати повітря, дуття, що збагачене киснем, або технологічний кисень.

Таким чином, автогенна плавка є окислювальним процесом. При її здійсненні ступінь десульфуризації можна змінювати в широких межах, змінюючи співвідношення між кількостями матеріалу сировини і дуття. Це дозволяє в широкому діапазоні варіювати складом штейнів, аж до отримання чорної міді.

Всі автогенні плавки є суміщеними. Вони об'єднують в одному металургійному апараті процеси випалу, плавки і частково або повністю конвертування. Це дозволяє найраціональніше і локально переводити сірку шихти в газ. При цьому залежно від вмісту кисню в дутті можна отримувати газ з різним вмістом сірки, аж до чистого сірчастого ангідриду SO_2 . Автогенні процеси дозволяють створювати технологічні схеми, що забезпечують мінімальні енергетичні витрати, високу комплексність використання сировини і запобігання забрудненню повітряного і водного басейнів. Принцип автогенності при переробці сульфідних матеріалів давно використовується в металургії міді. Прикладом типових процесів з металургійної практики, можуть служити окислювальний випал сульфідних концентратів, піртова плавка і конвертування штейнів.

Ідея використання автогенного процесу для плавки мідних концентратів флотацій на штейн виникла і була вперше випробувана в СРСР і отримала надалі широкий розвиток у всьому світі. На даний час промисловістю освоєно і перебуває у розробці більше двох десятків автогенних процесів. У основі будь-якого автогенного способу плавки сульфідних мідних, мідно-цинкових і мідно-

нікелевих концентратів і руд лежить сумарна реакція окислення сульфїду залїза киснем у присутності кремнезему (1.53). Ця екзотермічна реакція протїкає в двї стадїї. Спочатку проходить окислення сульфїду залїза за реакцією (1.12), а потїм ошлакування кварцовим флюсом оксиду залїза, що утворився (1.52). При окисленні сульфїдних матерїалів можливо також переокислення залїза до магнетиту за реакцією (1.62) з подальшим його руйнуванням сульфїдом залїза за рївнянням (1.17).

Для переробки флотаційних концентратів автогеннї металургїйнї процеси можуть бути органїзованї по рїзному як технологїчно, так і апаратурно. З технологїчної точки зору такї процеси в першу чергу вїдрїзняються методом спалювання сульфїдїв, яке може бути проведене у факелї або у розплавї. При спалюванні сульфїдїв у факелї дрїбний добре висушений концентрат вдувається в розгрітїй до високих температур плавильний простїр разом з кисневмїсним дуттям. Сульфїднї частинки, знаходячись в зваженому станї, окислюються киснем дуття за реакцією (1.12) і, залежно вїд температури, частково або повнїстю розплавляються. Реакція (1.52) в цих умовах не може отримати великого розвитку, і у факелї можливо переокислення FeO до Fe₃O₄ за реакцією (1.62).

Краплї сульфїдно-оксидного розплаву, що утворилися у факелї, падають на поверхню спокїйної шлакової ванни, де продовжуються основнї фізико-хімічнї взаємодїї і перетворення, включаючи процеси шлако- і штейноутворювання і вїдстоювання. При такому методї автогенної плавки шлаки характеризуються пїдвищеним вмістом металїв, що витягують, у формї розчинених оксидїв і тонкої механїчної суспензїї. Факельне спалювання сульфїдїв використовують у всїх видах плавок у зваженому станї і частково в процесї КИВЦЕТ. На даний час до числа найтехнологїчнїших і апаратурно вїдпрацьованих автогенних процесїв вїдноситься плавка у зваженому станї (ПЗС) у всїх її рїзновидах. Зараз цей процес застосовують бїльш нїж на 30 пїдприємствах в багатьох країнах свїту для переробки мїдних, нїкелевих і пїротинових концентратїв.

ПЗС на холодному повїтряному дуттї має дуже напружений тепловий баланс і практично неможлива. Для усунення дефїциту теплового балансу можна застосовувати пїдгрів повїтря, збагачен-

ня дуття киснем або використовувати як дуття технологічний кисень (95...98 % O₂). Підігрів дуття дозволяє внести до плавильної печі додаткове фізичне тепло, а застосування збагаченого дуття або технологічного кисню скорочує втрати тепла за рахунок зменшення об'єму гарячих газів, що відходять.

На основі підігрітого до 450...500 °С повітряного дуття за рахунок тепла газів, що відходять, була розроблена плавка у зваженому стані фінською фірмою «Оутокумпу» і упроваджена в 1949 р. на заводі «Харьявалта». Теоретична база цього процесу створена у 1930-і рр. А. Н. Вольським, Г. Л. Лейзеровичем, В. А. Ванюковим.

На одному з японських заводів збіднення шлаків плавки в зваженому стані проводять в основному агрегаті, для чого у відстійній камері розміщені три занурених в шлак електроду.

ПЗС на підігрітому і збагаченому киснем дутті є на даний час найпоширенішим в кольоровій металургії автогенним процесом.

ПЗС на кисневому дутті – киснево-факельну (зважену) плавку (КФП або КЗП) – застосовують тільки на двох заводах: «Коппер-Кліфф» (Канада) і Алмаликський ГМК (Узбекистан).

У інституті ВНІЦМ (Казахстан) розроблено принципово новий спосіб і агрегат для комплексної переробки мідних, мідно-цинкових і інших колективних концентратів, що отримав назву процесу КИВЦЕТ. Кивцетна плавка – скорочена назва дуже складного по своїй структурі пірометалургійного процесу. Ця назва розшифровується як: киснево – зважена, циклонна, електротермічна плавка.

Автогенні процеси, що здійснюються в розплавах, мають особливий механізм плавки. Його елементарні стадії: плавлення завантаженої шихти і розчинення її компонентів в первинному, добре перегрітому сульфідно-оксидному розплаві, окислення сульфідів, процеси штейно- і шлакоутворення. Послідовність їх протікання в цьому випадку виділити неможливо. Фактично всі вони йдуть одночасно в певному об'ємі розплаву.

При здійсненні вказаних процесів фізико-хімічні перетворення починаються з моменту завантаження шихти в розплав, що інтенсивно перемішується. Подачу шихти можна проводити як на повер-

хню розплаву, так і вдуванням в нього разом з окислювальним реагентом. Дуття, що подається в розплав, забезпечує його інтенсивний барботаж, що сприяє прискоренню всіх фізико-хімічних процесів. Проте розділення і відстоювання рідких продуктів плавки в умовах інтенсивного барботажу відбуватися не може. Ця стадія плавки повинна проводитися в окремій зоні або в спеціальному апараті.

Ідея окислювальної плавки сульфідних концентратів в розплавах вже не одне десятиліття привертає і продовжує привертати увагу металургів. До теперішнього часу запропонована велика кількість технологічних і апаратурних варіантів автогенних плавок в розплавах. Серед них особливий інтерес представляють упроваджені в промисловому масштабі:

- плавка Ванюкова (плавка в рідкій ванні), розроблена в СРСР;
- процес «Норанда» (Канада);
- технологія безперервної плавки фірми «Мітцубісі» (Японія);
- процес «Аусмелт» (Австралія).

Принцип плавки Ванюкова полягає в тому, що сировина безперервно завантажується на поверхню розплаву, що барботується збагаченим киснем газом. У шлако-штейновій емульсії здійснюються з великою швидкістю необхідні фізико-хімічні перетворення і генерується тепло для підтримки необхідної температури. Отримані в результаті плавки шлак, штейн або чорновий метал розшаровуються в підфурменій зоні і роздільно, безперервно випускаються з печі через сифони.

Безперервну плавку сухих мідних концентратів по методу «Норанда» здійснюють в горизонтальному циліндровому поворотному апараті типу конвертеру. Дуття, збагачене киснем, вводять через фурми, розташовані на ділянці завантаження шихти. Плавку ведуть на білий матт. При цьому отримують шлаки з високим вмістом міді, які потребують збіднення.

У процесі «Мітцубісі» всі основні стадії технології – плавку, конвертування, збіднення шлаків, вогневе рафінування проводять в окремих стаціонарних печах овальної форми. Проміжні продукти безперервно перетікають з однієї печі в іншу з отриманням у кінці чорнової або анодної міді. Сухий сульфідний концентрат з флюса-

ми вдувають в плавильну піч через вертикальні фурми разом із збагаченим киснем повітрям. У електропечі відбувається розшарування і збіднення шлаку. Штейн, що відстоявся, через сифон безперервно перетікає у вертикальний конвертер.

У технології плавки Аусмелт окислення сульфідів відбувається в центрі печі подачею окислювача (суміш технічного кисню і повітря) і палива (природний газ) за допомогою вертикальної фурми, що занурюється у розплав. Фурма охолоджується повітрям. При зносі робочої частини фурма швидко міняється. Агрегат здатний переробляти кусковий матеріал і вторинну металеву сировину. Даний процес вважається одним з передових і в основному застосовується для плавки свинцевих, мідних, олов'яних, цинкових концентратів, а також для переробки лому, що містить ці метали. У табл. 1.23 наведені основні техніко-економічні показники автогенних процесів плавки на штейн.

Таблиця 1.23 – Порівняльні техніко-економічні показники деяких автогенних процесів і відбивної плавки

| Показники | ГЖВ | КФП | Оутокумпу | КИВЦЕТ | Норанда | Відбивна |
|---|-----------|--------|-----------|---------|---------|-----------|
| Питомий проплав, т/м ² на добу | 55...80 | 10 | 7,5 | 3...5 | 11 | 4...5 |
| Вміст міді, %: | | | | | | |
| - у штейні | 50 | 40 | 45...60 | 60 | 80 | 20...30 |
| - у шлаку | 0,5...0,6 | 1,2 | 1...1,5 | – | 4...7 | 0,4...0,5 |
| Вологість шихти, % | 6...8 | 1 | 1 | 1 | 10...13 | 6...8 |
| Крупність шихти, м | до 50 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | до 10 | 0,1 |
| Винесення пилю, % | 1 | 6...10 | 6...10 | – | 5 | 1...2 |
| Вміст O ₂ у дутті, % | до 95 | 95 | до 40 | 95 | до 5 | до 25 |
| Вміст SO ₂ в газах, % | 40...75 | 75 | 10...12 | 50...75 | 9,7 | 1...2 |

1.9.2 Процеси, що здійснюються спалюванням сульфідів у факелі

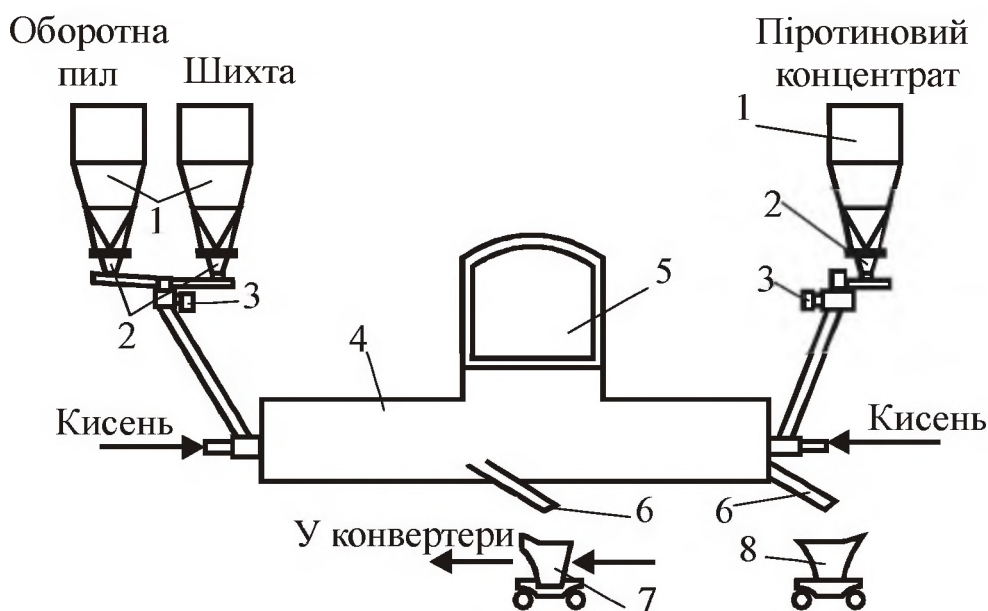
1.9.2.1 Киснево-факельна плавка

Киснево-факельна плавка [oxygen fuel-fired smelting] або киснево-зважена плавка [oxygen flash smelting] – автогенна ПЗС у факелі кисню. Суть КФП полягає в тому, що пилоподібний сульфідний концентрат вноситься у полум'яний простір печі струменем технічного кисню, що приводить до формування пило-газового факелу, у якому окислюються й розплавляються матеріали. Завершу-

ється процес утворенням у ванні печі розплаву, що розшаровується на штейн і шлак. КФП вперше впроваджена у 1953 році на заводі «Copper-Cliff» компанії «INCO» (Канада). З 60-х років ХХ віку крупний промисловий комплекс КФП по переробці мідних сульфідних концентратів експлуатується на Алмаликському мідному заводі (Узбекистан).

Відмітною особливістю ПЗС на кисневому дутті є використання для її здійснення печей з горизонтальним факелом. Можливість використання в цьому виді плавки печей з горизонтальним робочим простором обумовлена високою швидкістю окислення сульфідів в чистому кисні і щодо низькою швидкістю газових потоків в печі унаслідок невеликого об'єму технологічних газів, що утворюються.

Піч для ПЗС на кисневому дутті (96...98 % O_2) є агрегатом типу відбивної печі з пальниками на обох торцях печі і центральним відведенням газів (рис. 1.43). Заздалегідь висушена до вмісту вологи менше 0,5 % шихта (сульфідний концентрат разом з дрібним кварцовим флюсом) подається в струмінь кисню пальниками, встановленими на одній з торцевих стін печі. Штейн відстоюється під шаром шлаку, а у шлаковому розплаві протікають реакції взаємодії сульфідів з оксидами і шлакоутворення.



1 – бункери шихти; 2 – живильники; 3 – витратоміри; 4 – піч; 5 – газозвід; 6 – випускні жолоби; 7 – штейновий ківш; 8 – шлаковіз

Рисунок 1.43 – Схема комплексу киснево-зваженої плавки

На протилежній стороні печі встановлені пальники для факельного спалювання в кисні піротинового або піритового концентрату. У цьому факелі утворюються краплі бідного за вмістом міді сульфідного розплаву, що служить для промивки шлаку перед випуском з метою його збіднення. У більш пізньому варіанті печі (без збіднення шлаку) цей вузол відсутній.

Штейн у міру накопичення періодично випускають через шпур, який розташовано на одній з бічних стін печі. Випуск шлаку здійснюють з боку збіднювального торцю. Гази, що відходять і містять близько 80 % SO₂, направляють у хімічне виробництво.

Шихтовий пальник складається з двох концентричних труб. Суха шихта поступає у внутрішню трубу та інжектуюється киснем, який вводиться в кільцевий простір між трубами під надмірним тиском 160...180 кПа.

При спалюванні сульфідів у чистому кисні розвиваються високі температури (1550...1600 °С) у факелі. Якщо вміст сірки в концентраті перевищує 26...28 %, то кількість теплоти, що виділяється при спалюванні сульфідів, опиняється в надлишку. Якщо цю теплоту не віднімати, то піч перегріватиметься, а температура газів, що відходять, буде зростати. Для того, щоб прибрати надмірну теплоту і захистити стіни і склепіння від руйнування, кладку печі необхідно охолоджувати. З цією метою через кожні два ряди цегли встановлюють заставні мідні кесони, що охолоджуються водою.

Охолодження стін і склепіння заставними кесонами істотно змінює умови теплообміну в печі в порівнянні з відбивною плавкою: при відбивній плавці основна кількість теплоти передається шихті і ванні за рахунок випромінювання від розжареного факелу, стін і склепіння. При охолодженні стін і склепіння частка теплоти, що передається від них ванні випромінюванням, різко падає. Основну кількість теплоти при КВП приносять у ванну розжарені частинки шихти. Внаслідок цього, не дивлячись на великий надлишок теплоти і високу температуру в газовому просторі печі, тепловий потік на ванну за рахунок випромінювання виявляється меншим, ніж можна було б чекати. Все ж таки прогрівання нижньої частини ванни при КФП протікає краще, ніж при відбивній. Цьому сприяє промивка ванни перегрітими частинками штейну.

При високих температурах факелу в атмосфері технологічного кисню горіння сульфідів протікає дуже швидко. Вже на відстані, рівному чотирьом діаметрам сопла шихтового пальника (0,6...1,0 м), кисень повністю витрачається і горіння закінчується. Швидкість горіння сульфідів, таким чином, не впливає на кінцеву продуктивність процесу КФП. Повне використання кисню забезпечує високий теоретичний вміст SO_2 в газах, що відходять (80...85 %). Фактичний його вміст із-за значних підсосів по газовому тракту може істотно знизитися (до 30 % і нижче).

Як вже наголошувалося, при плавці концентратів з високим вмістом сірки на чистому кисні в печі створюється значний надлишок теплоти. Іноді перевищення приходу тепла над його витратою при нормальній тепловій роботі печі досягає 30 %. Таке положення на даний час ні технологічно, ні економічно не виправдано. Надалі потрібно вдосконалення методів використання теплоти і виробництва сірчаної кислоти з багатих газів. Окислення сульфідів при КФП протікає при високій температурі. Оскільки основна маса теплоти виділяється на поверхні сульфідних частинок, їх температура істотно вища, ніж середня температура печі і факелу. Прямі виміри температури частинок відсутні, проте можна припускати, що вона перевищує 1600...1700 °С. При такій високій температурі більшість частинок шихти, що переробляється, плавляться. Нерозплавленими залишаються тільки найбільш тугоплавкі оксиди SiO_2 , CaO і частинки флюсів.

Окислення кожної з сульфідних частинок концентрату протікає самостійно поза її контактом з іншою частинкою і з флюсом. При високих температурах оксиди заліза і його сульфід повністю розчиняються один в одному і утворюють гомогенний розплав системи FeO-FeS . У поверхневому шарі вюстит окислюється до магнетиту, і надалі притока компонентів реакцій до фронту їх протікання здійснюється за рахунок дифузії. У міру розчинення у первинному гомогенному сульфідно-оксидному розплаві інших сульфідів і оксидів (Cu_2S , SiO_2 , CaO) взаємна розчинність оксиду і сульфїду заліза зменшується і відбувається розпад розплаву на оксидну і сульфїдну фази. Цей процес приводить до подрібнення і без того дрібних частинок сульфїдів. Оксидна фаза, що утворюється при цьому, зба-

гачена залізом і містить підвищену кількість розчинених сульфідів. Такий механізм окислення найбільш крупних частинок концентрату. Найдрібніші ж частинки у факелі можуть окислюватися повністю, тобто всі сульфіди, включаючи і сульфіди міді, будуть переведені в оксиди. При цьому залізо практично без остачі переведеться у форму магнетиту.

З-за поганого контакту флюсів з частинками концентрату і малої швидкості розчинення SiO_2 в оксидному розплаві процес утворення шлаку у факелі печі не встигає закінчитися. Значна кількість частинок флюсів падає на поверхню шлакової ванни, так і не вступивши у взаємодію з краплями розплаву. Процес формування шлаку продовжується у ванні печі. Він зводиться до розчинення в шлаку тугоплавких оксидів SiO_2 й CaO , частковому відновленню магнетиту сульфідами, сульфідуюванню окислених сполук цінних металів, укрупненню дрібної сульфідної суспензії і відділенню її від шлаку. Якщо окислення сульфідів протікає з дуже великою швидкістю, то розчинення тугоплавких складових, що лімітується швидкістю дифузії, укрупнення дрібних сульфідних крапель і їх відділення від шлаку протікають поволі. Саме ці процеси і визначають продуктивність апарату в цілому. Мала швидкість формування шлаку і відділення від нього штейну вимушує мати в печі велику відстійну зону.

Характерною особливістю окислення сульфідів при КФП є утворення значних кількостей вищого оксиду заліза Fe_3O_4 . Умови відновлення магнетиту у ванні печі КВП недостатньо сприятливі. Взаємодія магнетиту з сульфідами може протікати лише в тому випадку, якщо рівноважний тиск SO_2 перевищуватиме сумарний атмосферний і гідростатичний тиск рідини в місці протікання реакції. Необхідна також надмірна енергія для подолання енергетичного бар'єру, пов'язаного з утворенням нової газоподібної фази.

Окрім несприятливих термодинамічних умов, реакція руйнування магнетиту характеризується малою швидкістю протікання, оскільки у ванні печі відсутній помітний конвективний масообмін. Процес фактично повністю залежить від швидкості молекулярної дифузії. Тому залишковий вміст магнетиту в шлаках КФП досягає 15...24 %. Це обумовлює підвищену розчинність сульфідів в шла-

ках і знижує міжфазне натягнення на межі шлаку зі штейном. Магнетит при окисленні частинки у факелі переважно концентрується на її поверхні, що сприяє хорошій змочуваності частинки рідким шлаком. Падаючи на поверхню ванни, така частинка відразу занурюється в шлак, утворюючи тонку шлако-штейнову емульсію. Низьке міжфазне натягнення уповільнює протікання процесу коалесценції і приводить до зростання числа зародків, що утворюються в процесі сульфідуювання в розплаві, і зменшення їх розмірів. Зрештою всі вказані вище чинники сприяють збільшенню втрат металів зі шлаком за рахунок неповноти розділення шлаку і штейну при відстоюванні.

Інша причина утворення дрібної сульфідної суспензії пов'язана з механізмом плавлення. Первинні перегріті залізисті шлаки розчиняють підвищену кількість сульфідів. У міру розчинення в них кремнезему і інших оксидів розчинність сульфідів в шлаках падає і сульфіди випадають у вигляді дрібних крапельок. Зменшується розчинність сульфідів і у міру відновлення магнетиту у ванні печі, що також супроводжується утворенням дрібної суспензії. Тому шлаки плавильної зони печі КФП характеризуються підвищеним вмістом міді (до 1,0 % і більше). Отримання багатих шлаків є принциповим недоліком всіх плавок в зваженому стані, включаючи КФП.

Метод внутрішньопічного збіднення шлаків шляхом промивки їх краплями бідного сульфідного (піротинового) розплаву недостатньо ефективний. Кількість піротинового концентрату, що використовується на збіднення, не може бути великою, оскільки велика витрата його приведе до збіднення штейну, дорожчання процесу конвертування, збільшення виходу конвертерного і відвального шлаків. При малій же витраті піротину кінцевий вміст міді в шлаках КФП не вдається отримувати нижче 0,6...0,8 %.

На даний час на заводі «Коппер-Кліф» і мідному заводі АГМК, внутрішньопічне збіднення шлаків не проводять. При спалюванні шихти у факелі потрібна висока якість її підготовки. Вона повинна бути дрібною і містити вологи не більше 0,1...0,5 %. Глибоку сушку шихти перед плавкою в зваженому стані можна проводити різними методами. Зазвичай застосовують двостадійну сушку,

завершуючи її у трубах-сушарках. Першу стадію на заводі «Коппер-Кліф» здійснюють у розпилюючих сушарках, а на мідному заводі АГМК — у трубчастих печах, що обертаються.

Необхідність глибокої сушки шихти можна віднести до недоліків КФП. Вона викликає додаткові капітальні і експлуатаційні втрати і веде до збільшених механічних втрат сировинних матеріалів. Крім того, спалювання сухого матеріалу у факелі зв'язане із значним віднесенням шихтових матеріалів з газами. Винесення пилу з печей досягає 9...12 %, що ускладнює обслуговування газового тракту, котлів-утилізаторів, збільшує кількість оборотних матеріалів і безповоротні втрати металів. При високих температурах газів можливе спікання пилу і утворення настилів у газохідній системі.

Гази, що виходять з печі, мають високу температуру (>1300 °C) і обов'язково повинні прямувати у котли-утилізатори. Труднощі, які в цьому випадку виникають, пов'язані з високим вмістом в газах SO₂ і великою їх запиленістю. З підвищенням вмісту в газах сірчистого ангідриду збільшується небезпека конденсації пари сірчаної кислоти, яка викликає швидку корозію всіх охолоджуючих елементів котла. Щоб уникнути цього температура труб і інших охолоджуючих елементів повинна бути вище за точку роси. Найефективніше тепло газів використовується при установці котлів тунельного типу, що працюють за принципом випарного охолодження та забезпечують отримання пари тиском 7...8 МПа.

КФП є значним кроком вперед у вдосконаленні технології переробки сульфідної мідної сировини в порівнянні з відбивною плавкою і плавкою в електричних печах. Її найважливіші достоїнства — використання теплоти від окислення сульфідів для процесів плавлення, а теплоти газів, що відходять, - на отримання пари. КФП у одному апараті поєднує процеси випалу і плавлення. Велика частина сірки виділяється в одному агрегаті, що приводить до підвищення її витягування і зменшенню ступеня забруднення атмосфери. Застосування чистого технологічного кисню або дуття, збагаченого киснем, забезпечує отримання газів з високим вмістом SO₂, що здешевлює їх переробку на елементну сірку або сірчану кислоту. Разом з незаперечними перевагами КФП цей процес має ряд недоліків. Найважливішими з них є: складна і дорога підготовка шихти

до плавки, високий вміст міді у відвальних шлаках, високий вміст пилу, недостатня комплексність використання сировини.

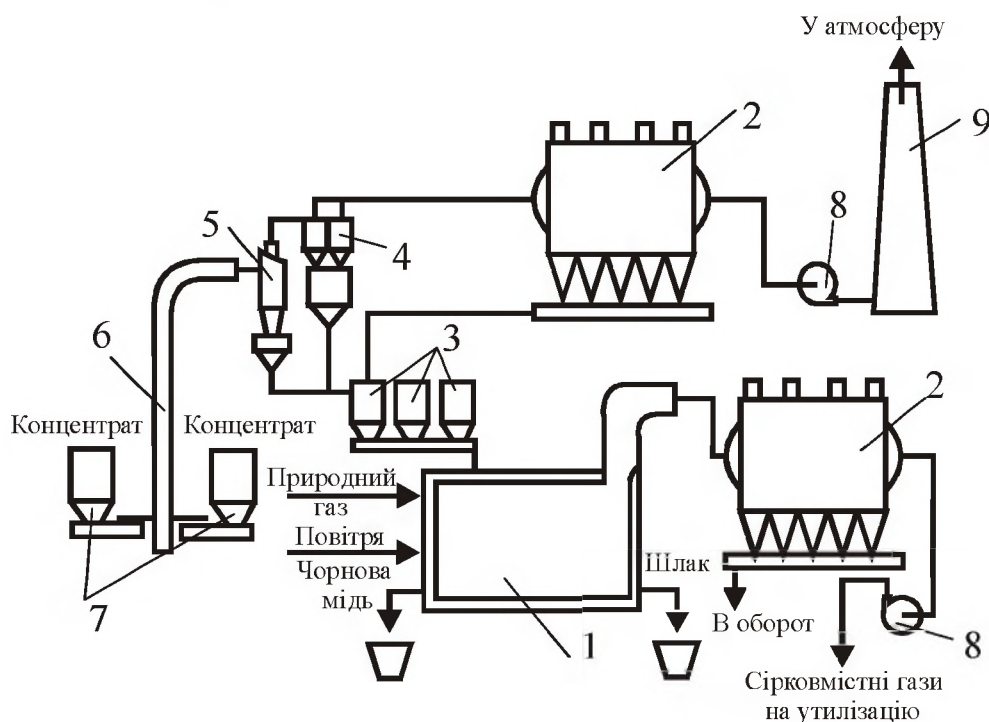
Сульфідні мідні концентрати часто як супутники міді містять цинк, свинець, кадмій, германій, індій, талій і інші елементи. Для забезпечення їх високого витягання необхідно, щоб вони концентрувалися в якомусь одному продукті. У різко окислювальних умовах КФП можуть бути досягнуті високий ступінь відгону і концентрація у пилу лише деяких елементів (наприклад, з'єднань свинцю). Цинк при плавці розподілиться між газовою фазою, шлаком і штейном. Розподіл цинку по багатьом продуктам робить практично неможливим його кінцеве високе витягування. Аналогічною буде і поведінка кадмію. Окислювальна обстановка в печі не забезпечує витягання германію і ряду інших рідкісних і розсіяних елементів.

Серйозним ускладненням в організації витягання цих цінних елементів, перехідних у возгони, є велике віднесення шихти. Розбавлення возгонів великою кількістю шихтового пилу різко знижує вміст в них цінних супутників, а разом з цим і ефективність переробки пилу. Техніко-економічні показники КФП у порівнянні з відбивною плавкою сирих концентратів на штейн наведені у табл. 1.24.

Таблиця 1.24 – Порівняльні техніко-економічні показники КФП і відбивної плавки

| Показники | КФП | | Відбивна плавка сирого концентрату |
|--|---------------------|-----------|------------------------------------|
| | Завод «Коппер-Кліф» | АГМК | |
| Продуктивності печі, т шихти на добу | 1500 | 1200 | 800...1200 |
| Питомий проплав, т/(м ² ·добу) | 12,8 | 10 | до 5 |
| Вміст в концентраті, %: | | | |
| - міді | 30,0 | 18,5 | 18...25 |
| - сірки | 31,5 | 35,5 | 40...45 |
| Витягування міді у штейн, % | 96 | 95 | 97...98 |
| Вміст міді у штейні, % | 45 | 40 | 25...35 |
| Вміст у шлаку, %: | | | |
| - міді | 0,75 | 0,9...1,0 | 0,4...0,45 |
| - SiO ₂ | 28...32 | 33...35 | 36...38 |
| - заліза | 37 | 41 | 32...34 |
| - Fe ₃ O ₄ | 10 | 11 | 2...6 |
| Енергетичні витрати в перерахунку на умовне паливо, кг/т шихти | 42 | 22 | 175...180 |
| Десульфурізація, % | 50...55 | 70...75 | 40...55 |
| Вміст SO ₂ в газах, % | 80 | 70...75 | 1...2 |
| Вихід газів, м ³ /т шихти | 120...140 | 120...140 | 2600...3000 |
| Витрата технологічного кисню, м ³ /т шихти | 150 | 220 | 0...60 |

На даний час патентотримач КФП - ГИПРОЦВЕТМЕТ (Росія) пропонує за короткий строк (3...6 міс.) виконати техніко-економічне обґрунтування, робочий проект цього виробництва, надати допомогу в постачанні устаткування і здійснити шефмонтаж. Пропонується новий варіант технології КФП – з одержанням чорнової міді. Принципова схема цього варіанту КФП наведена на рис. 1.44, а показники – у табл. 1.25.



1 – піч; 2 – електрофільтр; 3 – вузол завантаження; 4 – груповий циклон; 5 – циклон; 6 – сушильна труба; 7 – живильник; 8 – димосос; 9 – димова труба

Рисунок 1.44 – Схема ланцюгу апаратів мідеплавильного виробництва з технологією КФП

Таблиця 1.25 – Проектні показники екологічної і енергозбережної технології КФП

| № з/п | Найменування | Одиниця вимірювання | Показник |
|-------|--|---------------------|----------|
| 1 | Продуктивність заводу | т | 20000 |
| 2 | Витягування міді в чорнову мідь | % | 99,01 |
| 3 | Питомі капітальні витрати | дол./т міді | 800 |
| 4 | Вартість енерговитрат на 1 т міді (електроенергія, кисень, вода) | дол./т міді | 50 |
| 5 | Вартість палива (природній газ) | дол./т міді | 6,6 |
| 6 | Окупність капіталовкладень | років | 4 |
| 7. | Рентабельність | % | 10 |

1.9.2.2 Процес «Оутокумпу»

Автогенна плавка у зваженому стані [levitation smelting] пилоподібних сульфідів металів у струмі нагрітого до 450...500 °С киснево-повітряного дуття, яку розроблено фінською фірмою «Оутокумпу», переважно використовується при виробництві міді. Як синонім для цього процесу також використовують термін «фінська плавка».

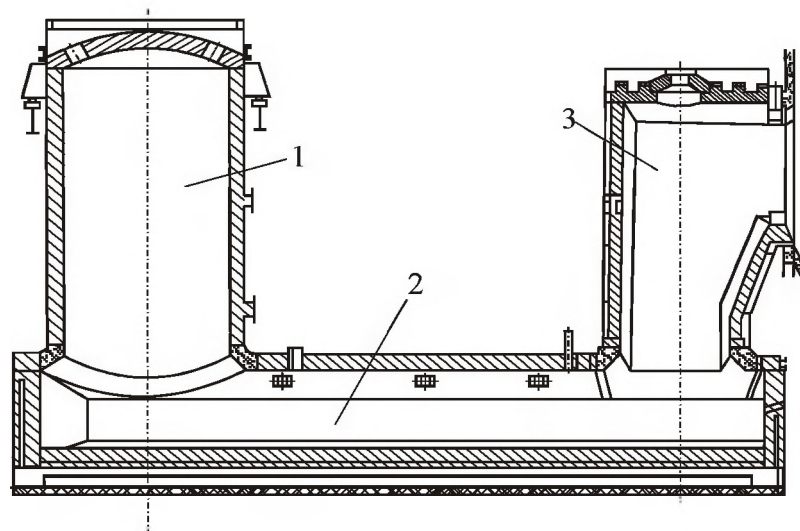
Суть процесу полягає в тому, що пилоподібні частки сульфідного концентрату вдуваються зверху через пальники в реакційну шахту печі разом з підігрітою киснево-повітряною сумішшю. У нижній – відстійній камері печі рідкі продукти плавки - штейн і шлак розшаровуються і виводяться з печі. Газ виходить з високою концентрацією SO₂. ПЗС на підігрітому дутті була майже одночасно з КФП здійснена в промисловому масштабі на фінському заводі «Харьявалта». У первинному варіанті для плавки застосовували повітряне дуття, підігріте до 400...500 °С.

Починаючи з кінця 60-х років ХХ віку, цей процес за ліцензією фірми «Оутокумпу» почали широко застосовувати на металургійних заводах багатьох країн. На даний час він упроваджений більш ніж на 30 підприємствах для переробки мідних, нікелевих і піритових концентратів.

Фінську плавку на сьогодні можна вважати автогенним процесом плавки сульфідних концентратів, який є найбільш поширеним в промисловості й технологічно і апаратурно відпрацьованим. З моменту виникнення ПЗС на підігрітому дутті зазнала істотні зміни, особливо в режимі дуття. Всі заводи, що застосовують цей вид плавки, включаючи завод «Харьявалта», використовують на даний час дуття, збагачене киснем до 30...40 %. Температура нагріву збагаченого дуття на різних заводах коливається від 200 до 1000 °С.

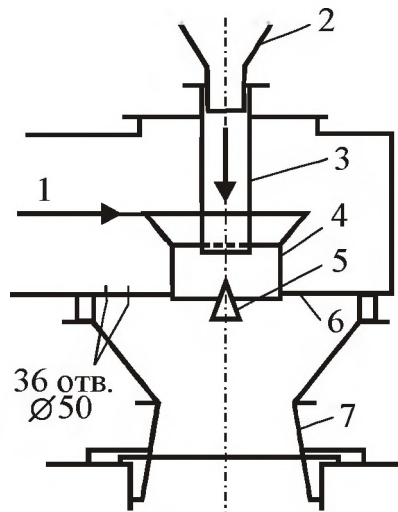
Конструкція печі ПЗС на підігрітому дутті достатньо складна – вона поєднує в собі дві вертикальні шахти (плавильну і газохід-аптейк) і горизонтальну камера-відстійник (рис. 1.45).

Тонко подрібнена шихта, заздалегідь висушена до вмісту вологи менше 0,2 %, подається через склепіння плавильної камери за допомогою спеціальних пальників (рис. 1.46).



1 – реакційна (плавильна) шахта; 2 – відстійна зона; 3 – аптейк
Рисунок 1.45 – Піч для ПЗС на підігрітому дутті

Основне призначення пальника – приготування і підготовка шихто-повітряної суміші для прискорення процесу горіння сульфідів. Перемішування шихти з дуттям досягається розбиванням струменя шихти конусом-розсікачем і подачею дуття через повітряний патрубок і розподільні ґрати.



1 – напрям дуття; 2 – шихтова воронка; 3 – завантажувальний патрубок; 4 – повітряний патрубок; 5 – конус-розсікач; 6 – розподільні ґрати; 7 – дифузор
36 отв. Ø50

Рисунок 1.46 – Схема пальника печі ПЗС заводу «Харьявалта»

Уся піч фінської плавки виконана у вигляді кладки з магнезитової цеглини. Футеровка плавильної шахти і аптейку поміщена в металеві кожухи з листової сталі. У кладку всіх елементів печі за-

кладена велика кількість елементів, що охолоджуються водою. Це дозволяє значно подовжити термін служби футеровки агрегату. Аптейк безпосередньо зчленований з котлом-утилізатором тунельного типу. У бічній стіні відстійної камери встановлено дві мідні плити, що охолоджуються водою, в яких є отвори для випуску шлаку, а в передній торцевій стіні – чавунні шпури для випуску штейну.

Печі зваженої плавки на підігрітому дутті інших мідеплавильних заводів, за винятком заводу «Тамано» (Японія), по своїй конструкції аналогічні печі заводу «Харьявалта». Піч заводу «Тамано», на відміну від решти печей, оснащена у відстійній камері електродами для перегріву шлаку і його збіднення і зміщеним у зв'язку з цим трубчастим водоохолоджувальним газоходом. Особливості механізму плавлення шихти у вертикальному факелі полягають у наступному.

Шихто-повітряна суміш з пальника поступає в розжарений простір склепіння плавильної шахти, де сульфідні запалюються. За час падіння сульфідні частинки встигають в належному ступені окислюватися, а легкоплавкі сульфідні і залістисті силікати розплавляються. Менша турбулентність руху при вільному падінні частинок і менші температури, чим при КФП, є причиною того, що швидкість окислення сульфідів в шахті менша, ніж у факелі кисневої плавки. Не дивлячись на це, при достатній висоті шахти досягається повне використання кисню дуття при заданій десульфурізації. Процес починається з прогрівання частинок, яке при малих їх розмірах протікає достатньо швидко. Коли температура частинки досягне 550...650 °С, починають інтенсивно протікати реакції дисоціації піриту і халькопіриту, що йдуть з поглинанням теплоти. Бурхливі ендотермічні реакції перешкоджають прогріванню частинок і, поки не віддалиться надмірна сірка, температура частинки істотно не підвищиться. Горить на цій стадії тільки елементна сірка. Після практично повного завершення дисоціації вищих сульфідів починається швидке окислення нижчих сульфідів. Температура матеріалу при цьому швидко зростає, досягаючи 1300...1500 °С, залежно від вмісту сірки в концентраті, вмісту кисню в дутті і температури дуття. Окислення сульфідів супроводжується утворенням великої кіль-

кості магнетиту, особливо в поверхневих шарах частинок. Окислення заліза до магнетиту залежить також від ступеня десульфурізації при плавці. Чим більше ступень десульфурізації і багаче штейни, тим більша частина заліза переводиться у форму магнетиту. Управління ступенем десульфурізації досягається зміною співвідношення між кількістю кисню, що подається з дуттям, і кількістю концентрату. Ступінь окислення частинок різного розміру різний і не відповідає середньому фактичному видаленню сірки. Крупні частинки окислюються у меншій мірі, чим дрібні, а найбільш тонкі частинки можуть окислюватися повністю.

При високій температурі газового простору в шахті печі швидко прогриваються і всі інші негорючі компоненти шихти. Їх нагрівання супроводжується дисоціацією карбонатів і інших нестійких хімічних сполук. Температура частинок флюсів при цьому декілька нижче за температуру сульфідних частинок концентрату, на яких йде виділення теплоти.

Менша турбулентність потоку при вертикальному факелі горіння сульфідної шихти в порівнянні з КФП приводить до зменшення числа зіткнень частинок між собою, внаслідок чого укрупнення частинок і процес шлакоутворення протікають в незначному ступені. Цьому сприяють і нижчі температури процесу. Переважна частина зерен флюсів падає на поверхню ванни в незмінному стані.

Краплі сульфідно-оксидного розплаву, що утворився у факелі, збагачені оксидами заліза і насичені магнетитом. При цьому частина магнетиту може знаходитися в твердому стані. Таким чином, на поверхню шлакової ванни, що знаходиться у відстійній камері печі, з вертикальної шахти падають краплі розплаву і розжарені частинки тугоплавких компонентів. У цих умовах процеси формування шлаку і штейну продовжуються і завершуються у ванні печі.

До найважливіших елементарних стадій, що протікають у відстійній камері печі, відносяться:

- сульфидування оксидів цінних металів, що утворилися у факелі;
- розчинення тугоплавких складових (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 і MgO та ін.) в первинних залізистих шлаках і формування шлаку кінцевого складу;
- відновлення магнетиту сульфідами;
- формування штейну кінцевого складу і укрупнення дрібних сульфід-

них частинок;

- розділення штейну і шлаку.

З викладеного вище витікає, що механізм протікання основних фізико-хімічних процесів при фінській плавці аналогічний такому при киснево-зваженій плавці.

Процес фірми «Оутокумпу», як і КФП, направлений на інтенсифікацію і без того швидкого окислення сульфідів і плавлення легкоплавких складових. Для прискорення найбільш повільних стадій технології (розчинення тугоплавких складових, коалесценції частинок штейну і розділення фаз в нерухомій ванні) не створені сприятливі умови. За цими причинами залишковий вміст міді в шлаку складає близько 1,5 %, що вимагає обов'язкового додаткового збіднення шлаку або в електричних печах, або шляхом виділення сульфідів із застиглих шлаків методом флотації.

При ПЗС на підігрітому дутті успішно вирішені питання теплової енергетики і використання газової сірки. Процес характеризується хорошим використанням теплоти від горіння сульфідів. Гази печей заводу «Харьявалта», що відходять, направляють у котли-утилізатори тунельного типу для отримання енергетичної пари тиском 7 МПа і далі в рекуператори або в автономні підігрівачі повітря.

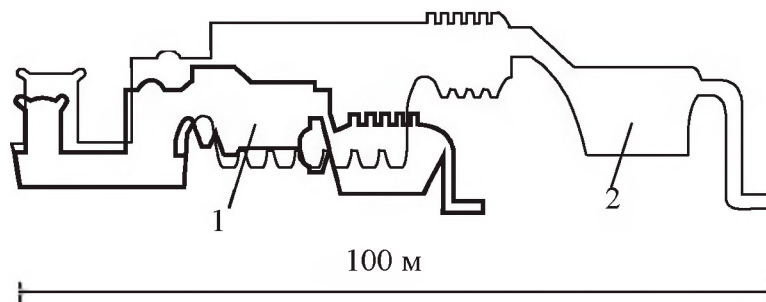
Електроенергія, що виробляється за рахунок пари не тільки покриває потреби заводу, включаючи витрати на отримання кисню, але і дозволяє передавати її надлишок в державну енергетичну систему Фінляндії. Приклад заводу «Харьявалта» переконливо свідчить про те, що правильна організація автогенного процесу дає можливість повністю здійснювати всю технологію за рахунок енергії, що виходить при спалюванні сульфідів.

У замиканні енергетичного балансу важливу роль грає вміст кисню в дутті. Якщо температура в газовому просторі печі не перевищує певного рівня, визначуваного стійкістю вогнетривів, і надмірна теплота віднімається охолоджуючими елементами, то і температура газів, що відходять з печі, при різному вмісті кисню також залишатиметься практично постійною.

Практика роботи заводу «Харьявалта» показала, що із збільшенням вмісту кисню в дутті росте витрата енергії на отримання

кисню і різко зменшується кількість пари, яка може бути отримана за рахунок теплоти газів, що відходять. Виникає потреба в сторонніх енергетичних витратах. При використанні чистого кисню енергії пари ледве достатньо на отримання кисню. При цьому енергетичний баланс успішно замикається при оптимальній концентрації кисню в дутті 35...40 %, що і прийняте на даний час на заводі «Харьвалта». Температура підігріву дуття понижена з 400...500 (повітряне дуття) до 200 °С.

Перехід на дуття, що збагачене киснем, зробив вплив також на зниження загальних капітальних і експлуатаційних витрат. При використанні збагаченого киснем дуття різко зменшуються габарити печі і, особливо, устаткування для утилізації теплоти газів і їх очищення (рис. 1.47).



1 – збагачене до 40 % кисню дуття; 2 – повітряне дуття

Рисунок 1.47 – Зміна габаритів устаткування ПЗС при збагаченні дуття киснем:

Розрахунки показали, що для заводу великої потужності капітальні витрати при плавці на збагаченому дутті нижче, ніж при плавці тільки на підігрітому повітрі, оскільки економія на устаткуванні газового тракту перевищує витрати на будівництво кисневої станції. Практично повне використання кисню на процес горіння сульфідів дозволяє отримувати багаті за вмістом SO_2 газу. При повітряному дутті воно складає 13 %, а із збільшенням вмісту кисню в дутті до 30...40 % зростає до 18...20 %.

Багаті за SO_2 газу можуть бути направлені на отримання сірчаної кислоти або перероблені на більш транспортабельну елементну сірку. Фірмою «Оутокумпу» розроблена технологія відновлення SO_2 газів, що відходять, шляхом вдування в аптейк плавильної печі твердого вуглецю, рідких або газоподібних видів палива. Про-

цес відновлення здійснюється при температурі близько 1350 °С і супроводжується отриманням елементної сірки і ряду її хімічних сполук (COS, CS₂, H₂S), як це має місце при мідно-сірчаній плавці. Для максимально повного перекладу сірки з газів у елементний стан їх, після охолодження і знепилювання, направляють на переробку, аналогічну мідно-сірчаній плавці.

У зв'язку з переробкою ретельно висушеної шихти газу ПЗС мають високу запиленість, оскільки винесення пилу при плавці досягає 7...10 %. Виділення пилу з газів здійснюється в дві стадії: грубий пил осідає в камері котла, тонкий пил уловлюється в гарячих електрофільтрах. У тонкому пилі концентруються деякі цінні елементи-супутники міді. Основні техніко-економічні показники ПЗС з використанням підігрітого дуття наведені у табл. 1.26.

Таблиця 1.26 – Основні техніко-економічні показники роботи деяких заводів, що використовують ПЗС з підігрівом дуття

| Показники | «Харьявалта» (Фінляндія) | «Саганосекі» (Японія) | «Тамано» (Японія) |
|---|-----------------------------|--------------------------|----------------------|
| Продуктивність печі, т на добу | 900 | 3330 | 1280 |
| Питомий проплав, т/м ² на добу | 11,9 | 10,9 | 9,3 |
| Вміст O ₂ у дутті, % | 35...40 | 22,1 | Повітря |
| Температура дуття, °С | 200 | 900...1000 | 450 |
| Вміст міді, %: | | | |
| - у штейні | 60 | 60 | 50 |
| - у шлаку (після збіднення) | 0,85 | 0,52 | 0,56 |
| Вміст SO ₂ у газу, % | 18...20 | 10,3 | 8...10 |
| Винесення пилу | 8...10 | 8...10 | 8...10 |
| Метод збіднення шлаку | Флотація | Флотація | Електровідстоювання |

Аналіз тенденцій розвитку ПЗС з підігрітим дуттям і КФП показують, що відмінності між цими процесами поступово згладжуються. У кисневому процесі досліджується можливість і доцільність переходу на вертикальний факел горіння. У плавці з підігрітим дуттям почато використання збагачення дуття киснем. Таким чином, відмінності зберігаються лише у вмісті кисню, ступені нагріву дуття і апаратурному оформленні. При підвищенні вмісту кисню в дутті збільшується вміст SO₂ в газах і можуть бути знижені витрати на їх переробку. Проте при цьому знижується коефіцієнт

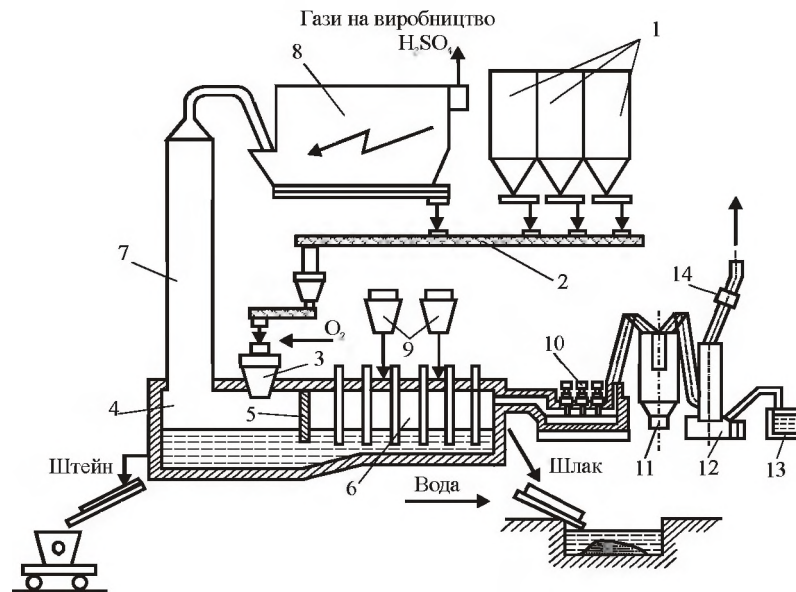
використання теплоти і зростають витрати на отримання кисню. Вибір оптимального вмісту кисню в дутті остаточно вирішується економічними розрахунками для умов конкретного підприємства. Що стосується апаратурного оформлення, то і тут зрештою повинні бути знайдені близькі оптимальні рішення. Принципова єдність технологічних основ двох різновидів ПЗС породжує спільність їх переваг і недоліків. Основними перевагами цих процесів є використання тепла спалювання сульфідів і високе витягування сірки в гази, багаті за SO_2 . Найголовніші недоліки процесу: низька питома продуктивність, високий вміст цінних компонентів у шлаках, необхідність глибокої сушки початкової шихти і пов'язане з цим велике винесення пилу, недостатня комплексність використання сировини.

1.9.2.3 Кивцетний процес

Кивцетний процес, або КИВЦЕТ-плавка [KIVCET-smelting] - є вдосконаленим різновидом ПЗС, який розроблено для переробки сульфідних мідних, мідно-цинкових і інших колективних концентратів. Процес засновано на поєднанні принципів зваженої і циклонної плавки й раціонального використання технологічного кисню і електроенергії. Стадії випалу і плавки, розділення продуктів плавки, збіднення шлаків і (за необхідністю) конденсація пари цинку протікають в одному об'єднаному агрегаті (рис. 1.48).

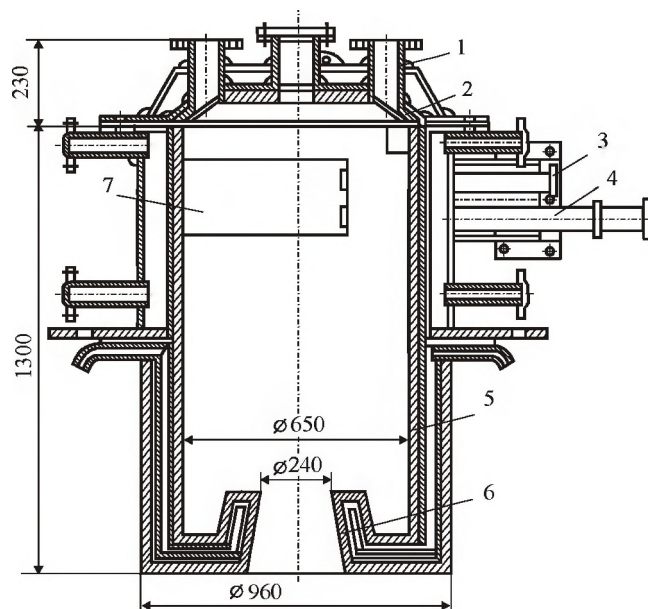
У кивцетному процесі ретельно висушений концентрат поступає зверху у циклонний пальник (рис. 1.49). Кисень з великою швидкістю (до 150 м/с) подається в циклон тангенціально (рис. 1.50). З-за великої швидкості гази отримують в циклоні швидкий обертальний рух, внаслідок чого частинки шихти відкидаються на стінки камери. При горінні сульфідів в чистому технологічному кисні розвиваються високі температури, шихта плавиться, утворюючи тонку плівку розплаву на внутрішній стінці циклону, в якому і протікають основні процеси. Перегрітий розплав стікає у відстійну камеру, де відбувається відділення штейну від шлаку. Високі швидкості окислення у атмосфері чистого кисню забезпечують його повне використання й отримання газів з високим вмістом SO_2 (75...80 %). Ці гази відводять окремо по газоходу, що примикає до камери

відстоювання, і прямують у котли-утилізатори для використання теплоти, далі в електрофільтри для уловлювання пилю і у хімічний цех для витягання сірки.



1 – бункери шихти; 2 – шнековий живильник; 3 – плавильний циклон; 4 – відстійна камера; 5 – перегородка; 6 – електровідстійник; 7 – газоохолоджувальний стояк; 8 – електрофільтр; 9 – бункери для коксу; 10 – струменевий конденсатор цинку; 11 – інерційний пиловловлювач; 12 – скруббер; 13 – камера допалювання пари цинку; 14 – рукавний фільтр

Рисунок 1.48 – Схема кивцетної установки



1 – патрубок для завантаження шихти; 2 – кришка; 3 – патрубок для мазутового пальника; 4 – патрубок, для вугільного пилю; 5 – кесонований корпус; 6 – діафрагма; 7 – введення вторинного повітря

Рисунок 1.49 – Схема циклонного пальника

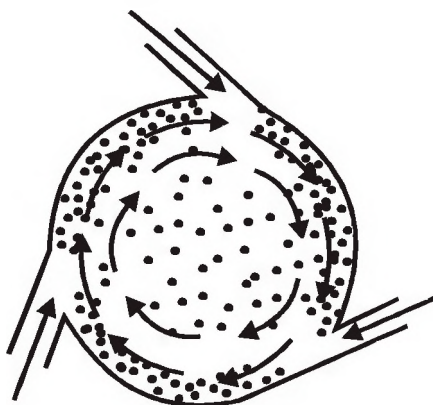


Рисунок 1.50 – Схема руху потоків газу, шихти і розплаву в горизонтальному перетині плавильного циклону

Застосування циклонних пальників дозволяє різко понизити запиленість газів і усунути таким чином один з недоліків ПЗС. Шлаковий розплав у міру накопичення перетікає у другу (електротермічну) частину кивцетного агрегату, яка призначена для його збіднення і відгону летючих компонентів шляхом відновної обробки шлаку. Для підтримки сильно відновної атмосфери і запобігання окисленню пари металів камеру збіднення ретельно герметизують. З цією метою камери відстоювання і збіднення розділяють перегородкою, що занурена у шлак, а місця введення електродів ущільнюють і використовують спеціальні завантажувальні пристрої. Для здійснення процесів відновлення у електротермічну частину агрегату завантажують твердий відновник. У цій частині печі відбуваються руйнування магнетиту, відновлення цинку до елементного стану і його випаровування, сублімація з'єднань свинцю, кадмію, германію і деяких інших рідкісних і розсіяних елементів. При високому вмісті цинку в шихті його пара, що утворюється у відновній зоні, може бути направлена на конденсацію з отриманням цинку у вигляді рідкого металу. Проте такий цинк виявляється дуже сильно забрудненим домішками і потребує дорогої операції рафінування. Тому доцільніше отримувати возгони у вигляді оксидів і потім направляти їх на гідрометалургійну переробку.

У електротермічній частині печі магнетит практично повністю відновлюється, що у поєднанні з тривалою витримкою розплавів дозволяє отримувати достатньо бідні за вмістом міді шлаки. Здійснення процесів розділення фаз у відновному середовищі дозволяє

підвищити комплексність використання сировини і понизити втрати металів зі шлаками. В цьому відношенні кивцетний процес має перевагу у порівнянні з двома попередніми різновидами ПЗС.

Процеси, що протікають при кивцетній плавці, полягають у наступному. Основним призначенням циклону є окислення сульфідів і плавлення шихти. Обидва ці процеси знаходяться в тісному взаємозв'язку і протікають одночасно. Шихта, що вдувається в розжарену до високих температур циклонну камеру, складається з порівняно легкоплавких сульфідів, тугоплавкої порожньої породи і флюсів. Тому спочатку в основному плавляться тільки сульфіди. Напіврозплавлена маса, що утворилася при цьому, відкидається за рахунок відцентрових сил на стінки циклону. Прогрів, дисоціація й займання тонкоподрібнених сульфідних частинок концентрату, починається ще у зваженому стані і продовжуються на стінці циклону. У міру окислення сульфідів накопичуються оксиди заліза і починає формуватися шлак.

Первинні шлаки, що збагачені оксидами заліза, поступово розчиняють в собі тугоплавкі складові шихти. Кількість рідкої фази зростає і вона стікає по стінці циклону у відстійну камеру.

Обов'язковою умовою успішного протікання циклонної плавки є високі температури (1500...1550 °С), які сприяють достатньо швидкому протіканню процесів, що пов'язані з формуванням розплаву і утворенням на поверхні циклону плівки розплаву. Інакше можливе утворення настилі на стінці циклону за рахунок наростання нерозчинених тугоплавких складових і магнетиту, що утворюється. Навіть кварц, якщо його завантажують у піч недостатньо дрібним, при температурах кивцетної плавки не встигає повністю розчинитися за час перебування у циклоні.

Сульфідні частинки, ще знаходячись в зваженому стані, окислюються з утворенням на поверхні оксидної плівки. При захопленні такої частинки шаром розплаву, що знаходиться на внутрішній стінці циклону, вона унаслідок хорошої змочуваності занурюватиметься в нього. Якщо сульфідна частинка з яких-небудь причин не окислиться в газовій фазі, то це відбудеться на поверхні розплаву. Надалі вона також зануриться в розплав.

Таким чином, в початковій стадії плавки розплав є шлакоштейною емульсією з переважною кількістю сульфідів, що містить тверді включення тугоплавких оксидів. У міру збільшення тривалості плавлення шихти склад шлаку і його кількість міняються. Первинний шлак у верхній частині циклону сильно збагачений оксидами заліза, а кількість шлаку відносно невелика. При стіканні розплаву вниз окислення сульфідів і розчинення у шлаку тугоплавких компонентів шихти продовжується. При цьому відносна кількість шлаку зростає, а вміст в нім оксидів заліза зменшується.

З викладеного стає очевидним, що умови окислення сульфідів і механізм формування розплавів при циклонній плавці відрізняються від механізму процесу КФП. Перш за все, пряме окислення сульфідів киснем відбувається лише в початковий момент знаходження частинки в газовому потоці. На цій короткочасній стадії окислюватися може, природно, лише невелика кількість сульфідного матеріалу. Основна маса сульфідів окислюється в плівці розплаву, що знаходиться на стінці циклону, яку покрито шаром шлакового гарнісажу. При цьому окислення розчинених сульфідів відбувається в основному непрямым шляхом за рахунок кисню вищих оксидів заліза. Це пояснюється тим, що крапельки сульфідів в плівці розплаву не мають прямого контакту з киснем. Кисень, що контактує з поверхнею розплаву, окисляє залізо шлаку до магнетиту. Потім магнетит взаємодіє з розчиненими в шлаку сульфідами і крапельками сульфідів. Для успішного протікання процесу необхідно уникати надмірного накопичення магнетиту. Для цього швидкість відновлення магнетиту повинна бути рівною або перевищувати швидкість окислення шлаку.

Окислення сульфідів у кивцетній плавці не супроводжується утворенням сульфідно-оксидних розплавів і подрібненням сульфідного зерна так, як це має місце при КФП, за виключенням, можливо, самого початкового періоду процесу. Оксиди заліза, що утворюються, відразу ж розчиняються в шлаку, минувши стадію утворення сульфідно-оксидних розплавів. Відсутність розвиненого процесу подрібнення сульфідних зерен є перевагою кивцетного процесу. На внутрішній поверхні циклону приводяться в тісний контакт

оксиди, сульфідні і продукти їх окислення. Це сприяє інтенсивному одночасному протіканню в циклоні процесів шлакоутворення і окислення. При стіканні розплаву частково відбуваються і процеси коалесценції сульфідних частинок. Повністю укрупнення частинок, розчинення кремнезему і остаточне формування шлаку і штейну в циклоні не закінчуються. Проте значне протікання цих процесів у циклоні вигідно відрізняє цей процес від кисневої і фінської плавки.

Остаточне завершення всіх фізико-хімічних взаємодій і формування шлаку і штейну у кивцетній плавці відбувається у ванні відстійної і відновної зон. Важливішими процесами, що протікають у відстійній зоні печі, є:

- відновлення магнетиту сульфідами;
- розчинення залишків кремнезему і інших оксидів;
- розподіл металів між шлаком і штейном при взаємодії сульфідів і оксидів;
- подальше укрупнення штейнових частинок і відстоювання їх від шлаку.

Умови протікання цих процесів в спокійній ванні окислювальної зони кивцетного процесу дуже близькі до таких при ПЗС. До деякої інтенсифікації цих процесів приводить перемішування ванни розплавом, що стікає з циклону. Відновлення магнетиту в окислювальній зоні, так само як і при КФП, відбувається недостатньо повно унаслідок труднощів, пов'язаних з протіканням реакції в спокійній ванні, а також з-за високого парціального тиску кисню при великій концентрації SO_2 в газах. Це обумовлює високий залишковий вміст розчиненої міді в шлаках.

При високій температурі в циклонній камері створюються сприятливі умови для сублимації легколетучих елементів – супутників міді. Особливо високий ступінь відгону свинцю і ренію. У окислювальній зоні сублимує також до 50 % цинку.

Переклад цинку в газову фазу в окислювальній зоні явище небажане, таке, що приводить до його розмазання між возгонами окислювальної і відновної зон. Для забезпечення високого витягання цинку з початкової сировини потрібно прагнути до максимального перекладу цинку в один вид возгонів. Повернення пилу окислювальної зони, що практикується на заводі, в плавильну зону печі збільшує циркуляційне навантаження і безповоротні втрати цінних

елементів-супутників. Ведення циклонної плавки при 1500...1550 °С обумовлює необхідність використання як дуття технологічного кисню. Це разом з позитивними сторонами технології негативно позначається на роботі циклонного пальника.

Дуже високі температури і агресивність розплавів, що знаходяться в постійному обертальному русі, роблять непридатними для виготовлення циклонних пальників всі відомі вогнетриві з-за їх швидкого руйнування. Це вимушує виконувати циклони з елементів, що охолоджуються водою. Безперервне переміщення всього перегрітого розплаву тонкою плівкою по інтенсивно охолоджуваній поверхні приводить до великих втрат теплоти і відповідно до істотного зниження коефіцієнту корисного використання теплотворної здатності сульфідів. Втрати теплоти так суттєві, що для циклонної плавки придатні лише концентрати з високим вмістом сірки. Дефіцит теплоти може бути покритий також подачею в циклонний пальник вуглецевого палива, наприклад природного газу.

До основних процесів, що протікають у відновній (електротермічній) зоні печі, відносяться:

- відновлення магнетиту вуглецем до FeO;
- відновлення цинку до елементного стану і його сублімація;
- укрупнення дрібних частинок штейну і відділення їх від шлаку.

Для відновлення компонентів шлаку у піч завантажують вугілля або дрібний кокс. Оскільки вугілля має значно меншу щільність, воно плаває на поверхні шлаку. Унаслідок порівняно невеликої потужності, що підводиться до електродів (електроенергія витрачається тільки на покриття теплових втрат і невеликий перегрів шлаку), циркуляція шлаку у ванні на відміну від руднотермічних печей у відстійнику невелика. У цих умовах швидкість реакцій відновлення в основному визначається швидкістю молекулярної дифузії. При значній глибині ванни і малому значенні коефіцієнту дифузії ($\sim 10^{-5}$ см²/с) швидкість відновлення навіть на поверхні ванни низька. Таким чином, у кивцетному процесі інтенсивне окислення сульфідів в циклоні поєднується з повільним відновленням шлакового розплаву у відстійнику. В результаті виграш у високих швидкостях плавлення шихти у кивцетному агрегаті зводиться практично нанівець. Ще повільнішим процесом є укрупнення тонкої сульфід-

ної суспензії і відстоювання сульфідних частинок від шлаку. Для отримання бідних відвальних шлаків необхідні тривалі витримки - до 6...12 годин. В цьому випадку вміст міді в шлаку може бути понижено до 0,25...0,40 %. Проте мала швидкість відстоювання рідких продуктів плавки додатково негативно позначається на кінцевій питомій продуктивності агрегату. Вона знаходиться на рівні продуктивності відбивних печей.

Нижче приведені основні техніко-економічні показники роботи установки КИВЦЕТ для плавки мідних концентратів:

| | |
|---|------------|
| Питомий проплав печі, т/м ² в добу | 3...5 |
| Склад концентрату: | |
| - мідь | 6,4...24,0 |
| - сірка | 25...40 |
| - SiO ₂ | 4...12 |
| - цинк | 10...20 |
| Десульфуризація, % | 65...75 |
| Вміст міді, %: | |
| - в штейні | 40...50 |
| - в шлаку | 0,3...0,6 |
| Витягування міді в штейн, % | 97...98 |
| Вміст кисню в газах, що відходять, % | 35...50 |
| Витрати коксу, кг/т шихти | 25...75 |
| Ступінь відгонки цинку з розплаву, % | 70...75 |
| Залишковий вміст цинку у шлаку, % | 2,5...4,5 |
| Витягування цинку у возгони, % | 65...70 |
| Питома витрата електроенергії в зоні відновлювання, кВт·год/т шлаку | 500...800 |

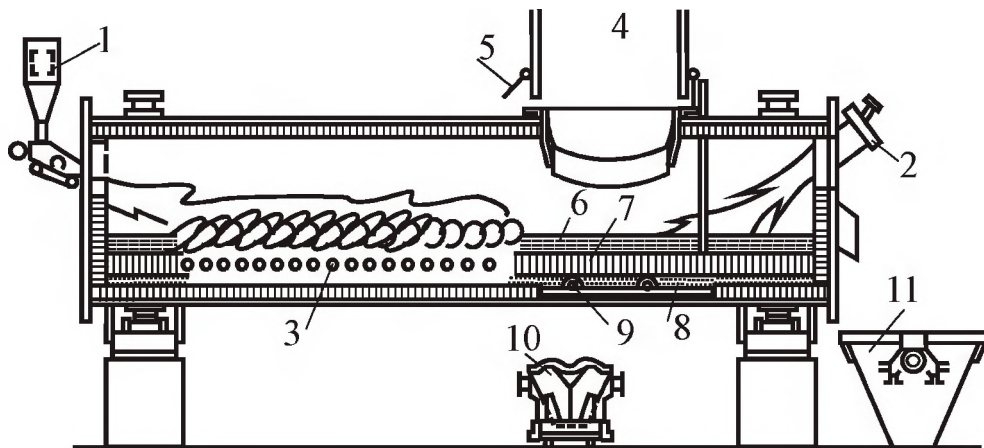
1.9.3 Автогенні процеси, що здійснюються в розплавах

1.9.3.1 Процес «Норанда»

Компанією «Норанда майнс» [Noranda Mines] (Канада) розроблена технологія безперервної плавки мідних концентратів з прямим отриманням чорної міді в горизонтальному агрегаті, що повертається, з бічним дуттям (типу конвертера). За цією технологією в 1968 р. була побудована дослідно-промислова установка, а в 1973

р. пущений промисловий комплекс продуктивністю 800 т на добу. Процес упроваджений також на двох американських заводах.

Піч процесу «Норанда» (рис. 1.51) має форму горизонтально розташованого сталевого циліндра, футерованного хромомагнетитовою цеглиною. У місцях найбільшого зносу футеровки встановлені охолоджувані водою елементи. Для компенсації недоліку теплоти від окислення сульфідів в обох торцях спочатку було встановлено газові пальники.



1 – живильник шихти; 2 – пальник; 3 – фурми; 4 – напильник; 5 – стулки; 6 – шлак; 7 – штейн; 8 – мідь; 9 – шпур; 10 – ківш для міді або штейну; 11 – ківш для шлаку

Рисунок 1.51 – Схема циліндрової плавильної печі процесу «Норанда»

По довжині піч умовно ділиться на три робочі зони. У першій зоні відбуваються окислювальне плавлення і конвертування. Гранульовану шихту завантажують в цю зону живильником з торця печі на поверхню барботуємого дуттям розплаву. У нижній частині зони окислення в промисловому агрегаті встановлено 60 фурм діаметром 54 мм, через які у шар штейну подається дуття. Спочатку плавку вели на чорнову мідь на повітряному дутті. Співвідношення кількості шихти і повітря підтримували на рівні, що забезпечує повне окислення сірки і заліза. При цьому у ванні постійно зберігався шар білого штейну, насичений міддю, що оберігало чорнову мідь від переокислення і дозволяло отримувати декілька бідніші шлаки. Проте мідь в цьому випадку виходила збагаченою сіркою і залізом (1,5 і 0,2 %, відповідно). Недолік тепла в плавильній зоні компенсувався спалюванням вуглецевого палива. Пальники працювали при

цьому на природному газі і мазуті; частково вводили тверде паливо безпосередньо на розплав. При повітряному дутті 72 % теплоти, що необхідно для плавки, поступало за рахунок теплоти екзотермічних реакцій і 28 % - від спалювання вуглецевого палива. Згідно розрахункам, повна автогенність плавки може бути досягнута при дутті, що містить 40 % O_2 . Проте навіть таке збагачення дуття киснем приводило до швидкого зносу футеровки. Тому в процесі «Норанда» максимальний досягнутий ступінь збагачення не перевищував 26...28 % O_2 . З переходом на збагачене дуття опалювання печі почали вести за допомогою тільки однієї пальника, розташованого на шлаковому торці печі. Малий ступінь збагачення дуття і розбавлення газів від спалювання сульфідів топковими газами знижують вміст в них SO_2 з 13 до 6...7 % і збільшують загальний об'єм газів, що підвищує витрати на уловлювання пилу і виробництво сірчаної кислоти. Крім того, великий об'єм газів, що відходять, і високі швидкості газових потоків у печі є причиною щодо високого винесення пилу (5 % від шихти).

Друга зона розташована в центральній частині печі і призначена для відстоювання рідких продуктів плавки — штейну або чорнової міді від шлаку. Випуск чорнової міді або штейну проводять через два шпури періодично. При плавці на чорнову мідь її рівень можна змінювати в дуже невеликих межах. Надмірне накопичення міді утрудняє роботу фурм, а повний випуск її супроводжується проскакуванням штейну.

На даний час плавку ведуть на багатий штейн. Товщину шару штейну в печі підтримують на рівні 740...860, шлаку - 300...400 мм. Температура розплаву в печі складає не вище 1250 °C. У цій же частині печі розташована горловина, яка обладнана герметизованим охолоджуваним водою напильником, який призначено для відведення газів. У третій зоні печі відстоюється і збіднюється шлак. У ній для продування через розплав відновного газу встановлено дві фурми.

На заводі «Норанда» на плавку поступає концентрат, що містить, %: 23...28 Cu; 27...32 Fe; 28...34 S; до 7 Zn; до 1,2 Pb; 2,5...8 SiO_2 . При плавці на чорнову мідь (97,4...97,7 % Cu) отримували

шлак, що містить 10...12 % Cu; 22...25 % SiO₂ і 20...26 % Fe₃O₄. Високий вміст магнетиту у шлаках підтримували навмисно. При роботі зі шлаками, насиченими магнетитом, збільшувався термін служби футеровки.

При плавці на чорновий метал пряме витягання міді з концентрату складало всього 55...58 %, при цьому в шлак переходило до 40 % міді. Переважна частина міді знаходилася в шлаку у формі металевих корольків. Флотацією охолоджених шлаків вдавалося виділити багатий концентрат і понизити вміст міді у хвостах збагачення до 0,5.

Перехід на збагачене киснем дуття дозволив підвищити продуктивність агрегату з 5..6 до 10 т/(м² за добу). Проте вивід у оборот великої кількості міді зі шлаками залишався невирішеною проблемою і завод перейшов від отримання чорнової міді на виплавку багатого штейну з 70...75 % міді. Вміст міді в шлаках при цьому знизився до 5 %, що спростило і здешевило їх збіднення.

Всі продукти плавки в печі процесу «Норанда» переміщуються в одному напрямі – прямотечіно. Отриманню багатих за вмістом міді шлаків у такому варіанті сприяє в значній мірі також той факт, що шлаки обідняються над чорновим металом або багатим штейном, тобто над фазою з високим вмістом міді

Експлуатація промислової установки на заводі «Норанда» продуктивністю 800 т концентрату на добу показала її значну технічну і економічну ефективність в порівнянні з відбивною плавкою.

Найважливішою перевагою процесу є використання теплоти горіння сульфідів і завдяки цьому зниження витрати палива, отримання постійного потоку газів із вмістом 6...8 % SO₂, істотне зниження капітальних і експлуатаційних витрат. Разом з тим організація технології в процесі «Норанда» далеко не повністю відповідає можливостям автогенних процесів. Подача дуття в шар штейну і контакт шлаку з окислювальними газами є основною причиною високого вмісту магнетиту в шлаках. Разом з низькою температурою процесу і малоефективним методом окислення сульфідів це є основною причиною високого вмісту в шлаках як розчиненої міді, так і великої кількості крапель штейну або міді. Належної промивки

шлаку штейном в процесі не передбачено. Недоліками процесу є також відносно висока витрата вуглецевого палива, велике винесення пилу і малий ступінь відгону супутніх цінних елементів (свинцю, цинку, рідкісних елементів).

Недостатньо надійним є і апаратурне оформлення процесу. Подача дуття в штейн робить небезпечним застосування кесонів, що охолоджуються водою. Стійкість же вогнетривких матеріалів в умовах барботажу недостатня навіть при невисокому вмісті кисню в дутті (~25 %). Тому тривалість кампанії плавильного агрегату складає не більше 180...200 діб. Невелика також і питома продуктивність печі, що не перевищує 10 т/(м² за добу). Значні труднощі виникають при створенні печі великої одиничної потужності.

1.9.3.2 Процес «Мітцубісі»

Особливість процесу «Мітцубісі» [MitsubishiProcess] безперервної плавки мідних концентратів на анодну мідь, розробленого японською фірмою «Мітцубісі метал корпорейшн» полягає в тому, що операції плавки, збіднення шлаків, конвертування і вогняного рафінування чорнової міді здійснюються в окремих печах. При цьому розплави з одного агрегату в іншій безперервно перетікають самопливом. На даний час промислові установки безперервної переробки мідних концентратів за способом «Мітцубісі» працюють на декількох заводах в Японії, Південній Кореї, Канаді.

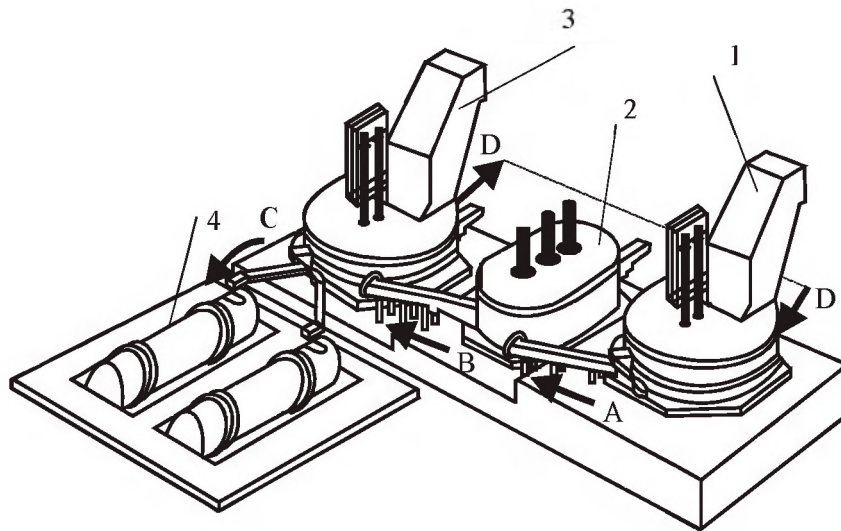
Схема промислової установки для плавки за способом «Мітцубісі» показана на рис. 1.52. Плавлення в процесі може здійснюватися автогенно або напівавтогенно. Повна автогенність плавки досягається при збагаченні дуття киснем до 45 %.

Плавильна піч заводу «Наосіма» має овальну форму з діаметрами 10,2 і 7,0 м і висотою 2 м. Глибина ванни в печі складає 800 мм, зокрема глибина шлаку 200...300 мм. Стіни печі футеровані хромомагнезитовою цеглиною, ванна – плавленою хромомагнезитовою цеглиною з водяним охолодженням на зовнішній стороні корпусу. Плавильна піч і решта агрегатів установки «Мітцубісі» може мати також в плані круглу і прямокутну форму.

У плавильну піч через склепіння введені п'ять завантажуваль-

них вертикальних фурм, через які за допомогою дуття вдувають у піч шихту. Окрім цього, на склепінні встановлено чотири мазутові пальники для розігрівання печі при пуску і у разі потреби для плавки шихти. Для роботи вертикальних фурм потрібний невеликий тиск з-за тонкого шару шлаку.

Шихта для плавки складається з концентрату, кварцу, вапняку і гранульованого конвертерного шлаку. Компоненти шихти перед плавкою висушують до вологості менше 1 %. Плавку ведуть на штейн з 65 % Cu і шлак з 30...35 % SiO₂ і 7...8 % CaO. Питома продуктивність плавильної печі при повітряному дутті складає 10 т/(м² на добу).



1 – плавильна піч; 2 – електропіч для відділення штейна від шлаку; 3 – піч для конвертування штейну; 4 – анодна піч

Потоки: А – штейн зі шлаком; В – штейн; С – чорнова мідь; D – конвертерний шлак.

Рисунок 1.52 – Установа «Мітцубісі» для плавки мідних концентратів

Підвищення концентрації кисню в дутті дозволяє збільшити питому продуктивність печі, скоротити витрату палива і підвищити вміст SO₂ в газах, що відходять. При підвищенні вмісту кисню в дутті до 45 % процес переходить в автогенний режим, при цьому питома продуктивність досягає 20 т / м за добу, а концентрація SO₂ в газах (без підсосів) підвищується до 30 %. Подальше підвищення вмісту кисню в дутті приводить до надлишку теплоти в плавильній зоні і тому недоцільно. Використання верхнього дуття дозволяє відсунути зону високих температур від стін печі і зменшити швид-

кість циркуляції розплаву поблизу кладки, що сприяє збільшенню терміну її служби. Правда, це досягається за рахунок зменшення загальної напруженості дуття, а отже, і зменшення питомої продуктивності. У зв'язку з цим навіть при збагаченні дуття киснем до 45 % обмежуються продуктивністю приблизно 20 т/м² на добу, оскільки подальше підвищення напруженості дуття приведе до швидшого зносу кладки.

Для збільшення терміну служби кладки область особливо енергійного перемішування розплаву зовні кесонована. При роботі зі штейною ванною або високим відношенням кількостей штейну до шлаку в емульсії використання як охолоджуючого агента води небезпечно із-за можливості вибуху. Застосування ж інших хладагентів не може забезпечити необхідного відведення тепла для утворення стійкого штейнового гарнісажу.

У особливо скрутних умовах працюють фурми, що охолоджуються водою. За даними фірми, навіть на повітряному дутті або дутті з невеликим збагаченням киснем (до 30 %) знос фурми складає 1...3 см за годину. При багатому за киснем дутті знос фурм буде ще швидшим.

Висота плавильної печі в процесі «Мітцубісі» прийнята рівною 2 м. Досвід роботи з барботуємою ванною показує, що висота підйому крапель розплаву досягає 4 м і більш. При такій висоті печі зведення рясно зрошується розплавом, а це приводить до швидкого зносу кладки. Стійким може бути в таких умовах лише кесоноване склепіння.

Серйозні труднощі виникають при обслуговуванні фурм у зв'язку з тим, що кільцеві зазори між охолоджуваними фурмами швидко заростають за рахунок наморожування бризок розплаву. Якщо ж ці зазори зробити великими, то різко зростуть підсоси холодного повітря у піч і знизиться вміст SO₂ в газах. Крім того, на агрегаті продуктивністю 1500 т шихти на добу при швидкості дуття 150...200 м/с повинно бути встановлене 10...15 фурм з діаметром сопла 60 мм, тобто кількість фурм велика. Установка фурм більшого діаметру не забезпечить рівномірного розподілу дуття, високого використання кисню і понизить швидкість тепло- і масообміну.

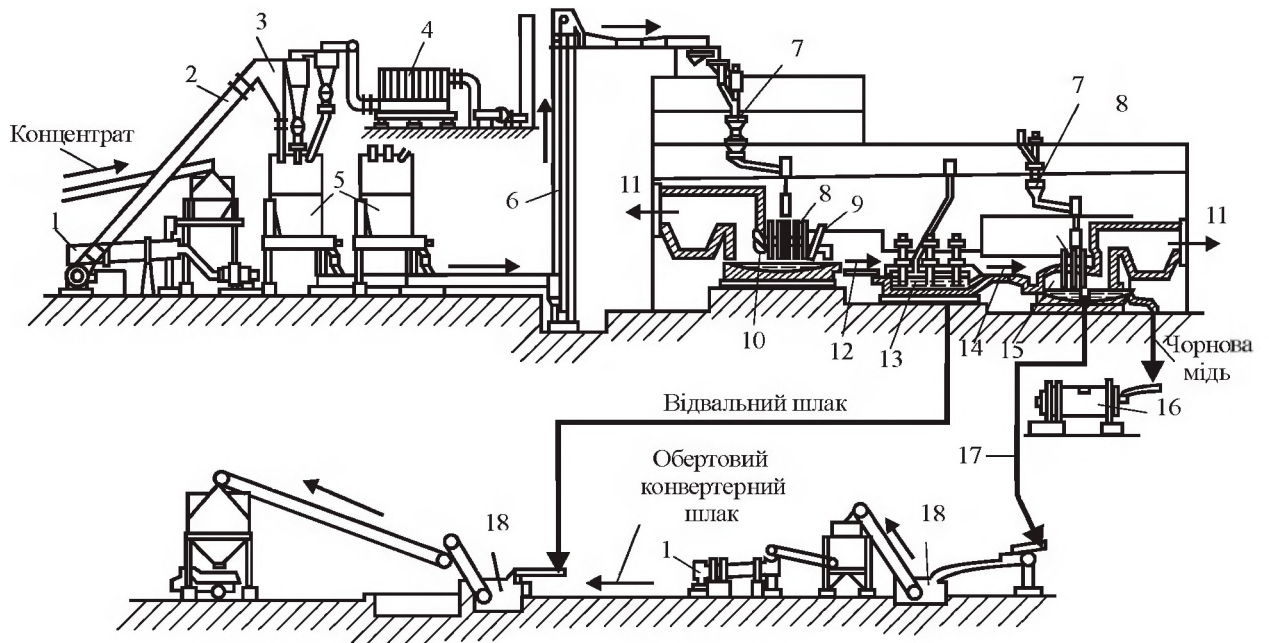
Шлак разом зі штейном безперервно випускається в електричний відстійник для їх розділення. Сумісний випуск розплаву з поверхні дозволяє тримати малий шар шлаку в печі, робить штейн доступнішим для окислення дуттям, що подається на поверхню, при меншому його тиску. Електропіч має овальну в плані форму з діаметрами 7 і 4 м ($S=25 \text{ м}^2$). Піч забезпечена трьома електродами діаметром 350 мм. Глибина ванни шлакового розплаву 600 мм. Для збіднення шлаку в піч завантажують коксову дрібницю.

Час витримки шлаку у відстійнику, розраховано на підставі габаритних розмірів печі і її годинної продуктивності, що складає 4 години. Вміст міді в шлаках до відстоювання 0,7...1,5 %, після відстоювання - 0,4...0,5 %. Витрата електроенергії складає 170 кВт·год./т шлаку. Штейн з відстійника випускають через сифон і направляють у конвертерний агрегат, шлак — на грануляцію і далі у відвал. Конвертерний агрегат також овальної форми обладнаний вісьма завантажувальними фурмами і пальником. Конвертування ведуть шляхом продування розплаву повітрям у присутності вапнякового флюсу; іноді подають як охолоджувач цементну мідь. Багатий міддю шлак складається в основному з CaO і Fe_3O_4 . Вихід шлаку складає 7...8 % від маси концентрату. Шлак гранулюють, сушать і повертають у плавильну піч. Хоча вихід конвертерного шлаку і невеликий, отримання оборотного продукту і необхідність його переливу ковшами порушують струнку технологію потокового процесу. У табл. 1.27 наведені склад концентрату і продуктів плавки агрегатів промислової установки заводу «Наосіма». Гази плавильної печі і конвертерного агрегата охолоджують в котлах-утилізаторах до 350 °С, пропускають через електрофільтр і далі направляють на виробництво сірчаної кислоти.

Таблиця 1.27 – Склад концентрату і продуктів плавки процесу «Мітцубісі», %

| Матеріал | Cu | Fe | S | SiO ₂ | CaO | Al ₂ O ₅ |
|-------------------|------|------|------|------------------|------|--------------------------------|
| Концентрат | 26,7 | 25,2 | 28,5 | 6,3 | 2,1 | 1,2 |
| Штейн | 65,7 | 9,2 | 21,9 | 32,3 | 7,8 | 2,2 |
| Відвальний шлак | 0,5 | 37,1 | 0,3 | – | 20,1 | – |
| Конвертерний шлак | 17,6 | 42,4 | 0,2 | – | – | – |
| Чорнова мідь | 98,5 | – | 0,05 | – | – | – |

Схема промислового комплексу заводу «Наосіма», що працює за способом «Мітцубісі», наведена на рис. 1.53.



1 – трубчаста сушарка; 2 – труба-сушарка; 3 – циклон; 4 – рукавний фільтр; 5 – бункери концентрату і флюсу; 6 – елеватор; 7 – завантажувальний бункер; 8 – завантажувальні фурми; 9 – топковий пальник; 10 – плавильна піч; 11 – гази, що відходять; 12 – штейно-шлаковий розплав; 13 – електропіч збіднення; 14 – штейн; 15 – конвертерний агрегат; 16 – міксер чорнової міді; 17 – конвертерний шлак; 18 – гранулятор шлаку

Рисунок 1.53 – Схема промислового комплексу процесу «Мітцубісі» на заводі «Наосіма»

При порівнянні процесу «Мітцубісі» з технологією по схемі відбивна плавка – конвертування необхідно відзначити цілий ряд його переваг:

- у 2...4 рази більша питома продуктивність;
- приблизно в два рази менше витрата палива;
- отримання багатих по SO_2 газів і скорочення викидів в атмосферу;
- зменшення капітальних і експлуатаційних витрат.

Процес має переваги по порівнянню з ПЗС у зв'язку з більшою питомою продуктивністю, меншою витратою палива, низьким вмістом міді у відвальних шлаках і меншим виносом пилу.

Безперечні переваги процесу послужили підставою до будівництва декількох крупних об'єктів.

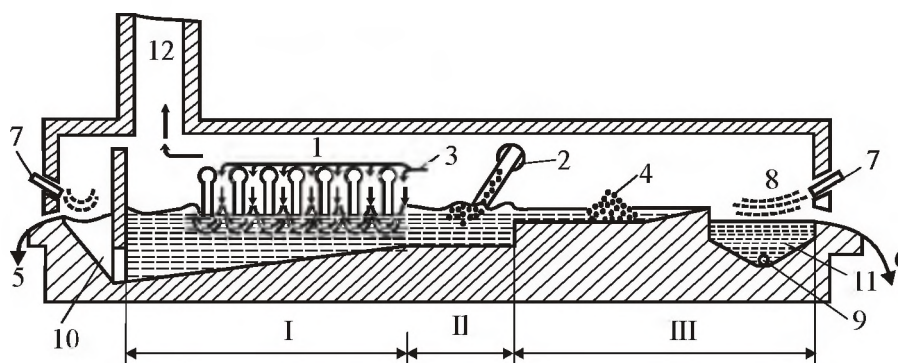
Разом з тим процес «Мітцубісі» не забезпечує високого витягання цінних елементів-супутників.

Використання верхніх фурм і вогнетривкої кладки обмежує можливість збільшення питомої продуктивності. Масо- і теплообмін на порядок менше, чим можна було б отримувати при використанні бічних фурм. Збіднення шлаків здійснюється відстоюванням в електричних печах, тобто розділення фаз недостатньо інтенсифіковано.

У процесі прийнята подача матеріалу через фурми, що вимагає глибокої сушки шихти і тонкого помелу флюсів. Введення додаткової операції — сушки зв'язано з капітальними і експлуатаційними витратами і неминуче приводить до деяких додаткових втрат.

1.9.3.3 Процес «Уоркра»

Процес «Уоркра» [Workra Process] – інший варіант процесу безперервного отримання міді з сульфідних мідних концентратів. Він був запропонований інженером Уорнером і в 1967 р. здійснений в напівпромисловому масштабі фірмою «Конзінк Ріотінто» (Австралія). При розробці і освоєнні процесу були випробувані печі різної геометричної конфігурації. Зрештою зупинилися на прямокутній печі (рис. 1.54).



I – конвертерна зона; II – плавильна зона; III – зона збіднення шлаку; 1 – вертикальні фурми для повітря; 2 – подача шихти; 3 – подача кварцу; 4 – подача концентрату або піриту; 5 – злив міді; 6 – злив шлаку; 7 – пальник; 8 – відновний газ; 9 – штейнова льотка; 10 – збірник чорнової міді; 11 – шар шлаку; 12 – газохід

Рисунок 1.54 – Схема печі «Уоркра» для плавки мідних концентратів

Будучи близьким аналогом процесу «Норанда», метод «Уоркра» має дві принципові відмітні особливості:

- використовується для плавки піч є стаціонарною;
- у зонах плавлення і конвертування здійснений протитечійний рух

штейну і чорнової міді по відношенню до шлаку.

Остання особливість стала можлива у зв'язку із завантаженням шихти у центрі печі і випуском чорнової міді і шлаку на її проти-лежних торцях.

У зоні конвертування і плавлення в розплав через стіни або склепіння в шар штейну занурені фурми. Під печі в зоні конвертації має ухил, а глибина ванни в ній в 2...4 рази більше, ніж в зоні плавлення. Штейн із зони плавлення стікає в зону конвертування і у міру його руху до збірника чорнового металу збагачується міддю.

Чорнова мідь, що виходить, осідає на під печі і сифоновим пристроєм безперервно або періодично передається на рафінування. Природно, що мідь, яка отримана у контакті зі штейном, так само, як і в процесі «Норанда», містить підвищену кількість сірки (до 1,5 %). Шлак, що утворюється в зоні отримання чорнової міді дуже багатий за вмістом міді, але у міру свого руху зліва направо контактує зі все більш бідним штейном, внаслідок чого вміст в ній міді зменшується. Шихту завантажують в зону плавлення уздовж стін укосами. У конвертерній зоні уздовж стін завантажують кварц. У зону збіднення також укосами уздовж стін завантажують концентрат або пірит. Нижче приведена зміна вмісту міді і магнетиту в шлаку у міру його руху до випускного торця, %:

| Зона печі | Cu | Fe ₃ O ₄ |
|----------------------------------|------|--------------------------------|
| Збірник міді | 11,0 | 24,0 |
| Зона плавлення | 4,0 | 16,0 |
| Початок зони збіднення | 2,2 | 8,0 |
| Перед порогом збірки шлаку | 0,79 | 2,0 |
| Збірник шлаку | 0,32 | 1,0 |

Як впливає з приведених даних, протитечійний рух розплавів навіть при отриманні чорнової міді забезпечує отримання відвальних шлаків без додаткового збіднення.

В процесі «Уоркра» плавку здійснюють на холодному повітряному дутті. Дефіцит теплоти компенсується спалюванням вуглецевого палива, витрата якого відповідно до розрахунків складає 8...9 % від маси сухого концентрату, що приблизно в два рази нижче, ніж при відбивній плавці. Автор процесу вважає, що викорис-

тання дуття, збагаченого киснем, дозволить добитися подальшого істотного зниження витрати палива. Проте при цьому не враховується, що при подачі дуття в штейн, як це має місце в процесі, збагачення дуття киснем приведе до істотного підвищення температури. І без цього швидкий знос футеровки і особливо фурм, що занурюються, стане ще швидшим.

В процесі «Уоркра» можливе роздільне відведення газів із зон плавлення і збіднення шлаку. Це дозволяє отримувати в окислювальних зонах декілька багатші за вмістом SO_2 газу, ніж в процесі «Норанда» (9...11 %). Бідніші газу зони збіднення можна використовувати для попередньої сушки концентрату. Для роздільного відведення газів у пічному просторі встановлюють перегородку.

Шлаки, що виходять в процесі «Уоркра», піддають внутрішньопічному збідненню. При використанні в напівпромислових випробуваннях піритового концентрату, як витягуючої фази, і отриманні на стадії збіднення біднішого штейну вдавалося знижувати вміст міді в шлаках до 0,3 %, а при використанні мідного концентрату – до 0,5 %. При цьому витягування міді в процесі переробки концентрату з 22...23 % Cu склало 97,8 %.

Роботу вели на відносно кислі шлаки ($\sim 38\% \text{SiO}_2$). Чорнова мідь містила 98,75 % Cu . Даних про питому продуктивність агрегату в літературі не приводиться. Враховуючи, що спеціальних заходів для прискорення процесу коалесценції і розділення фаз в процесі не передбачено, слід чекати, що час витримки шлаку в зоні збіднення промислового агрегату буде достатньо великим (4...5 годин), а питома продуктивність низькою [5...8 т/м² на добу].

Процес «Уоркра» зберігає практично всі недоліки процесу «Норанда». Безперечною гідністю цього виду плавки є реальна можливість отримання чорнової міді безпосередньо в плавильній печі. До додаткових недоліків процесу «Уоркра» слід віднести дуже швидкий знос фурм, що занурені у розплав, термін служби яких спочатку складав близько 20 годин. Розрахунки показали, що при терміні служби фурм менше п'яти діб процес слід вважати нееконічним. Промислового застосування процес «Уоркра» не отримав.

1.9.3.4 Процес Аусмелт

Процес Аусмелт [Ausmelt Technology] створено розробником J.M. Floyd із співробітниками. У основі процесу лежить плавка в печі з затопленою вертикальною фурмою [top submerged lance] – скорочено TSL. Дана технологія у 80-х роках ХХ сторіччя ліцензована двома компаніями: Mount Isa Mines (тепер Xstrata Technologies), і Ausmelt Ltd, які назвали свої розробки Isasmelt і Ausmelt, відповідно.

Базою технології є вертикально підвішена фурма, що занурюється у розплавлену ванну. Технологічні гази (повітря і кисень) і паливо вдуваються через фурму. Паливо спалюється у кінчика фурми для розігрівання печі. При вдуванні технологічних газів шлак добре перемішується. Контрольований вихровий рух технологічного повітря у фурмі достатньо інтенсивно охолоджує зовнішню трубу фурми для твердіння шлакового шару на її поверхні. Твердий шлаковий шар захищає фурму від руйнування у сильно агресивному середовищі. Ця фурма дозує технологічний газ в середу розплаву шлаку, але вона, на відміну від звичайних фурм, не «заростає» і не стимулює знос фурменного поясу. Фурми не витрачаються, проте кінцевики зношуються і їх треба періодично міняти. Заміна наконечників фурм у TSL-печі легко здійснюється з малими тимчасовими витратами, тоді як фурми - сопла ремонтуються при повному розбиранні реактору або при частковому зниженні рівня розплаву в печі із значними витратами часу.

Фурми «третього покоління», що пропоновані Ausmelt, мають конструкцію «труба в трубі». Вони виготовляються з неіржавіючої і м'якої сталі і включають спеціально сконструйовані спіральні газові завихрювачі, які дозволяють використовувати повітря і кисень під нижчим тиском у порівнянні з попередніми конструкціями фурм.

Ще одна особливість TSL-технології полягає у тому, що всі основні процеси (розплавлення сировини, перенесення енергії, реакції і первинне спалювання) відбуваються в шлаковому розплаві.

Важливою перевагою плавки матеріалів в печі Аусмелт є можливість переробки сировинних матеріалів широкого діапазону без попередньої підготовки і сушки. Крім того, можна плавити від роз-

дроблених руд крупністю 20...30 мм до шламів і концентратів, що вдуваються у піч через фурму. Також не обмежують застосування технології такі параметри, як вологість матеріалів, їх тип (окислена або сульфідна сировина). Можливе використання будь-якого виду палива (тверде, рідке, газоподібне).

Все це, разом з простотою конструкції печі, призводить до низьких капітальних і експлуатаційних витрат в порівнянні з заводами, що використовують технології зі складними пічними агрегатами. Головними конструктивними особливостями технології "Аусмелт" є:

- затоплена фурма, покрита захисним шаром застиглому шлаку;
- введення через фурму безпосередньо в розплавлену ванну;
- циліндровий корпус, футерований зсередини огнеупором, що може охолоджуватися водою;
- завантаження матеріалу у ванну через вікно в склепінні печі або через спеціальну фурму;
- допалювання летючих і горючих компонентів над ванною у газовому просторі печі;
- злив металу і шлаку через сифон або льотки.

При необхідності проведення двох і більше операцій у безперервному циклі (наприклад, плавка і збіднення шлаку) монтується потрібна кількість печей (рис. 1.55). Розплав і шлаки переміщуються між печами, вузлами грануляції і іншими системами в основному за допомогою жолобів.

Використовується система грануляції шлаку, щоб передавати шлак на зберігання або для подальшої переробки в гранульованому вигляді. Пічні гази, що відходять, охолоджуються і очищаються в системі очищення. Як правило, це випарний газовий кулер і рукавні фільтри; може використовуватися котел-утилізатор, охолоджуваний кулер, електрофільтр і скрубери.

Завдяки простоті конструкції печі і перевагам над іншими процесами технологія "Аусмелт" широко використовується у промисловому виробництві спектру кольорових металів и утилізації різних відходів при високих температурах. Агрегати "Аусмелт" успішно працюють при переробці сировини, що містить мідь, у Китаю (6 заводів), Південній Кореї, ПАР, Росії, Індії.

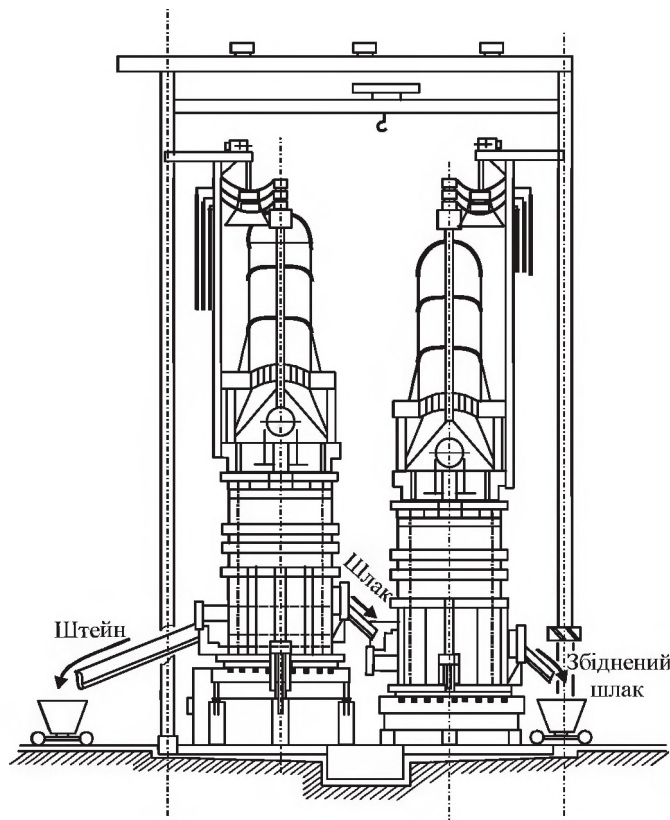


Рисунок 1.55 – Компоновка двох сполучених печей "Аусмелт"

1.9.3.5 Процес Ванюкова

1.9.3.5.1 Загальні відомості

Плавка Ванюкова [Vanyukov smelting] – нова технологія автогенної безперервної плавки сульфідних руд і концентратів, яка відрізняється тим, що сульфіди плавляться і окислюються не у ванні штейну, а в шарі шлаку.

Спочатку цей процес називався плавкою в рідкій ванні (liquid-phase melting). Процес розроблений в 1960-х рр. в Московському інституті стали і сплавів і вперше був застосований в промисловому масштабі в Росії для плавки мідних сульфідних руд і концентратів в розплаві. Після смерті наукового керівника розробки професора А. В. Ванюкова у 1986 році спеціальною ухвалою Кабінету міністрів СРСР процес перейменовано у плавку Ванюкова.

Цей автогенний процес заснований на ефекті інтенсивної теплопередачі від розплаву в плавильній печі до шихти, що завантажується безпосередньо на шлаковий розплав. Процес здійснюється з

використанням теплоти згорання сульфідних компонентів шихти, що окисляються повітрям, яке збагачене киснем, і може бути застосований для переробки мідної, нікелевої сировини, поліметалічних руд, що містять легколетучі кольорові метали.

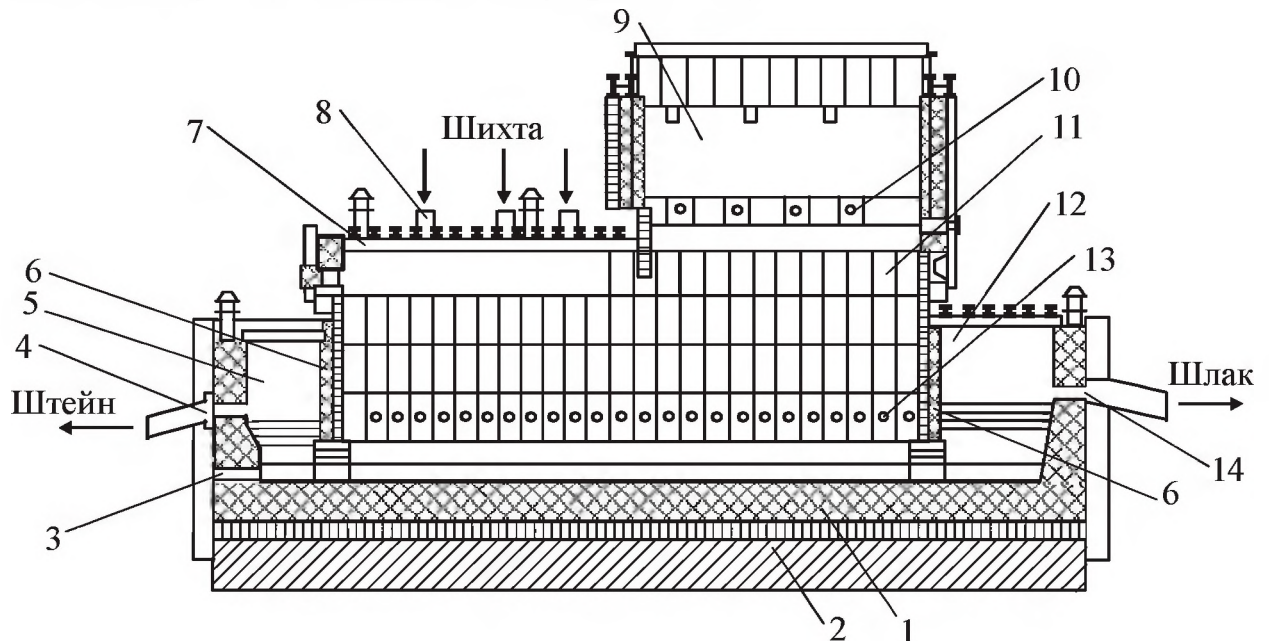
Технологія може застосовуватися для переробки різних видів напівпродуктів і відходів, наприклад, клінкерів від вельцювання цинкових матеріалів, конвертерних і плавильних шлаків поточного виробництва і старих відвалів, окислених руд чорних і кольорових металів. В печі Ванюкова можна отримувати чавун, феронікель, спалювати низькосортне вугілля, а також різні побутові і техногенні відходи. Плавці можуть піддаватися як концентрати флотації, так і кускові руди і матеріали без глибокої їх сушки. Процес плавки Ванюкова (ПВ) - одне з найбільших досягнень в металургії важких металів. Процес запатентований у ряді зарубіжних країн і впроваджений на підприємствах Росії, Казахстану, Китаю. У таблиці 1.28 наведена характеристика компонентів шихти і хімічний склад деяких сульфідних і малосірчистих матеріалів, що можуть перероблятися в печі Ванюкова.

Таблиця 1.28 – Характеристика компонентів шихти і хімічний склад матеріалів

| Матеріали | Хімічний склад матеріалів, що переробляються, % | | | | | | Вологість сировини, % не більш | Розмір шматків, мм не більш |
|---|---|---------|--------|----------|---------|------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| | Cu | S | Ni | Zn | Pb | SiO ₂ | | |
| Мідні концентрати | 10...35 | 15...30 | – | – | – | – | 8 | 10 |
| Піритові концентрати | 0,2...10 | 30...40 | – | – | – | – | Те ж | Те ж |
| Мідно-нікелеві концентрати | 1...30 | 15...40 | 1...20 | – | – | – | Те ж | Те ж |
| Мідно-цинкові концентрати | 5...20 | 15...40 | 1...15 | – | – | – | Те ж | Те ж |
| Відходи цинкового виробництва (клінкер) | 0,5...6,0 | 5...10 | – | 0,5...20 | 0,2...5 | – | Те ж | Те ж |
| Шлаки мідного виробництва | 0,5...8 | – | – | – | – | 17...30 | Те ж | Те ж |

1.9.3.5.2 Конструкція печі Ванюкова

Запропоновано декілька варіантів технологічного і апаратурного оформлення процесу залежно від складу початкової сировини і кінцевих результатів його переробки. У звичайному варіанті плавки сульфідної сировини запропоновано використовувати частково кесоновану піч шахтного типу (рис. 1.56).



1 – під; 2 – фундамент; 3 – шпуровий отвір; 4 – жолоб для штейну; 5 – штейновий сифон; 6 – розділова стінка; 7 – склепіння; 8 – отвори для шихти; 9 – аптек; 10 – верхній ярус фурм; 11 – кесонована шахта; 12 – шлаковий сифон; 13 – нижній ярус фурм; 14 – жолоб для шлаку

Рисунок 1.56 – Схема печі Ванюкова

Піч Ванюкова складається з наступних основних вузлів:

- горн з подом, що вміщає донний штейн;
- шахта, що виготовлена з трьох ярусів кесонів;
- кесонований фурмений пояс для продування розплаву;
- сифони з жолобами для безперервної видачі штейну і шлаку;
- кесоноване склепіння;
- завантажувальні пристрої;
- аптейк для відведення технологічних газів;
- каркас з майданчиками для обслуговування печі.

Оптимальна довжина промислових печей визначається потрібною одиничною потужністю агрегату, тобто його абсолютною добовою продуктивністю, і може змінюватися від 10 до 30 м і більш. Ширина печей при цьому з урахуванням можливостей дугтєвого господарства і властивостей розплавів складає 2,5...3,0 м, висота

шахти 6,0...6,5 м. Відмітною особливістю конструкції печі є високе розташування дуттєвих фурм - на 2,0...2,5 м вище поду.

Піч монтується на залізобетонному фундаменті. Для його теплоізоляції, як завжди, укладають вистилання. Прямокутний робочий простір печі виконано з охолоджуваних водою кесонів і вогнетривів. Бічні і торцеві стіни шахти змонтовані з масивних мідних кесонів із залитими усередині зміювиками. На поверхні кесонів, оберненій всередину печі, утворюється гарнісаж, який надійно захищає їх від дії високих температур і ерозії. Кесони монтують в три яруси по висоті. Нижче за кесонований пояс робочий простір виконано з хромомагнезитової цеглини на шамотній засипці.

У кесонах нижнього ярусу на висоті 2,0...2,5 м від поду передбачені отвори для монтажу охолоджуваних водою фурм для подачі дуття. Якщо необхідно, через фурми подається і вуглецеве паливо (природний газ, мазут або вугільний пил).

Через нижній ряд фурм на кожній з бічних сторін подається повітря, збагачене киснем, у разі потреби - спільно з вуглецевим паливом. Другий ряд фурм служить для підтримки розплаву у рідкотекучому стані при зупинці печі в "гарячий резерв" на декілька годин і для допалення горючих складових технологічних газів.

Для безперервного видалення штейну на одному з торців печі розташовано штейновий сифон. У розділовій стінці цього торця є перетічний канал заввишки 490 мм, що сполучає робочий простір з сифоном. Рівень штейну в печі не повинен опускатися нижче за відмітку 500 мм, щоб виключити можливість попадання шлаку у штейновий сифон. У сифоні передбачено щілиновидне вікно, через яке штейн по жолобу, що обігрівається газовими пальниками, поступає в міксер, де накопичується і його періодично випускають в ошлаковані ковші. Для аварійного випуску штейну передбачений шпуровий отвір.

З протилежного торця до печі примикає шлаковий сифон, в розділовій стінці якого передбачено перетічний канал. Шлак безперервно видаляють по кесонованому жолобу, що обігрівається, в накопичувальну шлакову ємність об'ємом приблизно 25 м³. У міру накопичення шлаку його періодично випускають в чаші залізничних шлаковозів. Накопичувальна ємність частково виконує і роль

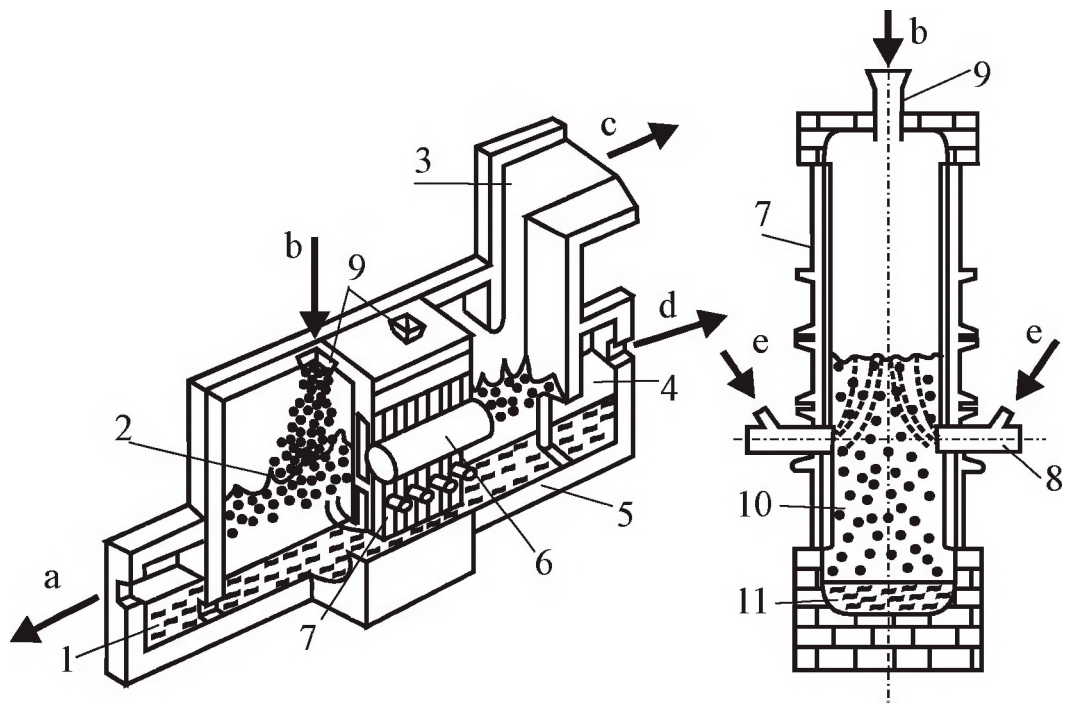
відстійника. Тому з неї приблизно один раз в добу через спеціальний шпуровий пристрій випускають 10...12 т штейну, що має той же склад, що і з штейнового сифону. Склепіння печі виконане з охолоджуваних водою коробчатих сифонів. Гази, що відходять від робочого простору, піднімаються по вертикальному газоходу прямокутного перетину, який виконано з вогнетривкої цеглини. До газоходу примикає кесонована пилова камера, в якій за рахунок різкого зменшення швидкості газового потоку осідають крупні фракції пилу і бризки розплаву. Вони потрапляють в бункерну частину камери, і у міру накопичення їх періодично вивантажують шнеком в оборотний пиловий бункер шихтового відділення. З пилової камери гази потрапляють у котел-утилізатор, а потім після очищення в циклонах їх передають у виробництво сірчаної кислоти.

Шихта безперервного завантажується по незалежних трактах в отвори склепіння. Проведення процесу плавки невіддільно від безперервної роботи систем, що складають комплекс ПВ: систем подачі шихти, подачі кисневмісного дуття і природного газу, систем охолодження кесонованих елементів печі, безперервного відведення продуктів плавки – шлаку, штейну і технологічних газів, очищення, охолодження і утилізації технологічних газів, аспірації. Всі кесоновані елементи печі охолоджуються оборотною хімічно очищеною водою у кількості до 1000 м³ на годину при тиску на вході в кесони і фурми 0,6 МПа.

Комплекс печі ПВ працює із споживанням різних видів вуглецевого палива (вугілля і природного газу) для технологічних потреб і для опалювання сифонів штейну і шлаку, обігріву жолобів для видачі штейну і шлаку. Основним видом палива є природний газ.

1.9.3.5.3 Особливості плавлення шихти в печі Ванюкова

При розробці процесу плавки в рідкій ванні ставилося завдання створити максимально сприятливі умови для протікання всіх фізико-хімічних процесів. Розглянемо роботу плавильної печі для автогенної і напіваавтогенної плавки сульфідних мідних концентратів з отриманням багатого штейну. Схема плавлення в печі ПВ наведена на рис. 1.57.



1 – штейновий сифон; 2 – барботуєма ванна; 3 – аптеїк; 4 – шлаковий сифон; 5 – під; 6 – дуттєвий колектор; 7 – мідні литі кесони; 8 – фурми; 9 – завантажувальна воронка; 10 – підфурменна зона; 11 – горн; а – вихід штейну; b – шихта; с – відведення газів; d – вихід шлаку; e – подача дуття

Рисунок 1.57 – Схема плавлення в печі Ванюкова

Ряд фурм умовно розділяє ванну печі на дві горизонтально розташовані зони: надфурменну і підфурменну.

У надфурменній зоні відбувається інтенсивне перемішування розплаву, шихти і газової фази. Завдяки цьому у всьому об'ємі зони підтримується оптимальний склад шлаку, відбувається швидке розчинення кварцу і інших компонентів шихти. У підфурменній зоні рухомий потік розплаву вже не перемішується, і в ній можна створювати відповідні градієнти температур, складу і інших параметрів, сприяючих збідненню шлаку і поступовому опусканню важких крапель штейну на дно печі. Шлак і штейн випускаються роздільно з нижньої частини ванни за допомогою сифонів.

Таким чином, плавлення шихти і окислення сульфідів в печі ПВ здійснюються безпосередньо в шарі розплаву.

Розглянемо детальніше процеси, що відбуваються у надфурменній зоні.

Шихта завантажується в піч на поверхню барботуємого розплаву і в результаті інтенсивного перемішування рівномірно розподіляється за всім обсягом рідкої ванни.

Завдяки дуттю кисню, що безперервно вводиться, протікають екзотермічні реакції. Тепло, що виділяється в цих реакціях, підтримує необхідну температуру процесу.

Шматочки холодної шихти при завантаженні у піч, занурюються в гарячий рідкий шлак з температурою 1250...1600 °С.. Рідкий шлак змочує поверхню твердих частинок шихти і нагріває їх до температури, при якій між ними починається інтенсивні фізичні і хімічні взаємодії, внаслідок чого формуються кінцеві продукти плавки. Одночасно, на глибині близько 0,5 м від поверхні, у шлаковий розплав подається кисневмісне дуття. Якщо необхідно для теплового балансу, то додатково подають вуглецеве паливо.

Вміст кисню в дутті для забезпечення автогенного режиму при плавці сухої шихти з вологістю менше 1...2 % складає 40...45 %. Для вологої шихти (6...8 % H₂O) потрібно 55...65 % O₂.

Швидкість руху газового струменя на зрізі фурми складає 150...220 м/с. Перемішування газом розплаву і включень матеріалів, що переробляються, інтенсифікує хімічні і фізичні взаємодії у надфурменній зоні ванни розплаву.

Такі високі швидкості подачі газового струменя забезпечують стійкий каналний характер струменя на відстані 100...400 мм від зрізу фурми. Далі рух газів дуття перестає мати каналний характер і струмінь розбивається на газові міхури. Хімічна взаємодія кисню дуття і розплаву протікає на стінках каналу, поверхні газових міхурів і крапель розплаву.

Характерною особливістю ПВ, що відрізняє її від всіх розглянутих раніше процесів, є те, що плавлення і окислення сульфідів здійснюються у ванні шлаку, а не штейну, і шлак рухається в печі не в горизонтальному напрямі, як це має місце у всіх відомих процесах плавки, а у вертикальному – зверху вниз.

Надфурменна зона печі ПВ є місцем, де відбуваються основні фізико-хімічні взаємодії – окислення компонентів шихти, розчинення кварцу і інших тугоплавких складових шихти, формування шлаку і штейну, укрупнення дрібних сульфідних частинок.

Крупні краплі сульфідів швидко осідають в шарі шлаку, багато разів промиваючи шлак за час його руху зверху вниз, і далі надходять у донну штейнову фазу. При безперервному здійсненні про-

цесу встановлюється динамічна рівновага між кількістю дрібних сульфідних частинок, що поступають із завантаженням, швидкістю їх укрупнення і відділення від шлаку. В результаті одночасного протікання цих процесів встановлюється постійний вміст сульфідних крапель у шлаку. Таким чином, всі процеси у надфурменній області протікають в шлако-штейновій емульсії з певним співвідношенням шлаку і штейну. При цьому суцільною фазою в емульсії є шлак, а фазою, що диспергує, є штейн. Шлако-штейнова емульсія перебуває приблизно на 95 % за об'ємом зі шлаку і 5 % за об'ємом зі штейну.

Окислення сульфідів є дуже швидким процесом і зазвичай не обмежує кінцеву продуктивність агрегатів. У виробничих процесах бажано не тільки не підвищувати, але навіть уповільнювати швидкість окислення сульфідів. Дійсно, великі швидкості окислення сульфідів, наприклад при продуванні рідких сульфідів киснем, приводять до надмірного підвищення температури в області фурм.

Окислення сульфідів у шлако-штейновій емульсії протікає менш інтенсивно, чим у сульфідному розплаві, фокус горіння розтягується, що дозволяє уникнути локального підвищення температури в області фурм навіть при використанні чистого кисню. Це у свою чергу полегшує завдання створення надійної і довговічної апаратури. При цьому швидкість окислення залишається достатньо високою і ступінь використання кисню на окислення сульфідів практично дорівнює 100 % при будь-якій його кількості, що подається в розплав. Таким чином, швидкість окислення сульфідів в шлако-штейновій емульсії не лімітує продуктивності агрегату. Можливість інтенсивного окислення сульфідів у шлако-штейновій емульсії без великого локального підвищення температури в області фурм є перевагою ПВ. Окислення сульфідів у шлако-штейновій емульсії є складним багатостадійним процесом, що складається з окислення крапельок штейну, окислення розчинених в шлаку сульфідів, окислення FeO шлаку до магнетиту і окислення сульфідів магнетитом. Таким чином, шлак також є передавачем кисню, причому найбільше значення має стадія окислення сульфідів, що розчинені у шлаку. Характерна особливість окислення сульфідів у емульсії полягає в тому, що воно не супроводжується утворенням первинних

залізистих шлаків і випаданням дрібних сульфідних частинок. Оксиди, що утворюються на поверхні сульфідних крапель, негайно розчиняються у шлаку, склад якого близький до кінцевого.

Відсутність умов для утворення значних кількостей дрібної сульфідної суспензії – це ще одна перевага ПВ, що створює передумови для отримання бідних відвальних шлаків.

Високий ступінь використання кисню забезпечує просте управління складом штейну і співвідношенням кількостей кисню, що подається через фурму, і концентратів, що завантажуються. Склад штейну можна регулювати в широкому діапазоні аж до отримання білого матту або навіть чорної міді.

Втрати міді зі шлаком починають різко зростати, коли її вміст у штейні перевищить 60 %. Тому при плавці на штейн збільшувати вміст міді понад 50...55 % недоцільно, якщо в технологічній схемі не передбачається спеціальне збіднення шлаку. При отриманні білого матту або чорної міді у технологічній схемі повинна обов'язково бути операція збіднення шлаків.

Розчинення тугоплавких складових шихти є одним з щодо повільних процесів. Енергійний барботаж ванни різко прискорює процес розчинення кварцу і компонентів порожньої породи, що дозволяє використовувати навіть порівняно крупні флюси. Промислові випробування показали, що при крупності кварцу близько 50 мм швидкість його розчинення не впливає на продуктивність печі, принаймні, аж до досягнення рівня питомого проплаву у 80 т шихти / м² на добу. Висока швидкість розчинення тугоплавких складових є важливою особливістю плавки в рідкій ванні.

Коалесценція дрібних крапель штейну і розділення фаз, як відомо, є процесом, що тече найбільш поволі і вимагає особливої уваги. В процесі плавки у печі ПВ створені сприятливі умови для протікання цього процесу. Енергійне перемішування ванни, наявність крапель штейну різної крупності забезпечують велику вірогідність їх зіткнення і злиття.

Дослідження показали, що при інтенсивному барботажу шлакової ванни стабільними в ній стають лише штейнові краплі певної величини. Краплі менших розмірів укрупнюються, крупні краплі дробляться. Стабільний розмір краплі залежить від енергії перемі-

шування, в'язкості шлаку і міжфазного натягнення на межі штейну і шлаку. В умовах ПВ діаметр стабільної краплі залежно від параметрів процесу і складу фаз знаходиться в межах 0,5...2,0 мм. Швидкість осідання таких крапель складає більше 6 см на хвилину, що дозволяє різко інтенсифікувати подальше відстоювання шлаку і мати відстійники малих розмірів. Завдяки цьому сумарна питома продуктивність плавильного агрегату з відстійником досягає 60...80 т/м² на добу, що більш ніж у 10 раз перевищує продуктивність відбивних печей і плавильних агрегатів процесів «Норанда» і «Уорк-ра» і у 5...6 разів таких процесів, як КФП, «Мітцубісі» і електроплавлення.

Слід зазначити, що в надфурменній зоні йде як би «сортування» частинок за крупністю. Дрібні штейнові частинки практично нерухомі щодо шлаку і тому у області фурм перемішуються разом зі шлаком. Тільки після того, як частинка досягне певної крупності (~ 0,4 мм), вона під дією сили гравітації придбає достатню вертикальну швидкість руху і може випасти із зони барботажу у підфурменну зону. Таким чином, у цю зону потрапляють в основному лише крупні краплі штейну.

Природно, що повністю виключити випадкове попадання дрібних крапель під фурми не представляється можливим. Проте і тут в печі ПВ створені сприятливі умови для «вимивання» дрібних сульфідних крапель.

Кожен елементарний об'єм шлаку за час його руху зверху вниз контактує зі 105 крупними краплями штейну. Далеко не кожне зіткнення крапель приводить до їх злиття. Як відомо, краплі штейну заряджені позитивно, причому щільність заряду суттєва. У зв'язку з цим краплі під дією електростатичних сил навіть відштовхуються один від одного. Розраховано, що лише одне з 10³...10⁴ зіткнень може привести до злиття. При такому рясному зрошуванні шлаку штейном, як це відбувається при плавці в рідкій ванні, не дивлячись на малу вірогідність злиття крапель, для кожного елементарного об'єму у підфурменній зоні залишається все ж таки до 1000 ефективних зіткнень. Завдяки цьому в шлаку, що випускається з печі, практично не залишається дрібної сульфідної суспензії. Як доведено практикою мідного заводу м. Норильськ, при плавці на штейн з

45...50 % Cu вже на випуску з сифону вміст міді в шлаках складає 0,5...0,6 %, що значно менше, ніж у будь-якому іншому автогенному процесі. Додаткове відстоювання шлаку протягом 30...50 хвилин дозволяє стійко отримувати шлаки із вмістом 0,35...0,40 % міді. Якщо до цього додати, що пилонос при плавці в рідкій ванні незначний (1,0...1,5 %), то стане зрозумілим, чому в ПВ витягування міді у штейн становить більше 98 %.

1.9.3.5.4 Поведінка магнетиту в печі ПВ

Як відомо, магнетит у шлаках характеризує міру окислення системи: із збільшенням його вмісту у шлаку різко зростає вміст розчиненої міді. Мінімальний вміст магнетиту у шлаках — обов'язкова умова досконалого плавильного процесу. Крім того, підвищення вмісту магнетиту призводить до зниження міжфазного натягнення на межі розділу штейну і шлаку, а це у свою чергу приводить до зменшення вільної енергії процесу коалесценції і зменшення розмірів стабільного зародка штейну. Процес плавки в рідкій ванні можна цілеспрямовано вести так, щоб забезпечити найбільш сприятливі умови для руйнування магнетиту.

Практично у всіх розглянутих вище автогенних процесах випуск шлаку здійснюється з поверхні, тобто шлак приводиться у стан, близький до рівноважного з газовою фазою, яка має високий окислювальний потенціал. Наслідком цього є високий вміст магнетиту у шлаку і великі втрати з ним міді. Вертикальний рух шлаку зверху вниз при плавці в рідкій ванні виводить шлак з контакту з газовою фазою і дозволяє привести його в рівновагу зі штейном. Це є одним з найважливіших моментів, що дозволяють різко понизити вміст магнетиту в шлаках ПВ.

Руйнування магнетиту в цьому випадку відбувається в основному за рахунок його взаємодії з сульфідом заліза у присутності кварцового флюсу за реакцією (1.17). Повнота протікання цієї реакції зростає при підвищенні температури, вмісту SiO_2 у шлаку і визначається необхідним рівноважним тиском SO_2 , який створюється у системі. Звідси витікає, що збільшення вмісту сірчистого ангідриду у газах за інших рівних умов веде до збільшення ступеня окислення системи в цілому.

При протіканні реакції відновлення магнетиту сульфідами в товщі спокійної ванни рівноважний тиск SO_2 повинен перевищувати зовнішній тиск плюс тиск стовпа шару шлаку у точці протікання реакції. Крім того, зародження бульбашки SO_2 у товщі шлаку вимагає додаткової енергії для подолання енергетичного бар'єру утворення нової фази. Іншими словами, при протіканні реакції рівноважний тиск повинен бути істотно більше атмосферного.

Руйнування магнетиту у барботуємій ванні протікає у сприятливіших термодинамічних умовах. Дійсно, воно термодинамічно стає можливим, якщо рівноважний тиск SO_2 буде більше його парціального тиску в барботуємому газі. Навіть при отриманні багатих газів, що містять, наприклад 50 % SO_2 , необхідний рівноважний тиск повинен бути дещо більше 0,05 МПа, що майже в три рази менше, ніж при протіканні процесу у спокійній ванні. Це означає, що при одній і тій же температурі і складу фаз реакція (1.17) протікатиме із значно більшою повнотою. До цього слід додати, що при енергійному перемішуванні розплаву і великих швидкостях тепло- і масообміну в печі ПВ забезпечується швидке протікання процесів і наближення їх до стану, що близький до рівноваги, тоді як у спокійній ванні швидкість процесів визначається повільним процесом молекулярної дифузії.

З термодинамічних характеристик і кінетичних коефіцієнтів сприятливіші умови протікання процесу відновлення магнетиту у барботуємій ванні є причиною того, що вже у надфурменній зоні вміст магнетиту виявляється невисоким. Зниженню його вмісту у цій зоні, окрім температури і підвищення кислотності шлаку, сприяє збільшення висоти шару розплаву і ширини печі. Це пояснюється тим, що об'єм кисневої зони в печі ПВ, де власне можливо надлишкове окислення шлаку, дуже обмежений, і навіть при висоті шару всього 200 мм використання кисню складає практично 100 %. Збільшення висоти шлакового шару понад 200 мм і одночасно ширини печі подовжує тривалість відновлення магнетиту і призводить до зниження його вмісту у шлаку. Практика показує, що для отримання шлаків з низьким вмістом магнетиту досить мати висоту розплаву над фурмами (з розрахунку на спокійну ванну) 400...500 мм. Оптимальна ширина печі складає при цьому 2,5...3,0 м.

Подальше відновлення магнетиту може йти при проходженні шлаком підфурменної зони. Швидкість осідання крапель штейну набагато перевищує швидкість вертикального руху шлаку вниз. Час перебування шлаку у цій зоні складає приблизно 1,5...2,0 години і весь штейн, що утворюється за цей період, промиває весь наявний в печі об'єм шлаку. Кратність промивки шлаку штейном складає порядку 10^5 , тобто за час відстоювання з певним об'ємом шлаку контактує 10^5 крапель штейну. Природно, що при такій багатократній промивці зрештою між шлаком і штейном встановлюється рівновага. Завдяки цьому кінцевий вміст магнетиту в шлаках на випуску з печі при нормальному ході процесу може бути знижено до 3...8 %, що набагато менше, ніж в інших автогенних процесах.

Таким чином, особлива організація процесу і переміщення рідких продуктів в печі ПВ, не дивлячись на подачу дуття з високим вмістом кисню і отримання багатих за SO_2 газів, що відходять, забезпечує отримання шлаків з низьким вмістом магнетиту.

1.9.3.5.5 Технологічні гази і пил ПВ

За даними досліджень, в пилу котлу-утилізатору близько половини з'єднань складають сульфіди міді і заліза, частина — це оксиди заліза і цинку, і біля третини — сульфати. Пил електрофільтру практично цілком представлений сульфатами при невеликій частці оксидів заліза. Це пояснюється тим, що частинки шихти, рухаючись по газоходу, окислюються підсосами повітря і сульфатизуються у атмосфері з високим вмістом SO_2 . Цьому сприяє пониження температури газів по довжині газоходу.

Температура газів, що відходять, становить у аптейку 1100...1300 °С. вміст діоксиду сірки у газах, що відходять, залежить від ступеня збагачення дуття і вмісту у штейні міді: чим вище відсоток збагачення дуття по кисню і нижче вміст міді у штейні, тим вище концентрація діоксиду сірки у газі. Гази, що відходять, перед подачею на виробництво сірчаної кислоти необхідно охолодити і очистити від грубого і тонкого пилу.

Зупинимося докладніше на причинах низького винесення пилу з печі ПВ. При першому погляді на процес ПВ здається незрозумілим, чому при завантаженні шихти зверху на висхідний потік газів

мало шихтового пилу виноситься з печі. Здавалося б, повинно мати місце зворотне. Проте промислова практика показує, що дійсно пиловинос невеликий, а причина цього, мабуть, полягає в тому, що при масованому завантаженні вологої шихти великим потоком основна її кількість досягає поверхні розплаву і швидко їм змочується. При цьому треба також мати на увазі, що швидкість газів в шахті печі невелика і складає всього 1,5...2,0 м/с. Невелика кількість шихтового пилу, яке все ж таки утворюється, мабуть, захоплюється і асимілюється великою кількістю бризок розплаву, що утворюються при продуванні його газами. Характерним є і гранулометричний склад пилу. Він представлений двома фракціями, що різко відрізняються: невеликими кулястими крапельками застиглої розплаву, переважно шлакового, і возгонами. Шихтові матеріали в пилу виявляються в дуже невеликій кількості.

Вміст міді у викидах, що мають вигляд крапель застиглої розплаву складає всього 3...4 %. Тобто за своїм складом вони співпадають зі складом розплаву надфурменної зони. Склад і вихід возгонів залежать від складу сировини, що переробляється.

Не дивлячись на порівняно низьке винесення бризок, це явище потрібно враховувати при конструюванні апаратів у зв'язку з можливістю забивання завантажувальних пристроїв, заростання газоходів і т. п. У зв'язку з цим завантаження шихти доцільно здійснювати за центром склепіння, а газу з печі повинні безпосередньо поступати в котел-утилізатор без проміжного газоходу.

Склад газової фази у сильній мірі залежить від вмісту кисню в дутті, складу концентрату і витрати палива. Процес однаково успішно може бути застосований як для концентратів з високим вмістом сірки, що забезпечують автогенний режим плавки, так і для концентратів з низьким змістом сірки або що взагалі не містять сірку – окислених руд, оборотних шлаків і інших матеріалів. Недолік теплоти в останніх двох випадках компенсується спалюванням вуглецевого палива (вугілля, мазуту, природного газу).

Досвід промислової експлуатації печі ПЖВ показує, що горіння природного газу в розплаві на дутті з високим вмістом кисню (45 % і більш) протікає успішно і не пов'язане з якими-небудь ускладненнями. Необхідне для компенсації недоліку теплоти вугілля мо-

жна завантажувати безпосередньо на поверхню розплаву разом з шихтою без всякої підготовки, тобто підходять дешеві сорти вугілля - рядове, шматкове. Горіння його при продуванні розплаву багатим за киснем дуттям також протікає успішно і не вимагає ніяких спеціальних заходів по управлінню цим процесом.

Склад газів, що відходять, залежить від характеру матеріалів, що переробляються, і режимів плавки.

Витрата палива визначається складом концентрату і вмістом кисню в дутті і змінюється від нуля при автогенному процесі до 12...15 % при плавці матеріалів, що не містять сірки.

Вміст SO_2 у газах при автогенному процесі визначається вмістом кисню в дутті, вологістю шихти і досягає 85...90 % при плавці сухої шихти і роботі на чистому технологічному кисні. При напів-автогенному процесі відбувається розбавлення газів продуктами горіння палива і тим більшою мірою, чим більше його витрата. Важливо звернути увагу на те, що при збільшенні витрати палива в газах, що відходять, може з'являтися елементна сірка. Ця обставина повинна враховуватися в розрахунках теплових балансів. При отриманні з газів сірчаної кислоти необхідно приймати заходи з допалювання сірки в печі або під котлами. У разі потреби отримання елементної сірки відновлення її може бути здійснене за рахунок подачі відновника у ванну печі і у газовий простір. Таким чином, в процесі плавки в печі ПВ є принципова можливість отримання як товарного продукту або елементної сірки, або багатих за вмістом SO_2 газів.

1.9.3.5.6 Поведінка супутників в окислювальних умовах ПВ

Поведінка основних супутників в окислювальних умовах, що створюються в плавильному агрегаті, визначається складом газової фази і інтенсивністю барботажу розплаву газами. Такі супутники, як Pb, Re, Ge, As, Sb, Se, Tl, сульфіді і оксиди яких володіють високою пружністю пари, більшою мірою сублімують і концентруються у возгонках. Причому перехід їх у возгони тим вище, чим багатше виходять штейни. Із-за малого винесення з печі шихтових матеріалів з пило-газовим потоком возгони характеризуються високим вмістом цінних летючих компонентів. Благородні метали Au,

Ag, Pt і Pt-оїди практично повністю переходять у штейн. Завдяки тому, що зі шлаками ПВ незначні механічні втрати сульфідів, витягування благородних металів у штейн вище на 1,0...1,5 %, ніж при відбивній плавці, КФП і фінській технології.

Унаслідок меншого ступеня окислення системи (меншого вмісту магнетиту у шлаку) також великим є витягування кобальту в штейн.

Ступінь сублимації цинку в окислювальній зоні при автогенному режимі не перевищує 10 %, що є сприятливим і дозволяє в подальшому сконцентрувати цинк у возгонах відновною обробкою шлакового розплаву в спеціальній зоні або в окремому агрегаті.

1.9.3.5.7 Особливості і можливості апаратурного оформлення ПВ

Характерна особливість ПВ – здійснення всіх реакцій у шлако-штейновій емульсії – не тільки робить сприятливий вплив на протікання найважливіших фізико-хімічних процесів, але і створює можливості для розробки і промислового застосування надійної, довговічної, зручної у монтажі і ремонті гарнісажної апаратури. Для високопродуктивних процесів, що протікають при порівняно високій температурі (~1300 °С) і енергійному перемішуванні розплаву, апарати, що виконані навіть з високосортних вогнетривів, недовговічні. Випробування показали, що хромомагнезит, періклазо-шпінелідна цеглина в цих умовах витримують не більше десяти діб. Єдиною можливістю створення стійкого апарату є використання охолоджуваних елементів плавильного простору, захищених шлаковим гарнісажем. У особливо жорстких умовах працюють фурменный пояс і самі фурми. Шахта печі, рясно зрошувана бризками на висоту 3,0...3,5 м від рівня фурм, повинна підноситися над фурмами не менше чим на 4 м і виконуватися з кесонованих елементів.

При роботі в зоні барботажу зі шлако-штейнкової емульсії на кесонах утворюється надійний шлаковий гарнісаж і створюються безпечні умови для тривалої роботи. Мала теплопровідність шлаку, особливо шлаку з підвищеним вмістом SiO₂, дозволяє мати порівняно невеликі теплові втрати з охолоджуваною водою (10...12 % від загальної витрати теплоти). Зняття тепла з 1 м² кесону за годину при нормальній роботі печі складає зазвичай 0,4...1,2 ГДж. Для

менших втрат теплоти потрібно мати у шлаку не нижче 30...32 % SiO_2 .

Для стійкої роботи кесонів не слід допускати і високих вихідних швидкостей дуття на фурмах. При надмірному її збільшенні зростають циркуляція розплаву у фурменній зоні і теплова напруга на фурмах. Промислові випробування показали, що при дотриманні вказаних умов всі кесоновані елементи працюють надійно навіть при використанні чистого кисню і високому питомому проплаві - понад 80 т/м^2 за добу.

У барботаж залучається також розплав, що знаходиться нижче за площину фурм на 250...400 мм. Тому кесонована зона повинна тягнутися на 400...500 мм нижче за площину фурм. У горні печі розплав знаходиться у відносно спокійному стані. Цю частину печі можна виконувати з вогнетривкої кладки (хромомagneзит), яку захищено із зовнішнього боку прикладними кесонами. Лещадь печі також можна виконувати з вогнетривів у формі зворотної арки у два-три накати. Спиратися лещадь повинна на подову плиту, яка у свою чергу покоїться на фундаменті.

На промисловій печі Норільського Нікелю використані литі мідні кесони у три ряди із залитими мідними трубками. Нижня частина торцевих стін виконана з глісажних труб квадратного перетину 65×65 мм з отворами діаметром 30 мм. Охолодження бічних кесонів і глісажних труб здійснюється водою. Верхня частина торцевих стін виконана з вогнетривкої кладки.

У нижньому ряду бічних кесонів на висоті 1500 мм від поду встановлені фурми діаметром 40 мм. Фурми заглиблені всередину печі приблизно на 60 мм для того, щоб краще використовувати дуття і зменшити швидкість циркуляції шлакового розплаву поблизу кесонів. Проте робота самих фурм при цьому протікає в найбільш жорстких умовах. У зв'язку з цим їх виточують з чистої міді, що проковують, і роблять охолоджуваними водою. Особливо інтенсивно повинен охолоджуватися носок фурми, що досягається великою швидкістю циркуляції води в ній. Для подачі газу (мазуту) у розплав печі, коли це необхідно, у фурми вводять трубку, що виконує роль пальника (форсунки), з таким розрахунком, щоб зріз трубки не доходив до гирла фурми. Завантаження печі слід здійснювати

по центру склепіння, розподіляючи її рівномірно по тічках. Тічки розташовуються на відстані 2...3 м одна від одної і від торцових стін.

Необхідно передбачити дві незалежні нитки подачі шихти, щоб у разі аварійної зупинки однієї нитки вся шихта могла б бути подана по іншій. Шихтовку краще здійснювати безпосередньо перед подачею шихти у піч для того, щоб уникнути її сегрегації в бункерах.

У випадках аварійних зупинок печі, які пов'язані з відключенням електроенергії, зупинкою всієї системи подачі шихти, припиненням дуття і з іншими непередбаченими випадками, виникає необхідність усунути несправність без випуску розплаву з печі. Основною небезпекою в цьому випадку є заливка фурм.

Гарячий нетривалий ремонт печі можна здійснити двома методами: швидким перекриттям фурм або опусканням рівня розплаву нижче фурм за рахунок його часткового випуску з печі.

У першому випадку піч повинна бути обладнана пристроєм для автоматичного закривання фурм, принцип дії якого полягає в наступному: у фурму майже до гирла вводять сталеву пробку конічної форми, закріплену на ломик. При цьому в гирлі фурми намерзає скориночка шлаку завтовшки 20...30 мм. При необхідності знову пустити піч в роботу металеву пробку висмикують, а скориночку шлаку легко пробивають фурмовкою.

Відкриття всіх фурм займає 10...15 хвилин. Аварійна зупинка печі продуктивністю 1500 т шихти на добу без випуску розплаву і додаткового підігріву може продовжуватися до 10...15 годин, після чого піч знов може бути виведена на нормальний режим роботи.

Інший варіант аварійної зупинки печі з опусканням рівня розплаву нижче фурм зазвичай супроводжується підігрівом печі за рахунок спалювання в печі газу або мазуту, що подаються через фурми, і завантаження на поверхню розплаву твердого вуглецевого палива. В цьому випадку зупинка печі без повного випуску розплаву може тривати до 2 діб.

Рівень штейну в печі регулюють так, щоб він перекривав перетікання у штейновий сифон на 100...150 мм. Регулювання рівня штейна в печі здійснюють висотою зливного порогу штейнового

сифону. Відстань від рівня штейну до верху перетікання в шлаковий сифон бажано мати не менше 500...600 мм, а відстань від верхньої кромки перетікання в шлаковий сифон до рівня фурм 900...1000 мм. Оптимальна відстань фурм від поду складає ~2000 мм. Висоту ванни печі регулюють висотою порогу у шлаковому сифоні.

Піч обладнана опалювальними штейновими і шлаковими жолобами, які ніколи не заростають і не вимагають чищення.

Таким чином, обслуговування печі при нормальній її роботі зводиться до контролю за дотриманням технологічного режиму, а також за роботою механізмів, топкових пристроїв і кесонів. Піч повністю герметизована, працює під невеликим розрідженням, що повністю виключає загазованість цеху. Процес піддається комплексній автоматизації і механізації.

Пуск печі у роботу починається з заливки в неї шлаку або штейну після попередньої короткочасної сушки і розігрівання. Після заливки розплаву вивід на стабільний режим займає близько 2 годин. При нормальній роботі печі на дутті, збагаченому киснем, фурми не заростають і ніяке фурмування не потрібне.

Повна зупинка печі зводиться до випуску з печі всього розплаву. Для печі добовою продуктивністю 1500 т шихти весь об'єм розплаву, що одночасно знаходиться в печі, складає всього 50 м³, тобто близько трьох великих шлаковізних чаш.

1.9.3.5.8 Техніко-економічні показники ПВ

Основними причинами гострої необхідності заміни відбивної плавки у ХХ віку стали високі вимоги з запобігання забрудненню навколишнього середовища викидами оксидів сірки та підвищення цін на енергоносії. В умовах відбивної плавки, що характеризується утворенням величезних кількостей дуже бідних за SO₂ газів, їх знешкодження вимагає великих капітальних витрат і обходиться дорого в експлуатації.

У зв'язку з цим, а також у зв'язку з необхідністю активного використання теплотворної здатності сульфідів, були розроблені і освоєні нові способи плавки мідної сировини. Головним чином це – автогенні процеси, що суміщають в собі випал, плавку і конверту-

вання. Вже в початковій стадії промислового освоєння процесу плавки Ванюкова у 70-ті роки ХХ віку була досягнута питома продуктивність, що перевищує більш ніж в 15 разів продуктивність відбивної печі при плавці сирової шихти, і в 6...8 разів продуктивність ПЗС. Процес ПВ відразу довів свою перевагу над архаїчною відбивною плавкою і багатьма відомими в світовій практиці процесами (див. табл. 1.23).

Апаратура для здійснення процесу є надійною і довговічною, вона не потребує великої кількості вогнетривів і не займає великої виробничої ділянки. Процес не вимагає складної підготовки сировини і придатний для переробки різноманітних за якістю і складом матеріалів. Управління процесом легке. Зі слів обслуговуючого персоналу у період промислово-дослідницького відпрацювання: «легше працювати на печі ПВ з непередбаченими випадками, ніж на печі відбивної плавки у звичайному технологічному режимі». На печах ПВ з робочою площею від 20 до 50 м² досягнуто наступні техніко-економічні показники:

| | |
|--|-----------|
| Продуктивність по шихті за добу (на 1 м ² розплаву у області фурм), т/м ² | 60...80 |
| Витрата кисню, м ³ /т концентрату | 150...250 |
| Збагачення дуття киснем, % | 45...95 |
| Витягання міді у штейн, % | 98,5 |
| Вміст міді у шлаку, % | 0,4...0,6 |
| Вміст міді у штейні, % | 45...75 |
| Запиленість газів, % | 0,5...0,8 |

До основних переваг ПВ відносяться:

- висока продуктивність;
- низькі капітальні і експлуатаційні витрати;
- можливість переробки шматкової сировини крупністю до 100 мм із вмістом вологи до 10 %;
- комплексне використання всіх компонентів сировини;
- мала кількість і запиленість технологічних газів, що містять SO₂;
- повністю автоматизований технологічний процес.

На даний час розроблено багато різновидів технологічного режиму і апаратурного оформлення ПВ. Приклад конструкції двозонної печі, в якій окрім проведення окислювальних процесів, можлива відновна обробка шлаків, наведено на рис.1.27.

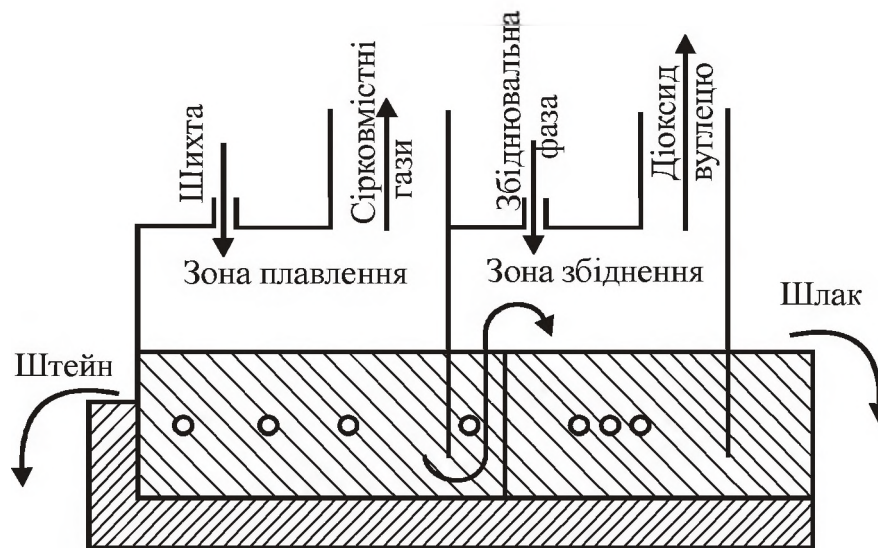


Рисунок 1.27 – Схема двозонної печі ПВ

Окрім основного використання для плавки сульфідних концентратів на штейн, піч Ванюкова придатна для ширшого застосування. Різновиди сировинних матеріалів, що переробляють і можуть бути перероблені у ПВ, наведено вище.

До перспективних напрямів відносяться, перш за все, пряме отримання чорної міді і глибоке збіднення шлаків, пряме отримання мідно-нікелевого фінштейну, плавка колективних мідно-цинкових концентратів, комплексна переробка відвальних шлаків. Заслуговує уваги також використання принципів ПВ для переробки окислених нікелевих і залізних руд.

1.10 Вогняне рафінування чорної міді

Як відмічено у розділі 1.1.5, чорнова мідь згідно ОСТУ 47-33-72 випускається шести марок з сумарним вмістом міді, золота і срібла від 99,4% (МЧ1) до 96 % (МЧ6). Найбільш строгі вимоги при цьому пред'являються до вмісту в чорновій міді вісмуту, миш'яку і сурми. Пряме використання чорної міді споживачами не допускається унаслідок того, що окрім присутності домішок, які погіршують електричні, механічні і інші властивості міді, в ній знаходяться і цінні елементи-супутники. Уся чорнова мідь підлягає обов'язковому рафінуванню. З економічних міркувань рафінування чорної міді проводять у дві стадії. Спочатку очищення міді від ряду домішок проводять методом вогняного (окислювального) рафінування, а потім - електролітичним способом.

Можливе одне електролітичне рафінування. Проте без попереднього часткового очищення міді вогняним методом електроліз стає надмірно дорогим і громіздким. Процес рафінування міді здійснюється, як правило, у два ступені: спочатку проводять вогняне рафінування, за допомогою якого вміст міді в металі підвищують до 99,2...99,4 %, а потім отриману мідь відливають у злитки - аноди і вже електролізом доводять до марок М00, М0 і лише у невеликій кількості – до марки М1.

Тому вогняне рафінування є операцією попередньою, такою, що має на меті видалити основну частину домішок, що залишилися в конвертерній міді, а при розливанні надати їй форму анодів.

Вогняне рафінування конвертерної міді здійснюється у полум'яних відбивних печах і є окислювальним процесом, що здійснюється за допомогою продування повітрям розплавленої мідної ванни з подальшим її розкисленням шляхом «дражніння».

Дражніння проводиться свіжозрубаною (сирою) деревиною або продуванням відновним газом. Домішки переходять у газову фазу або у шлак, що утворюється.

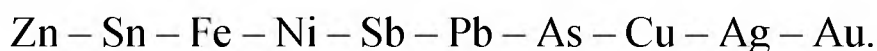
1.10.1 Теоретичні основи вогняного рафінування міді

Суть окислювального (вогняного) рафінування міді полягає у тому, що більшість домішок, які містяться в ній, мають більшу спорідненість до кисню, чим сама мідь, тому окислюються при продуванні повітрям. Крім того більшість оксидів, що утворюються при окисленні домішок, не розчинні в міді, і внаслідок цього, виділяються з міді з видаленням у вигляді шлаку і газів.

Проте вогняним рафінуванням не можна видалити такі домішки, як благородні метали і вісмут, оскільки вони мають меншу спорідненість до кисню, чим мідь, і тому не окислюватимуться, залишаючись в розплаві міді.

Домішки, що мають більшу спорідненість до кисню, чим мідь, але оксиди яких розчиняються в розплавленій міді безпосередньо або після утворення яких-небудь складніших з'єднань, можуть бути видалені вогняним рафінуванням, але віддаляються насилу і не повністю. Найчастіше для цього потрібне здійснення заходів, сприяючих руйнуванню з'єднань, що роблять той або інший оксид роз-

чинним в міді. До таких домішок, що погано виділяються з міді, в першу чергу належать нікель, сурма і, у меншій мірі, миш'як і олово. Рафінуванню сприяє летючість деяких домішок (наприклад, цинку) або їх оксидів (наприклад, As_2O_3), що дозволяє з легкістю і повнотою видаляти їх з міді. При продуванні повітрям мідного розплаву метали, що містяться в ній, окислюються відповідно до їх спорідненості до кисню в послідовності:



Така черговість окислення дотримується за умови рівної концентрації (активності) цих металів в розплаві. У ванні при великій концентрації міді, в першу чергу окислюється саме цей метал, а роль передавача кисню, металам - домішкам виконує оксид міді Cu_2O . Межі видалення металів - домішок (Me') з ванни розплаву міді визначають рівновагою реакції:



Рівновага реакції (1.69) настає при рівному тиску дисоціації оксидів міді і домішки, тобто $(P_{O_2})_{Cu_2O} = (P_{O_2})_{Me'O}$. Залежність тиску дисоціації цих оксидів від їх концентрації (активності) в розплавах описується наступним виразом:

$$(P_{O_2})_{Cu_2} = \frac{[Cu_2O]^2}{K_2[Cu]^4}; \quad (1.70)$$

$$(P_{O_2})_{Cu_2} = \frac{[Cu_2O]^2}{K_1[Cu]^4}; \quad (1.71)$$

$$\frac{[Cu_2O]^2}{K_1[Cu]^4} = \frac{[Me'O]^2}{K_2[Me']^2}. \quad (1.72)$$

При умові (1.72) константа рівноваги реакції (1.69):

$$K_c = \sqrt{\frac{K_1}{K_2}} = \frac{(Me'O)[Cu]^2}{[Me'][Cu_2O]}. \quad (1.72)$$

Звідси вміст домішки в металі

$$[\text{Me}'] = \frac{[\text{Cu}]^2 (\text{Me}'\text{O})}{K_c [\text{Cu}_2\text{O}]} \quad (1.73)$$

Мінімальний вміст домішки в міді вогняного рафінування досягається насиченням міді її оксидом і при мінімальній концентрації оксиду у шлаку:

$$[\text{Me}']_{\min} = \frac{[\text{Cu}]^2 (\text{Me}'\text{O})_{\min}}{K_c [\text{Cu}_2\text{O}]_{\text{нас}}} \quad (1.74)$$

Розрахунок оптимального вмісту заліза в міді при її вогняному рафінуванні, за А.Н. Вольським і Е.М. Сергієвською, наводиться нижче.

Константа рівноваги K_c реакції взаємодії заліза з оксидом міді при 1200 °С рівна 42,4. Концентрація оксиду міді в рідкій міді $[\text{Cu}_2\text{O}]_{\text{нас}}$ рівна 12,4 % або 7 моль / л при щільності останньої 8400 г / л, концентрація міді в розплаві – 116 г·атом / л. При концентрації $(\text{FeO})_{\min}$ у шлаку 10^{-4} моль / л, мінімальний вміст заліза в міді:

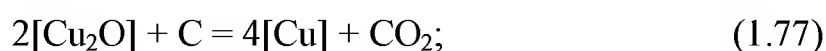
$$[\text{Fe}]_{\min} = \frac{116^2 \cdot 10^{-4}}{42,2 \cdot 7} = 0,004 \text{ моль / л}, \quad (1.75)$$

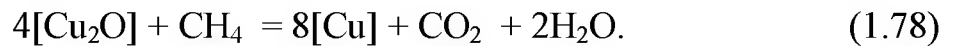
$$\text{або } [\text{Fe}]_{\min} = \frac{0,004 \cdot 56 \cdot 100}{8400} = 0,003 \% \text{ (по масі)}. \quad (1.76)$$

Аналогічними розрахунками встановлені межі видалення з міді інших домішок, %: 0,0006 Sn; 0,0016 Pb; 0,00006 Zn; 0,44 Ni; 0,2 Sb; 0,16 As.

Для кращого видалення з міді домішок, як це видно з рівняння (1.74), потрібно як найбільше насичити мідь киснем (див. рис. 1.18). Після видалення домішок надмірний кисень з рідкої міді потрібно убрати відновленням у операції «дражніння».

Відновлення розчиненого в мідному розплаві оксиду міді проводять деревиною, природним газом і продуктами його конверсії. Зокрема, відновлення оксиду міді твердим вуглецем і метаном протікає за реакціями:





Термодинамічні розрахунки показують можливість повного відновлення оксиду міді. На практиці вміст кисню в міді вогняного рафінування складає 0,05...0,1 %.

1.10.2 Поведінка домішок при вогняному рафінуванні

При одночасній присутності в міді декількох домішок, що практично завжди має місце, в першу чергу починають окислюватися ті домішки, пружність дисоціації яких при даній температурі і співвідношенні концентрації домішки опиниться більше.

Досвід показує, що при рафінуванні міді починають одночасно окислюватися всі домішки, що мають більшу спорідненість до кисню, чим сама мідь. Видалення ж їх йде з різною швидкістю, і до тих пір, поки не видалені домішки, що мають особливо велику спорідненість до кисню, решта домішок віддаляється вельми поволі.

Послідовність і повнота видалення домішок при рафінуванні міді, виплавленої з руд, в печі на кислому поду вперше було вивчено В.А. Ванюковим і В.Я. Зайцевим. Результати їх дослідження свідчать про те, що інтенсивне видалення більшості домішок починається лише після видалення заліза і сірки. За наявності ж в металі цинку, як показує досвід, також і його.

Якщо рафінують мідь, яку отримано при переробці мідних сплавів або інших аналогічних вторинних матеріалів, раніше за ці домішки віддаляються алюміній і кремній.

Розглядаючи поведінку окремих домішок, слід зазначити наступне: алюміній, кремній, марганець і залізо, маючи найбільшу спорідненість до кисню утворюють оксиди, що не розчиняються в міді, легко спливають на поверхню ванни і добре взаємно шлакуються, внаслідок чого швидко і повно віддаляються з міді. Залізо при цьому закисом міді окислюється лише до FeO , але, спливаючи на поверхню ванни, частково окислюється киснем повітря до Fe_3O_4 . Частина заліза переходить в шлак у вигляді силікатів, а решта утворює з іншими оксидами ферити. При рафінуванні в печі з основним подом велика частина заліза утворює ферити.

Цинк при значному його вмісті віддаляється ще в період роз-

плавлення міді, випаровуючись в металевій формі. Залишок його легко, повно і швидко окислюється і шлакується, утворюючи ферити $ZnO \cdot Fe_2O_3$, частково силікати, або просто розчиняється у шлаках.

Свинець легко окислюється після видалення з міді заліза і цинку, але, будучи важче ніж рідка мідь, оксид свинцю PbO опускається на дно ванни і при проведенні рафінування в печі з основним подом лише насилу може бути ошлакований і видалений. При кислому поді ошлакування PbO йде значно легше. При значному вмісті свинцю і особливо при рафінуванні на основному поду у піч необхідно додавати кварцовий флюс. Силікат свинцю $PbSiO_3$ має меншу щільність, ніж мідь, добре розчиняється в шлаку, але у присутності заліза утворюється важко. Частково PbO віддаляється шляхом випаровування.

Кобальт легко окислюється і, утворюючи силікати і ферити, добре віддаляється з міді. Його інтенсивне окислення починається після видалення заліза і цинку, але раніше, ніж свинцю.

Нікель віддаляється після цинку, заліза і кобальту; проте його видалення стає менш інтенсивним після виділення з металу всього заліза. Це пояснюється перш за все тим, що оксид нікелю успішно шлакується, утворюючи ферити. За наявності в металі сурми або миш'яку видалення нікелю протікає особливо важко унаслідок утворення мідно-нікелевої слюдки складу $6Cu_2O \cdot NiO \cdot 2Sb_2O_5$ (або $6Cu_2O \cdot 8NiO \cdot 2As_2O_5$), що добре розчиняється в розплавленій міді і важко відновлюється. Руйнування слюдки відбувається дещо краще в печі з основним подом, а особливо при вдуванні в мідь соди, яка руйнує слюдку унаслідок утворення сполук типу $Na_2O \cdot As_2O_5$ і $Na_2O \cdot Sb_2O_5$, які не розчинні в міді і швидко з неї віддаляються. Оксид нікелю, стаючи вільним, слабо розчиняється в міді і тому значно легше віддаляється з міді, особливо за наявності заліза.

Сурма і миш'як відносяться також до домішок, що важко видаляються, оскільки їх оксиди утворюють з діоксидом міді міцні з'єднання $As_2O_5 \cdot Cu_2O$ і $Sb_2O_5 \cdot Cu_2O$, розчинні в міді.

Термодинамічні розрахунки показують, що рівновага між Cu_2O і оксидами миш'яку при температурі рафінування настає при вмісті в міді 0,66 % миш'яку.

Як миш'як, так і сурма віддаляються легше у вигляді нижчих оксидів, які, до того ж, не утворюють сполук із оксидом міді Cu_2O . Тому, після того, як ці домішки окислюватимуться до вищого оксиду, необхідно їх знов перетворити на нижчий оксид. Зазвичай це досягається відновленням міді. При повторному окисленні вони утворюють спочатку нижчі оксиди, які частково встигають віддалитися, а частково знов окислюються до вищих оксидів. Повторюючи кілька разів по черзі окислення і дразнення, вдається понизити вміст миш'яку значно нижче за рівноважну концентрацію, а продуванням міді порошкоподібною содою або сумішшю соди з хлорним вапном вдається довести вміст миш'яку до 0,003 %. За цих умов добре віддаляється також і сурма. Пояснюється це утворенням сполук типу $(\text{Na}_2\text{O}) \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_5$ і $(\text{Na}_2\text{O}) \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5$, які добре шлакуються.

Досліди В.А. Ванюкова показали, що особливо важко зруйнувати мідє-нікелево-миш'якову слюдку, унаслідок чого за наявності в міді миш'яку нікель віддаляється важко. Експериментально доведено, що рівновага між Cu_2O і NiO в розплавленій міді, що не містить сурми і миш'яку, наступає при температурі біля 1200°C в печі з кислим подом і при вмісті в міді 0,38 % Ni, а в печі з основним подом - при 0,34 % Ni. Кінетика видалення нікелю в печі з кислим подом представлена на рис. 1.59.

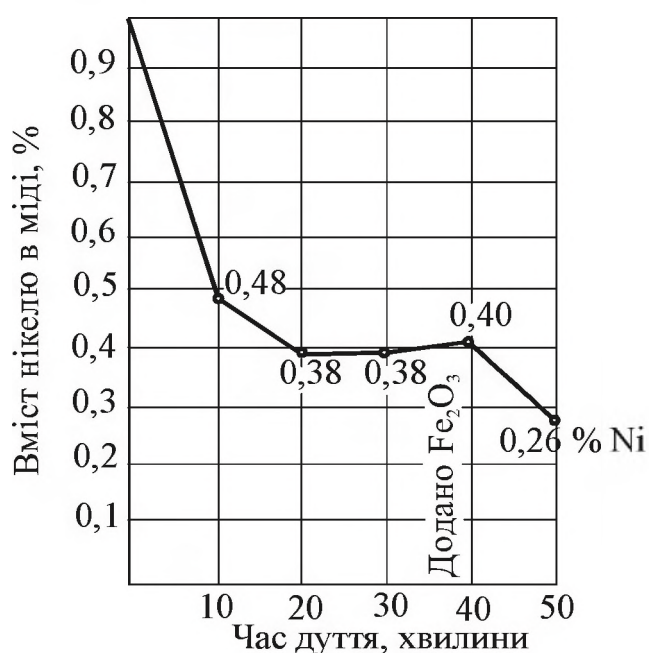


Рисунок 1.59 – Кінетика видалення нікелю з міді при вогняному рафінуванні в печі з кислим подом

Термодинамічні розрахунки показують, що рівновага між Cu_2O , Fe_2O_3 і NiO при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ в розплавленій міді у присутності 3 % Fe_2O_3 настає при вмісті нікелю в міді всього в 0,042 %. Промислові випробування підтвердили, що добавка залізної окалини сприяє повнішому видаленню нікелю, але і в цьому випадку насилу вдається понизити його вміст нижче 0,23 %. На практиці цих результатів зазвичай не досягають. Слід мати на увазі також, що робота з присадкою оксидів заліза шкідливо відбивається на стійкості футеровки рафінувальних печей.

Вісмут має меншу спорідненість до кисню, чим мідь, і тому при невеликих концентраціях він не окислюється оксидом міді Cu_2O . Його вміст в міді при рафінуванні знижується вельми трохи і те лише за рахунок випаровування.

Золото, срібло і платина при вогняному рафінуванні не окислюються і практично не випаровуються, унаслідок чого цілком залишаються в міді.

Селен і телур хоча і окислюються в процесі рафінування, але при їх малому вмісті в міді не шлакуються і, майже не випаровуються в цих умовах, практично цілком залишаються в міді.

Олово при окисленні утворює оксид, який не утворює силікатів і, частково розчиняючись в розплавленій міді, віддаляється насилу. Для кращого видалення олова корисно додавати в піч соду. Оксиди олова утворюють станати, які розчиняються у шлаку.

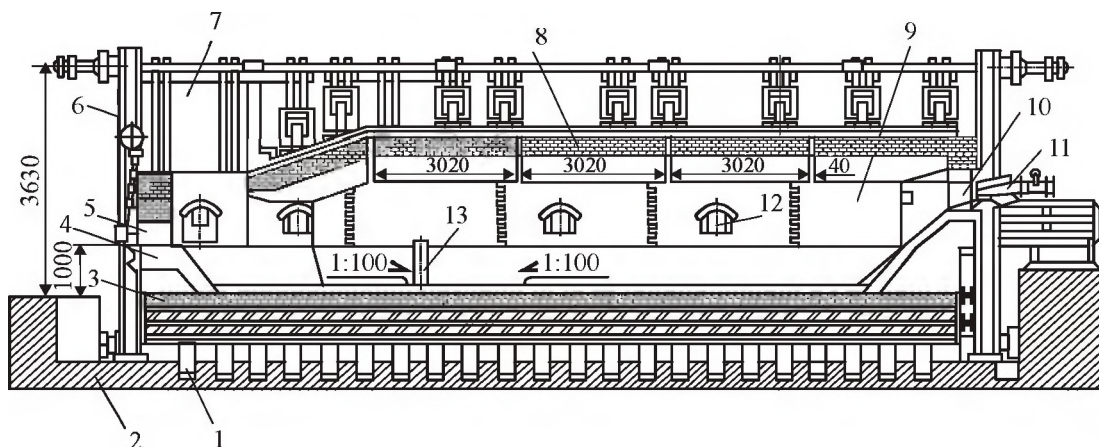
Сірка з первинної міді легко окислюється, а у вторинній конвертерній міді може знаходитися у вигляді розчиненого в міді сірчистого газу лише у вельми невеликих кількостях.

1.10.3 Практика вогняного рафінування

Вогняне рафінування проводять на мідеплавильних або на спеціальних рафінувальних заводах. У першому випадку чорнова мідь поступає на рафінування від конвертерів в рідкому вигляді, у другому - в злитках. Для вогняного рафінування міді використовують в основному два типи печей: стаціонарні відбивні і такі, що нахиляються.

Печі для вогняного рафінування часто називають анодними печами, оскільки мідь після рафінування в них розливають в злитки

спеціальної форми - аноди. Стационарна рафінувальна піч (рис. 1.60) за пристроєм схожа на відбивну піч для плавки концентратів, але має ряд специфічних конструктивних особливостей. Місткість сучасних анодних печей - до 400 т рідкої міді.



1 – стовпчастий фундамент; 2 – основний фундамент; 3 – під; 4 – укіс; 5 – шлакове вікно; 6 – каркас кріплення печі; 7 – газохід; 8 – склепіння; 9 – стіни; 10 – вікно для пальника; 11 – пальник; 12 – завантажувальні вікна; 13 – щілиста льотка.

Рисунок 1.60 – Стационарна рафінувальна піч

Анодні печі покоються на стовпчастому фундаменті. На бетонні опори встановлюють чавунні плити завтовшки до 40...50 мм, на які спирається під, викладений з вогнетривкої цеглини в три шари. Він має форму зворотної арки. Склепіння печі підвісно-розпірне або арочне з хромомангезиту; спирається на підп'яткові балки, які в районі завантажувальних вікон охолоджують водою.

Каркас печі складається з колон і поперечної і подовжньої тяги діаметром 50...60 мм.

Тверду шихту (чушки, анодні залишки, лом та ін.) і рідкий метал завантажують через робочі вікна, розташовані в подовжній стіні, зверненій до завантажувального прольоту. Зазвичай печі місткістю до 150 т мають два вікна. При місткості понад 150 т - три вікна заввишки 0,9...1,2 м і шириною 1,5...1,9 м. Вікна для знімання шлаку заввишки 0,7...0,8 м і шириною 0,6 м розташовані зазвичай в задній стінці торця печі. Робочі і шлакові вікна можна використовувати для окислювальної і відновної обробки розплавленої міді. Для знімання шлаку і операції «дражніння» використовують торцеві вікна. Вікна прикривають охолоджуваними заслінками з пневма-

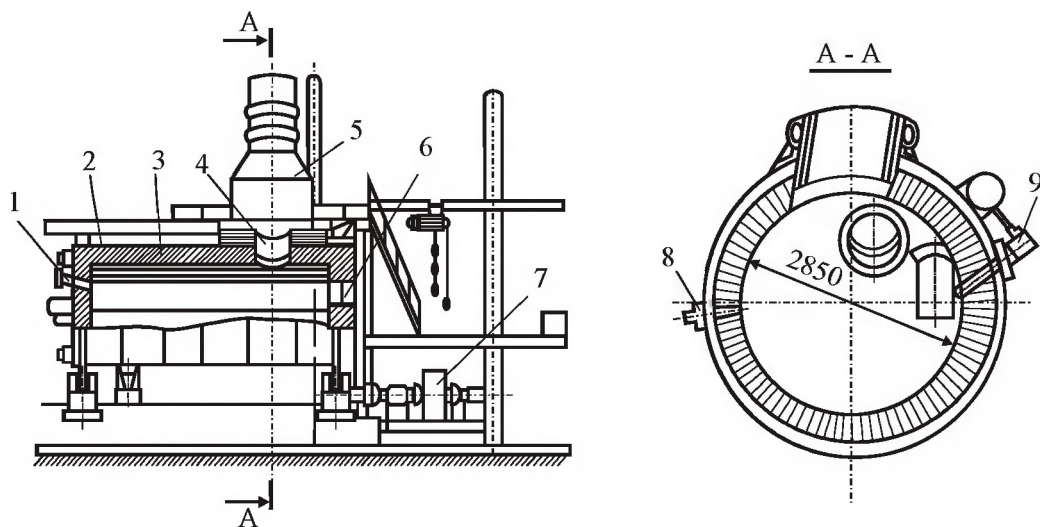
тичним або електричним приводом.

Рафінувальні печі опалюються тільки високоякісним паливом (природний газ або мазут). Топкова сторона печі має форкамеру, в якій починається горіння палива. На протилежній довгій стороні печі є щілиста льотка, яку перед початком завантаження закладають вогнетривкою цеглиною або закладають глиною.

Під час розливання міді в кінці операції щілину поступово розбирають зверху, що забезпечує майже постійний натиск струменя рідкої міді.

Стационарні відбивні печі застосовують для вогняного рафінування як рідкої, так і твердої чорнової міді, а також для переплавлення і додаткового рафінування катодної міді при виготовленні з неї вайербарсів - злитків особливої форми, що використовують надалі для прокату і волочіння дроту.

Рафінувальні печі, що нахиляються (рис. 1.61), конструктивно схожі з горизонтальними конвертерами, але мають велику місткість (до 300 т).



1 – вікно для пальника; 2 – кожух печі; 3 – футеровка; 4 – горловина; 5 – напильник; 6 – вікно для дражніння; 7 – привід повороту печі; 8 – льотка для міді; 9 – фурма.

Рисунок 1.61 – Рафінувальна піч, що нахиляється

У таких печей горловина зміщена зазвичай до одного торця. Її використовують для заливки рідкої чорнової міді, завантаження твердих оборотів і відведення газів.

Бочка печі виготовлена з листової сталі завтовшки до 30 мм. Торцеві кришки сполучені з бочкою за допомогою пружинних амо-

ртизаторів для сприйняття лінійного розширення футеровки. Футеровка печі викладена магнезито-хромітовою або магнезитовою цеглиною.

Бочка спирається на два бандажі, які спираються на чотири ролики, що центруються, з балансирами. На одному з бандажів передбачено вінець, що входить у зачеплення з шестернею приводу, що складається з двигуна постійного струму потужністю 16 кВт і редуктору.

Для подачі повітря і газоподібного відновника піч обладнано 20 фурмами, які аналогічні тим, що застосовуються в конвертерах. Фурми металевим рукавом сполучені з колектором. До колектора повітря або газ з вертикального трубопроводу підводиться через патрубків з сальниковим ущільненням. У торцевій кришці розташовується вікно для пальника і введення в піч переносних окислювальних трубок. У протилежній стінці зроблено шлакове вікно. Заливка рідкого конвертерного металу і відведення газів здійснюються через горловину.

Горловина виготовлена із сталевих листів і прикріплена до корпусу печі болтами. Навколо горловини встановлено фартух з листової сталі завтовшки 20 мм. Гази поступають в кесонований напильник, потім в газохід і трубу.

Для випуску міді піч має льотку діаметром 60 мм, що поєднується з віссю бочки при нахилі печі на 60°.

Рафінувальні печі, що нахиляються, мають ряд переваг перед стаціонарними, але придатні тільки для переробки рідкої чорнової міді. Завантаження через горловину (з великої висоти) масивних злитків чорнової міді приводить до швидкого руйнування футеровки

Вогняне рафінування міді - періодичний процес. Він складається з послідовних стадій, включаючи підготовку і завантаження печі, плавлення або розігрівання міді, окислювальну обробку розплаву і знімання шлаку, відновну обробку (дражніння) і розливання готової міді.

Підготовка рафінувальної печі зводиться до її огляду, закладення вад у футеровці і заправці випускної льотки. Далі проводять завантаження печі. При рафінуванні твердої міді масивні злитки за-

вантажують в стаціонарну піч через робочі вікна за допомогою завантажувальної машини - шаржирного крану з хоботом.

Рідку мідь заливають ковшами по жолобу або через горловину (у печі, що нахиляються); тривалість завантаження - до 2 годин.

Розплавлення твердої міді займає до 10 годин. При переробці рідкої міді і невеликої кількості твердих оборотних матеріалів, тривалість цієї стадії значно скорочується. Період розплавлення і розігрівання розплаву супроводжується частковим окисненням твердої міді і розплаву киснем, присутнім в атмосфері печі.

Після розігріву ванни до температури 1200 °С починається стадія окислювального продування міді для видалення домішок з підвищеною спорідненістю до кисню у порівнянні з міддю. Розплавлену мідь окисляють повітрям, яке вдувають у ванну на глибину 600...800 мм за допомогою занурюваних в розплав сталевих трубок, покритих зовні вогнетривкою обмазкою.

Тривалість періоду дражніння досягає 2,5...3,0 годин і визначається ступенем насичення міді киснем при окислювальній продувці. Після дражніння отримують щільну червону мідь, що містить не більше 0,01 % S та до 0,2 % O₂. Таку мідь розливають в аноди.

Для розливання застосовують виливниці, встановлені на горизонтальних розливних машинах карусельного типу. Подачу рідкої міді з печі у виливницю проводять через проміжний ківш, що нахиляється, обладнаний на ряду заводів дозуючим пристроєм, що забезпечує постійність маси анодів. Цей ківш перериває струмінь міді під час переміщення виливниць. Розливання анодів з печі ємкістю 200...250 т продовжується до 5... 6 годин.

Готові аноди мають довжину 800...900 мм, ширину 800...900 мм і товщину 35...40 мм. Маса анодів на різних заводах складає 240...320 кг.

Загальна тривалість вогняного рафінування при переробці твердої міді складає близько 24 годин.

За технологією вогняного рафінування частину отриманої катодної міді переробляють у вайербарси - заготовки для отримання дроту. Мідь в цьому випадку додатково очищають від сірки, що перейшла в неї у вигляді механічних захоплень сірчаноокислого електродоліту в процесі кристалізації катодного осаду. Катодну мідь пере-

плавляють в стаціонарних відбивних печах, повністю аналогічних анодним печам. Рафінувальні печі в цьому випадку називають вайербарсовими. Вайербарси розливають на карусельних машинах одночасно по 4 штуки в одну виливницю.

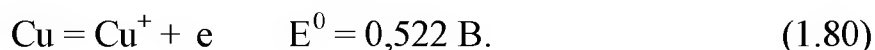
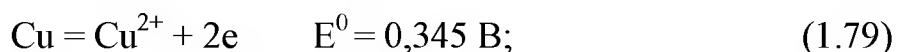
Основний недолік описаного методу рафінування міді - періодичність процесу. Найбільший практичний інтерес на сьогоднішній день представляють технології безперервного рафінування, розроблені фірмою «Мітцубісі» (Японія), і процес «Контіметл» (сумісна розробка ФРН і Бельгії).

1.11 Електролітичне рафінування міді

1.11.1 Загальні положення

Електролітичне рафінування міді проводять з метою очищення її від домішок і головним чином - для попутного витягання благородних металів, селенідів і телуридів.

Суть рафінування полягає у наступному. Чорнова мідь використовується як розчинний анод. При проходженні електричного струму з аноду у електроліт переходять у вигляді іонів мідь і більш електронегативні елементи: цинк, залізо, нікель, олово, свинець. Більш електропозитивні елементи з аноду не розчиняються (недостатній потенціал) і, втрачаючи механічний зв'язок з електродом, переходять у шлам (обсипаються на дно електролизеру). Це - золото, срібло, платина і платиноїди, а також електронейтральні селеніди, телуриди, сульфіді і оксиди. На катоді з розчину розряджаються іони міді, а іони більш електронегативних елементів залишаються в електроліті. Найбільш небезпечні домішки - ті, у яких потенціали близькі до потенціалу міді (миш'як, сурма, вісмут), оскільки вони можуть розряджатися на катоді разом з основним металом. Мідь утворює одно- і двовалентні іони. Основні анодні реакції:



На катоді протікають ті ж реакції, але у зворотний бік. У розчині, між іонами встановлюється рівновага:



Константа рівноваги реакції (1.81) при 25 °С

$$K_p = [\text{Cu}^{2+}] : [\text{Cu}^+]^2 = 1,7 \cdot 10^6, \quad (1.82)$$

тобто в розчині знаходяться практично тільки іони Cu^{2+} . Проте, при електролізі розчинів солей міді на катоді разом з іонами Cu^{2+} розряджатимуться також і іони Cu^+ у співвідношенні, відповідному їх рівновазі. Якщо рівновага реакції (1.79) в електроліті порушиться, то процеси на катоді протікатимуть так, щоб відновити його. Припустимо, що концентрація іонів Cu^+ стала менша рівноважною. Тоді при збереженні катодом свого колишнього потенціалу (0,345 В) розряд іонів Cu^+ припиниться, і протікатиме нова реакція:



тобто реакція неповного відновлення іонів міді. Оскільки в результаті протікання цієї реакції мідь на катоді не виділяється, а електрика витрачається, то вихід міді за струмом буде менше 100 %.

Основною причиною, що порушує рівновагу між Cu^{2+} і Cu^+ в розчині, є окислення киснем повітря іонів Cu^+ :



Якщо з якої-небудь причини концентрація іонів Cu^+ стане більше рівноважної, реакція (1.79) піде управо, і у анодному просторі утворюється порошкоподібна металева мідь.

Для забезпечення високої електропровідності електроліту він повинен містити 125...230 г/л сірчаної кислоти, а концентрацію міді слід підтримувати на рівні 50...70 г/л; температура електроліту 55...65 °С.

Для отримання дрібнокристалічного щільного осаду, що містить мінімальну кількість домішок, в електроліт вводять ПАР. Циркуляція електроліту знижує концентраційну поляризацію і запобігає розшаруванню розчину.

Електролітичне рафінування міді проводять при катодній щільності струму 200...350 А/м² залежно від складу анодної міді і електроліту, а також швидкості його циркуляції. Осадження міді з розчину або розчинення міді на аноді підкоряється законам Фара-

дею. Як відомо, 96500 Кулонів електрики при проходженні через розчин електроліту завжди виділяють або розчиняють один грам-еквівалент речовини. Одна Ампер-година (А-година) рівна 3600 Кулонів. Отже, один Фарадей рівний: $96500 : 3600 = 26,8$ А-година.

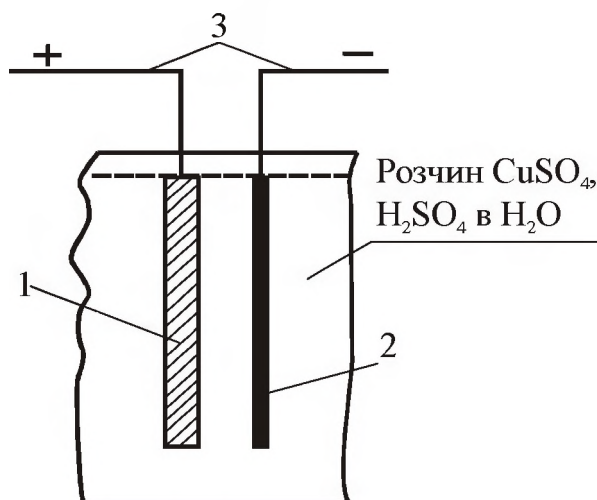
У разі електролізу солі двовалентної міді одна А-година виділяє при проходженні через розчин $(0,5 \cdot 63,57) : 26,8 = 1,186$ г міді.

Ця розрахункова величина називається електрохімічним еквівалентом. Практично ніколи не вдається виділити цю кількість міді за 1 А-годину. Тому введено поняття «коефіцієнт використання струму» або, як говорять на заводах, «вихід за струмом».

Цей коефіцієнт обчислюють як приватне від ділення фактично отриманої кількості міді (у грамах за 1 А-годину) на 1,186. Оскільки на практиці вихід за струмом завжди менше теоретичної кількості, то цей коефіцієнт завжди менше одиниці. Часто коефіцієнт використання струму виражають у відсотках, множаючи отриманий дріб на 100. Для міді заводський вихід за струмом коливається в межах 92... 97 %, або 0,92... 0,97.

1.11.2 Основні реакції процесу електролізу

Як видно з рис. 1.62, у процесі електролізу міді постійний струм проходить від «+» джерела струму, через анод в розчин мідного купоросу і сірчаної кислоти у воді, а потім через катод на «-» джерела. Інакше кажучи, ми маємо наступну електрохімічну систему: (Cu з домішками) – (CuSO₄, H₂SO₄, H₂O) – (Cu чиста).



1 – анод; 2 – катод; 3 – шини електроживлення
Рисунок 1.62 – Схема електролітичної комірки:

Як відомо з теорії електролітичної дисоціації, солі у водних розчинах представлені іонами:



Під дією постійного електричного струму катіони міді рухаються до катоду, де розряджаються і осідають за реакцією



Розряд менш позитивних іонів водню при цьому не відбувається, поки концентрація міді не знизиться до 10...12 г/л.

У цей час на аноді залежно від матеріалу, з якого його виготовлено, можуть відбуватися два процеси:

1. Якщо анод виконано з міді (хоч би не чистої) або її сплаву, що розчиняється в сірчаній кислоті, то метали аноду переходять в розчин, наприклад:



2. Якщо анод виконано з чистої міді (або майже чистої), кількість іонів міді, що розряджаються на катоді, приблизно рівна кількості тих, що утворюються біля аноду. В цьому випадку розчин теоретично повинен залишатися без змін. Проте, щоб різниця у концентраціях іонів міді у аноду (де вони переходять в розчин) і у катоду (де вони осідають), а також у верхньої і нижньої частин електродів не стала дуже великою, її вирівнюють шляхом перемішування розчину.

В результаті відбувається розчинення і перенесення міді з аноду електричним струмом на катод. Такий варіант електролізу з розчинним анодом лежить в основі електролітичного рафінування міді. Теоретично є можливість ускладнення електролізу міді з розчинними анодами утворенням її одновалентних іонів:



Іони одновалентної міді в умовах електролізу вельми нестійкі і утворюють іони двовалентної міді з виділенням мідного порошку, що осідає на дно ванни:



Константа рівноваги цієї реакції у присутності металевої міді

$$K_p = [\text{Cu}^+]^2 : [\text{Cu}^{2+}] = 0,62 \cdot 10^{-6} \quad (1.89)$$

указує на низький вміст в розчині одновалентної міді. Крім того, дослідження Ю. В. Баймакова і інших показали, що в практичних умовах роботи електролітних ванн на заводах швидкість утворення іонів одновалентної міді і випадання мідного порошку дуже мала, тому ними практично можна нехтувати.

Якщо застосовується анод, що не розчиняється у сірчанокислотному розчині, на аноді не відбувається утворення іонів металу. Такий нерозчинний анод виготовляють найчастіше зі свинцю або його сплаву з невеликою кількістю сурми для більшої твердості і стійкості проти корозії. Оскільки анод не містить розчинних в сірчанокислотному розчині металів, то на аноді повинні розряджатися аніони. У нашому розчині є аніони OH^- і SO_4^{2-} . З них з меншою витратою енергії (при потенціалі біля 1,7 В) розряджатиметься іон OH^- . Для того, щоб почався розряд іону SO_4^{2-} , потенціал аноду повинен бути доведений до 3 В, проте такий потенціал практично не досягається.

Отже, при електролізі міді на аноді відбуватиметься процес розряду іонів гідроксилу з виділенням кисню по сумарній реакції:

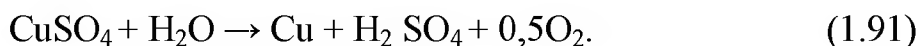


На катоді протікатиме процес розряду іонів Cu^{2+} .

У результаті обох електродних процесів в розчині накопичуватимуться іони H^+ , тобто збільшуватиметься концентрація сірчаної кислоти.

Таким чином, перший варіант електролізу зводиться до розчинення за допомогою постійного електричного струму міді на аноді і осадження її на катоді, тобто до двох взаємно протилежних явищ. В цілому цей процес відбувається з витратою енергії лише на перенесення міді від аноду до катода, подолання поляризації і опору на шляху проходження струму (шини, контакти і так далі). У другому варіанті (з нерозчинним анодом) електричний струм розкладає су-

сульфат міді CuSO_4 і воду з виділенням міді на катоді, утворенням сірчаної кислоти і виділенням кисню на аноді. Ці процеси можуть бути зображені наступною сумарною реакцією:



Такий варіант електролізу застосовується у тому випадку, коли слід витягувати мідь з розчину, наприклад в гідрометалургії міді, при регенерації електроліту і так далі. На проведення такого процесу необхідно витратити значну кількість електроенергії, визначувану по рівнянню Гиббсу-Гельмгольца.

Витрата енергії при проходженні постійного електричного струму (у Вт-годинах) рівна кількості електрики (у Ампер-годинах), помноженій на напругу (у Вольтах), витрачену на подолання всіх опорів на шляху проходження струму.

Теоретично кількість Ампер-годин, потрібних для осадження однієї і тієї ж кількості міді, буде для обох варіантів процесу електролізу однаковою (1А-година на 1,186 г міді). Практично потрібна кількість Ампер-годин може бути різною залежно від коефіцієнту використання струму (виходу за струмом), що помітно відрізняється в цих процесах.

Напругу для подолання всіх опорів на шляху проходження струму можна розрахувати по загальній формулі:

$$V = i_a - i_k + i_{\text{поляр}} + IR_1 + IR_2, \quad (1.92)$$

де V - загальна напруга, В;

i_a – потенціал анодного процесу;

i_k – потенціал катодного процесу;

$i_{\text{поляр}}$ – потенціал поляризації, тобто подолання зворотної електрорушійної сили, що створюється із-за нерівномірності концентрації міді в розчині у аноду і у катоду;

I - сила струму, А;

R_1 - опір електроліту, Ом;

R_2 - всі інші опори (контакти, шини і так далі), Ом.

Останні два члени рівняння (1.92) IR_1 і IR_2 представляють напругу, потрібну для подолання опору розчину електроліту і всіх інших опорів. Для електролізу з розчинними анодами різниця ($i_a - i_k$) при малій силі струму близька до нуля. На практиці при великих

силах струму різниця ($i_a - i_k$) трохи відрізняється від нуля (до 0,05В).

Проте, основним по величині, таким, що визначає напругу всього процесу, є четвертий член, тобто напруга, необхідна для подолання опору розчину електроліту.

При електролізі з нерозчинним анодом різниця ($i_a - i_k$) вже не рівна нулю, а є досить великою величиною.

Мінімальна величина цієї різниці може бути точно розрахована, якщо відомий спад ізобарного потенціалу реакції (1.91).

Знаючи ΔG утворення всіх цих з'єднань, можна розрахувати цю роботу, тобто знайти потрібну напругу розкладання

$$\Delta G = - 0,239 \cdot n \cdot F \cdot E. \quad (1.93)$$

Це означає, що загальна напруга процесу по другому варіанту електролізу (з нерозчинним анодом) буде в кілька разів вище, ніж по першому.

На практиці при електролізі з розчинним анодом напруга на парі електродів (від аноду до катоду) коливається в межах 0,2...0,4 В (вважається нормальним 0,3 В). Для варіанту з нерозчинним анодом напруга на парі електродів значно вища – в середньому біля 2,4 В (тобто приблизно в 8 разів більше).

Відповідно до цього при електролізі з нерозчинним анодом енергії постійного струму витрачається не менше 2400 кВт·годин замість 300...350 кВт·годин на 1т міді при електролізі з розчинним анодом, тобто теж приблизно в 8 разів більше.

Витрата електроенергії на осадження 1т міді може бути підрахована по рівнянню

$$W = \frac{V \cdot 1000}{\eta \cdot k}, \quad (1.94)$$

де W – витрата електроенергії, кВт·година;

V - напруга на ванні, В.

η - вихід за струмом – 0,92... 0,97;

k – 1,186 т/А·година.

Технологія рафінування металів електролізом заснована на селективному виділенні з розчину під дією постійного електричного

струму тільки того металу з числа тих, що знаходяться в даному розчині, який у ряді напруги є більш електропозитивним.

Величина стандартного (або нормального) електродного потенціалу (E°) якого-небудь елементу служить кількісною мірою електролітичної пружності розчинення цього елементу, тобто мірою тієї електрорушійної сили, яку необхідно прикласти для осадження даного елементу з розчину (для розрядки його іонів). Величини електродних потенціалів елементів даються у вигляді різниці електродного потенціалу даного елементу і електродного потенціалу водню, величина якого умовно прирівняна до нуля (табл. 1.29).

З даних табл. 1.29 витікає, що до більш електропозитивних металів, ніж мідь, відносяться лише благородні метали і ртуть (не показані селен, теллур). Отже, тільки ці метали, знаходячись в розчині одночасно з міддю, виділяються на катоді раніше або разом з міддю. Решта металів залишаться у розчині до повного виділення з розчину міді або, в усякому разі, до різкого зниження її концентрації. Проте, на практиці при електролітичному рафінуванні міді від неї відділяються і благородні метали унаслідок нерозчинності їх в електроліті, які потім переходять в шлам.

Таблиця 1.29 – Електрохімічний ряд напруги (нормальний потенціал у вольтах) при 25 °С

| Елементи | Катіони | Потенціал | Елементи | Катіони | Потенціал |
|-----------|-----------|------------|----------|-----------|-----------|
| Алюміній | Al^{3+} | -1,80 | Сурма | Sb^{3+} | +0,10 |
| Марганець | Mn^{2+} | -1,10 | Вісмут | Bi^{3+} | +0,20 |
| Цинк | Zn^{2+} | -0,76 | Миш'як | As^{3+} | +0,30 |
| Хром | Cr^{2+} | -0,56 | Мідь | Cu^{2+} | +0,34 |
| Залізо | Fe^{2+} | -0,44 | Кисень | O^{2-} | +0,40 |
| Кадмій | Cd^{2+} | -0,40 | Срібло | Ag^+ | +0,80 |
| Талій | Tl^+ | -0,34 | Ртуть | Hg^+ | +0,81 |
| Кобальт | Co^{2+} | -0,28 | Платина | Pt^{2+} | +1,20 |
| Нікель | Ni^{2+} | -0,24 | Хлор | Cl^- | +1,35 |
| Свинець | Pb^{2+} | -0,13 | Паладій | Pd^{2+} | +0,99 |
| Олово | Sn^{2+} | -0,14 | Золото | Au^+ | +1,51 |
| Водень | H^+ | $\pm 0,00$ | | | |

Примітка. Для реакцій типу $Me + 4Cl \leftrightarrow MeCl_4^{2-} + 2e$ потенціали платиноїдів мають величину близько +0,7 В.

В процесі електролітичного рафінування анод – це мідь, що рафінується, а катод – листи з чистої міді. Електролітом служить

розчин сульфату міді, що містить вільну сірчану кислоту. Під дією постійного струму аноди розчиняються, а на катоді виділяється очищена від домішок мідь. Разом з міддю при розчиненні аноду в електроліт переходять розчинні в ній домішки, а нерозчинні осідають у вигляді шламу. При розчиненні аноду мідь і домішки розподіляються між шламом і електролітом (табл. 1.30).

Таблиця 1.30 – Розподіл анодних домішок між електролітом і шламом

| Домішки | Перехід, % | | |
|--|--|------------|-----------|
| | у розчин | у шлам | на катода |
| 1-а група: нікель | 75...100 | 25...0 | до 0,5 |
| цинк | 100 | - | - |
| залізо | 100 | - | - |
| 2-а група: золото | – | ~100 | до 0,4 |
| срібло | – | ~100 | ≥1,6 |
| телур | – | ~100 | ≥1,0 |
| селен | – | ~100 | ≥1,0 |
| свинець | – | ~100 | ≥1,0 |
| олово | – | ~100 | ≥1,0 |
| 3-я група: миш'як | 60...80 | 40...20 | ≥10 |
| сурма | 10...60 | 90...40 | ≥10 |
| вісмут | 20...40 | 80...60 | ≥10 |
| 4-а група: - інтерметалічні сполуки: Cu ₂ Se; Cu ₂ Te; Ag ₂ Se; Ag ₂ Te - хімічні сполуки: Cu ₂ O, NiO - нікелева слюдка і другі оксиди | Переходять у шлам. Частина їх йде у катодну мідь у вигляді часток шламу, що механічно заплуталися між кристалами | | |
| Мідь | 1...2 | 0,03...0,1 | 99...98 |

З домішок, що перейшли у електроліт, разом з міддю може осісти тільки срібло. У незначних кількостях, при накопиченні в електроліті, можуть осісти також домішки, електродні потенціали яких близькі до потенціалу міді. До таких домішок належать: миш'як, сурма і вісмут. Можливість одночасного осадження металів, стандартні потенціали яких близькі між собою, пояснюється тим, що напруга, яка необхідна насправді для осадження металу при електролізі, декілька відхиляється від стандартного електродного потенціалу даного металу. Причому величина цього відхилення залежить від ряду причин: концентрації даного іону, явищ поляризації і перенапруження. За деяких умов поєднання цих причин може

вплинути на величини електродних потенціалів елементів, близько розташованих у ряді напруги, так, що ці елементи поміняються місцями або фактично потенціали осадження цих елементів стануть практично рівними і обидва ці елементи при електролізі почнуть виділятися одночасно.

В процесі електролізу поблизу анодів і катодів змінюються концентрація іонів міді і вільної сірчаної кислоти. У аноду концентрація іонів міді підвищується, а у катоду знижується; кислотність електроліту, навпаки, збільшується у катоду. Електроліт, у катоду обідняючись міддю, легшає, унаслідок чого піднімається вгору, що викликає розшарування електроліту. У аноду відбувається протилежне явище. Таке розшарування електроліту не може бути вирівняне процесами дифузії, які протікають набагато повільніше.

Для вирівнювання складу електроліту необхідно його перемішування, яке досягається примусовою циркуляцією. Чим сильніше циркуляція електроліту, тим краще вирівнюється його концентрація за об'ємом ванни. Проте при великих швидкостях циркуляції різко погіршуються умови осадження і відстоювання шламу, а скаламученні частинки шламу можуть легко осісти на нерівностях катоду і механічно забруднити катодну мідь домішками, що містяться в шламі. Тому збільшувати швидкість циркуляції слід до певної межі. Забруднення катодної міді частинками шламу, що осів, і електролітом, що змочує катод, завжди має місце на практиці, унаслідок чого потрібна найретельніша промивка катодного осаду.

1.11.3 Поведінка домішок при електролізі

В залежності від величини нормального електродного потенціалу (див. табл. 1.29) домішки у чорновій міді можна розбити на групи :

- електронегативні метали, які розчиняються в сірчанокиислому розчині і переходять майже повністю в розчин (нікель, цинк, кобальт і залізо);
- електропозитивні метали (золото, срібло, телур, селен, а також метали, які не розчиняються в сірчанокиислому розчині, - свинець, олово), що практично повністю переходять у шлам;
- метали, що мають близький до міді нормальний потенціал (миш'як, сурма і вісмут), які переходять частково у розчин і частково у шлам і є найбільш шкідливими для процесу електролізу;

- інтерметалічні сполуки, хімічні сполуки, нікелева слюдка і інші.

Метали першої групи (залізо, нікель і інші), переходячи у електроліт і не осідаючи на катоді, поступово накопичуються у розчині. Як вище було відмічено, перехід нікелю в розчин можна частково зменшити, залишаючи при дражнінні більше кисню в анодній міді завдяки тому, що оксид нікелю (NiO) погано розчиняється в сірчано-кислому розчині.

Але, навіть маючи багато нікелю в анодах (до 0,7 %) і залишаючи в них 0,26 % кисню, не вдається перевести більше 25 % нікелю у шлам. Більше 75% нікелю переходить в розчин. Тобто, практично майже весь нікель при нормальній роботі переходить в розчин. Так само переходять в розчин і накопичуються в нім з часом цинк і залізо.

Все ці три метали електронегативні, тобто виділяються з розчину на катоді теоретично після водню. Для електролізу міді застосовується розчин, що містить біля 200 г/л сірчаної кислоти, тобто з високою концентрацією іонів водню. Поки у розчині є електропозитивна мідь вона виділятиметься на катоді.

Якщо міді у прикатодному шарі розчину стане мало, разом з іонами міді на катоді почнуть розряджатися іони водню.

Практично таке положення при рафінуванні електролізом анодної міді ніколи не досягається. Тим більше не можуть виділитися нікель або цинк. Проте в катодній міді знаходять дуже невеликі кількості заліза і нікелю (0,001...0,005 %), що найчастіше пояснюється механічним включенням розчину (електроліту) у катод і поганою промивкою готових катодів.

Залізо і цинк, як було описано у розділі 1.10, легко і повно віддаляються при вогняному рафінуванні. Тому при належній якості анодів і при добре налагодженому вогняному рафінуванні залізо і цинк містяться в анодах в незначних кількостях і тому в процесі електролітичного рафінування великої ролі не грають. Заліза, як правило, в анодах міститься менше 0,01 %, часто навіть всього 0,001...0,002 %, а цинку - рідко більше 0,003 %.

Вміст нікелю в анодах дуже сильно залежить від складу початкової сировини. Навіть теоретично процес вогняного рафінування від нікелю дає аноди, що містять не менше 0,25 % цього металу.

Тому при переробці початкової сировини, забрудненої нікелем, його вміст в анодах доходить до 0,5 %, тобто воно у багато разів більше, ніж вміст заліза. При електролізі таких анодів нікель досить швидко накопичується в розчині.

При електролітичному рафінуванні анодної міді стежать за накопиченням домішок першої групи в електроліті. Звичайно, вміст заліза не перевищує 5 г/л. Вміст нікелю в розчині можна допустити не більш 20 г/л, хоча іноді його зміст підвищують до 70 г/л без істотної шкоди для якості катоду, але з погіршенням інших показників. Цинк буває в електроліті рідко і до вмісту 30 г/л практично на процес електролізу не впливає. До другої групи відносяться всі нерозчинні в сірчанокиислому розчині домішки: золото, срібло, свинець, олово. Нерозчинні в сірчанокиислому електроліті домішки особливих утруднень при нормальному електролізі не викликають. При розчиненні основної частини аноду вони залишаються на його поверхні у вигляді чорної маси (шламу). У міру подальшого розчинення цей шлам падає з поверхні анодів і збирається на дні ванни у вигляді чорного осаду, схожого по вигляду на грязь.

Порівняно рідко аноди містять таку велику кількість домішок, що домішки, що не розчинилися, утворюють на поверхні анода кірку, яка заважає електроліту стикатися з анодом. Ця кірка шламу порушує нормальне протікання процесу електролізу, тому при переробці міді, що містить багато благородних металів, потрібно періодично зчищати з поверхні анодів кірку шламу.

Інший спосіб переробки такої «золотистої» міді - сплавляти її при вогняному рафінуванні з міддю, що містить невелику кількість благородних металів, з розрахунку отримання анодів, що дають шлам в кількостях, недостатніх для утворення кірки, і що обсипається з поверхні анода у міру його розчинення. Деякі домішки реагують з розчином, наприклад, свинець утворює сульфат свинцю $PbSO_4$, олово – метаолов'яну кислоту H_2SnO_3 , що випадають у шлам. При великому вмісті срібла в анодах частина його може у вигляді сірчанокиислої солі Ag_2SO_4 перейти в електроліт. Щоб уникнути накопичення срібла в електроліті і перевести його в шлам, в електроліті завжди повинен бути присутнім іон хлору Cl^- . Якщо його немає, то в електроліт вводять куховарську сіль:



Проте надлишок хлор-іону в електроліті викликає появу довгих голок на катоді, які провокують «короткі замикання». Тому вміст хлору в електроліті повинен бути завжди нижче 0,05 г/л.

Практикою встановлено, що срібло частково втрачається при електролізі, потрапляючи в катодну мідь. З підвищенням щільності струму втрати срібла збільшуються. З підвищенням щільності струму також збільшуються і втрати золота. Платина і паладій поведуться приблизно так само, як золото і срібло, тобто ці метали повністю (~ 99 %) переходять у шлам. Іридій, родій і рутеній більшою мірою, чим платина переходять у розчин.

До третьої групи належать найбільш шкідливі домішки: миш'як, сурма і вісмут. При розчиненні аноду ці три метали теж розчиняються, але лише частково переходять у шлам. Як підтверджено дослідженнями В.Л. Пазухіна і Л.Я. Лівшиц, миш'як переходить в розчин у вигляді тривалентного іону AsO_3^{3-} , але в процесі електролізу швидко окислюється і в електроліті присутній головним чином у вигляді іону AsO_4^{3-} . Якщо в розчині відсутні сурма і вісмут, то миш'як може накопичитися в електроліті. При вмісті миш'яку в електроліті до 18 г/л в умовах електролізу міді з розчинним анодом він не осідає на катоді і забруднює його вельми трохи і, в основному, тільки за рахунок механічного включення електроліту в катод або при поганому відмиванні електроліту від катода.

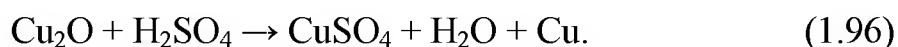
У випадку, якщо в розчині є сурма і вісмут, миш'як може утворити з ними нерозчинні сполуки, наприклад $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ або SbAsO_4 . Ці сполуки виділяються з електроліту у вигляді дуже дрібних (2...7 нм) частинок, що створюють «плавучий» шлам, який в процесі електролізу може легко пристати до катода і забруднити його. Кількість миш'яку, що розподіляється між розчином і шламом, залежить від його вмісту в аноді, вмісту хлор-іону (чим його більше, тим більше миш'яку випадає в шлам), вмісту сурми і вісмуту в електроліті і від інших причин. Нормально в шлам переходить 20...40 % As від кількості, що міститься в анодах, до 1,5...10,0 % переходить на катод, залишок накопичується в розчині. Сурма переходить в розчин у вигляді тривалентного іону Sb^{3+} , розчинність

якого в електроліті досягає 1,1 г/л. Частина сурми окислюється до Sb^{5+} , розчинність якого нікчемна, оскільки гідролізує з утворенням дуже дрібних зерен $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ або H_3SbO_4 , які з'єднується з частинками «плавучого» шламу. Відфільтровані з електроліту частинки цього «плавучого» шламу, що дуже поволі осідає на дно, містять до, %: 48,5 сурми, 18 миш'яку, 8 вісмуту і 7,6 свинцю. В процесі електролізу цей шлам легко потрапляє на катод і механічно захоплюється в катодний осад, значно знижуючи якість міді. Тому при отриманні високоякісної міді, а також при великій кількості миш'яку, сурми і вісмуту в анодах потрібно цей «плавучий» шлам безперервно фільтрувати під час циркуляції електроліту. При звичайному розподілі сурми на катоді її осідає до 2...10 %, в шлам переходить 40...90 % і накопичується в розчині 10...60 %. Тому при електролізі анодів з високим вмістом сурми дуже важко отримати високоякісні катода. Наприклад, при переробці анодів, що містять 0,5 % сурми, після роботи отримали частково в розчиненому вигляді, а переважно у вигляді дрібних зерен в шламі до 0,5 г/л сурми. Катода вийшли браковані, крихкі і містили сурми до 0,17 %. У таких випадках слід видаляти сурму можливо повніше при вогняному рафінуванні за допомогою соди Na_2CO_3 або натрієвої селітри NaNO_3 , по можливості сплавити партію міді, що містить багато сурми, з міддю, що не містить сурми (або що містить її мало). В процесі електролізу слід ретельно стежити за складом електроліту, частіше фільтрувати і безперервно регенерувати.

Вісмут рідко міститься у анодах у великій кількості: звичайний його вміст не перевищує 0,006 %. Він краще розчиняється, ніж сурма. Вміст його в електроліті може доходити до 1,8 г/л, але він теж при з'єднанні з миш'яком переходить у «плавучий» шлам. Ці три найбільш шкідливі для електролізу домішки роблять дуже сильний вплив на якість електролітної міді, різко знижують її електропровідність і негативно впливають на механічні властивості. Тому потрібна особлива увага, щоб ці домішки не потрапили на катод.

До четвертої групи належать інтерметалічні сполуки Cu_2Se ; Cu_2Te ; Ag_2Se ; Ag_2Te і хімічні сполуки Cu_2S , Cu_2O , NiO , нікелева слюдка $(\text{Cu}_2\text{O})_6(\text{NiO})_8(\text{Sb}_2\text{O}_5)_2$ і інші оксиди. Всі вони переходять в шлам, але деяка частина їх потрапляє в катодну мідь в результаті

механічного заплутування частинок шламу між кристалами. Діоксид міді частково розчиняється, а частково дає осад мідного порошку, який переходить у шлам по реакції



Тому, чим більше мідь забруднена, тобто погано проведено процес вогняного рафінування, тим більше виходить шламу. Якщо анодне відливання пузиристе, нещільне, то невеликі шматочки міді відвалюються від аноду, він розчиняється нерівномірно і шлам сильно збагачується міддю.

Наприклад, коли аноди відлили з чорнової міді, узятій безпосередньо з конвертерау шлам вийшов із вмістом 60...70 % міді і лише з 4...6 % суми благородних металів. Коли таку конвертерну мідь піддають вогняному рафінуванню, то при електролізі отримують шлам який містить всього 15 % міді, а сума благородних металів складає 18...19 %. У тій же час вміст міді складає 99,2 % в конвертерному і 99,5 % в чорновому металу. Таке погіршення складу шламу виходить в основному з-за вмісту Cu_2S і Cu_2O , а також з-за пористості анодів конвертерної міді.

1.11.4 Режимми електролізу міді

Електроліз міді технологічно можливий з чистого водного розчину мідного купоросу. Проте економічно такий процес не доцільний. Присутність в електроліті вільної сірчаної кислоти сильно знижує його електроопір і, отже, зменшує питому витрату електроенергії на тонну катодної міді. Проте зміна концентрації мідного купоросу на електропровідність розчинів впливає менше, ніж зміна концентрації сірчаної кислоти. Зниження концентрації мідного купоросу нижче 120...135 г/л неприпустимо, оскільки в промислових умовах нижчий вміст мідного купоросу приводить до погіршення структури катодного осаду і надає можливість для осадження на катоді миш'яку.

Збільшення температури розчину сприятливо позначається на підвищенні електропровідності розчинів, на якості отримуваних осадів катодної міді і на підвищенні розчинності сульфату міді в розчинах, що містять вільну сірчану кислоту.

Проте економічною межею підвищення температури електроліту є 55...60 °С, оскільки при вищій температурі, по-перше, різко збільшується випаровування електроліту з поверхні ванн, по-друге, витрата пари на підтримку температури розчину на необхідному рівні збільшується швидше, ніж зростають економічні переваги від роботи з більш нагрітим електролітом, і, нарешті, збільшується швидкість хімічного розчинення катоду електролітом.

При концентрації в електроліті сірчаної кислоти 130 г / л при 40 °С практично розчиняється 1,85 %, а при 70 °С - 5,05 % міді, що осаджується на катоді. При температурі близько 55...60 °С розчинність сульфату міді не допускає збільшення концентрації вільної сірчаної кислоти вище 190...210 г / л, оскільки інакше концентрація міді в електроліті виявиться нижче технологічно необхідної межі.

Мінімальною температурою електроліту, обумовленою необхідністю отримувати мідь заданої якості, вважають 52 °С. Проте при щільності струму, що застосовувалася до останнього часу (150...250 А / м²), джоулева тепла не хватало для того, щоб компенсувати теплові втрати ванни при 50 °С.

Так, при щільності струму 400 А / м² баланс приходу і витрати тепла встановлюється при 56 °С, а при 420 А / м² - при 60 °С. Враховуючи це, електроліт підігривають парою в теплообмінниках різного типу. Підігрів електроліту зверх 52 °С є технічно необхідним. На практиці в теплообмінниках зазвичай підтримують вищу температуру 60...65 °С. Це пояснюється тим, що з підвищенням температури зростає коефіцієнт дифузії іонів міді і, отже, поліпшуються умови для вирівнювання концентрації електроліту у електродів, а також підвищується розчинність мідного купоросу і запобігається сольова пасивація анодів. Підвищення ж при цьому витрати пари в деякій мірі компенсується пониженням питомої витрати електроенергії, оскільки з підвищенням температури знижується питомий опір розчину. Якщо враховувати тільки енергетичні витрати, то вигідно працювати при вищій щільності струму.

З підвищенням температури електроліту зростає випаровування з дзеркала ванни. Так, при температурі 50 °С у годину з 1 м² поверхні випаровується 1,95 кг води, при 55 – 2,7 кг, при 60 – 4,18 кг, а при 67 - вже 5,95 кг.

Щоб знизити випаровування і тим самим поліпшити умови праці, а разом з тим знизити витрату пари, в даний час застосовують різні способи закриття електроліту, наприклад, різними пластмасовими матеріалами. Так, дзеркало ванн покривають кульками з порожнистого полістиролу або іншої пластмаси. Покривається 90 % поверхні, при цьому на 90 % знижується випаровування і на 70 % скорочуються втрати тепла. Чим вище щільність струму при електролітичному рафінуванні міді, тим за інших рівних умов більше продуктивність електролітних ванн.

Проте при підвищенні щільності струму зростає напруга на ванні як унаслідок необхідності підвищення сили струму при тому ж омичному опорі ланцюгу, так і в результаті збільшення катодної поляризації. Одночасно декілька знижується використання струму як результат збільшення витоків струму унаслідок підвищення напруги і збільшення числа коротких замикань, що відбуваються з-за погіршення структури катодного осаду. При підвищенні щільності струму також декілька знижується витягання благородних металів в шлам. Значення щільності струму обмежується структурою і щільністю катодних осадів міді. При значно підвищеній щільності струму погіршується структура і знижується щільність катодної міді і на катоді осідають домішки, нормальний потенціал яких близький до нормального потенціалу міді.

Відбувається це унаслідок збільшення разом з щільністю струму також концентраційної і хімічної поляризації катоду, унаслідок чого потенціали осадження міді і деяких домішок зближуються. Практикою встановлено, що найбільш прийнятлива щільність струму в межах $160 \dots 350 \text{ A / m}^2$. Напруга на ваннах (падіння напруги) при електролітичному рафінуванні міді з паралельним включенням анодів і катодів коливається в межах $0,18 \dots 0,45 \text{ В}$ залежно від режиму процесу, складу анодів, чистоти електроліту і стану контактів. Додатки у електроліт вводять для осадження деяких домішок, а також для поліпшення структури катодного осаду і сприяння зниженню утворення шишок, голок і т.п., що нерідко приводять до коротких замикань і, отже, до зниження використання струму. Хлор-іон, що вводиться в електроліт у формі хлористого натрію або соляної кислоти, знижує розчинність в електроліті сріб-

ла. Кількість хлор-іону, що вводиться в електроліт, не повинна перевищувати 40 мг / л. Для поліпшення структури і підвищення щільності катодного осаду міді в електроліт вводять поверхнево активні речовини, до яких належать желатин, теслярний клей, сульфітцелюлозний луг, гасовий контакт, машинне масло, солідол, господарське мило, танін і інші органічні сполуки.

За даними П. Б. Плетеневої і Т. В. Глоби, добавка до електроліту таких присадок, як теслярний клей в концентрації 0,001...0,005 г / л, сульфітцелюлозний луг - 0,01...0,10 г / л, желатин - 0,001...0,100 г / л і гасовий контакт - 0,005 0,100 г / л, практично не збільшує електричний опір електроліту. Період повного вироблення добавки може продовжуватися 20...30 діб.

Витрата поверхнево активних добавок до електроліту на тонну катодної міді на різних заводах різна. Наприклад, витрата солідолу - 30...40 г / т. Витрата столярного клею або желатину коливається в широких межах від декількох грамів, а іноді навіть декількох десятків часток грама до 30 г / т.

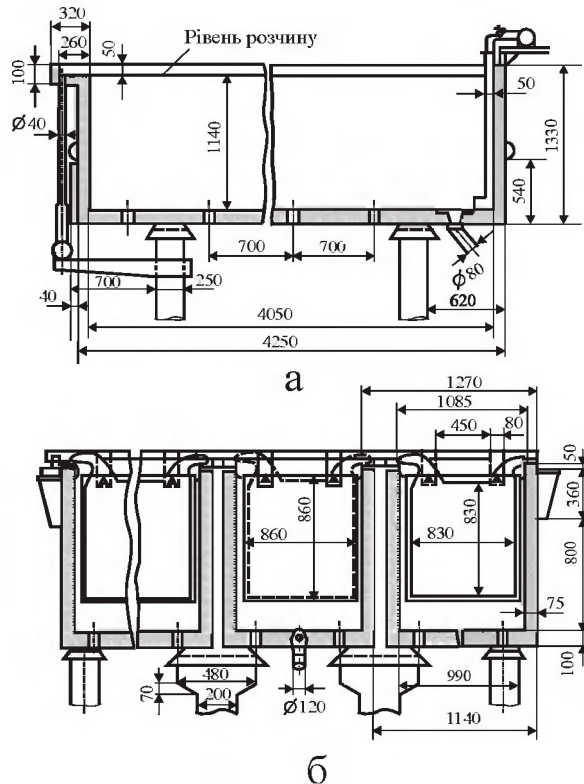
Примусова циркуляція електроліту потрібна у зв'язку зі зміною концентрації мідного купоросу і сірчаної кислоти у анодів і катодів. Перемішування електроліту досягається шляхом його перекачування через електролітні ванни. Одночасно циркуляція сприяє також вирівнюванню температури.

Основним чинником, що визначає мінімальну швидкість циркуляції, є щільність струму. Чим щільність струму вища, тим швидкість циркуляції повинна бути більше. Розраховується вона так, щоб повна зміна електроліту у ванні відбувалася за 3...4 години. Це відбувається при швидкості 9...20 літрів за хвилину на одну ванну.

1.11.5. Практика електролізу

Електролітичне рафінування міді ведуть в електролизерах, які називають ваннами. На даний час ванни виготовляють з монолітного залізобетону, полімерних матеріалів або їх комбінації, збираючи їх в блоки по 10...40 ванн, а потім в серії, як правило, з двох блоків. Монолітні ванни з кислототривкого бетону з внутрішньої поверхні футерують. На деяких заводах облицювання ванн роблять з

рольного свинцю з 2...3 % сурми, шви зварюють полум'ям водневого пальника. Свинець замінюють листовим полімером (вініпласт, поліетилен, полівінілхлорид і тому подібне) завтовшки 10...15 мм. Зварену пластмасову коробку вставляють у ванну і заповнюють гарячою водою ($t = 80...90\text{ }^{\circ}\text{C}$) для усунення зазорів між ванною і вставкою. Схема залізобетонної ванни зображена на рис. 1.63.



а - подовжній розріз; б - поперечний розріз

Рисунок 1.63 – Схема залізобетонної ванни для електролізу міді

Внутрішні розміри ванн не стандартизовані. Довжина ванни визначається числом електродів, а також відстанню між ними. Крім того, між стінкою і крайніми катодами повинна бути відстань 155 мм і 205 мм (остання величина — з боку введення електроліту). Ширина ванни рівна ширині катода плюс два проміжки по 50 мм до стінки ванни. Глибина ванни визначається довжиною катода плюс 50 мм вище за рівень електроліту і 100...150 мм нижче за кромку катода. Зразкові розміри ванн: довжина - 3,5...5,5 м, ширина – 1,0...1,1 м і глибина - 1,2...1,3 м. У світовій практиці знайшли застосування дві схеми включення ванн і електродів:

- мультипль, схема паралельно-послідовного включення, при якій всі однойменні електроди включаються паралельно, а ванни — послідовно;

- серієсна схема, по якій всі електроди у ванні включаються послідовно, при цьому кожен електрод працює біполярно - одна його сторона служить анодом, а інша катодом.

Переважаючого поширення набула система мультиплъ. Зупинимося на схемах системи мультиплъ, що існують на даний час. Більш проста з них полягає в послідовному включенні здвоєних ванн, розділених проміжною стінкою (рис. 1.64).

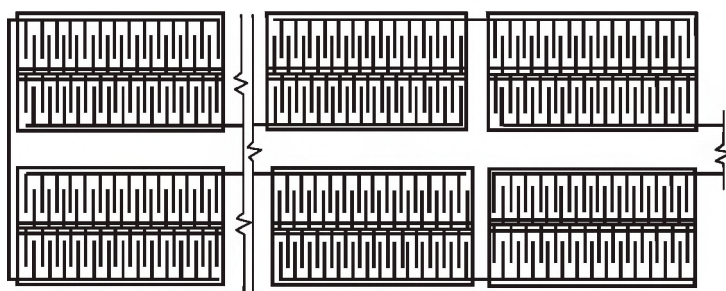


Рисунок 1.64 – Схема послідовного включення здвоєних ванн для електролітичного рафінування міді за системою мультиплъ

По бортах здвоєних ванн лежать головні токоведущі шини. До позитивної шини підключені аноди (товсті лінії), до негативної – катоди. На середніх, розділових стінках укладена проміжна шина невеликого перетину, що послідовно включає аноди і катоди обох ванн. Ця система включення ванн зручна, оскільки кожен осередок ванни доступний для обслуговування, але відносно використання площі цеху і витрат міді на ошиновку – неекономічна.

Подальше удосконалення системи мультиплъ здійснив Уокер. Використовуючи принцип спарених ванн, він зібрав їх в блоки з проміжними стінками. При цьому блоки складаються з 5...20 послідовно включених ванн (рис. 1.65). Головні шини, що підводять струм, знаходяться на бортах першої і останньої ванни блоку.

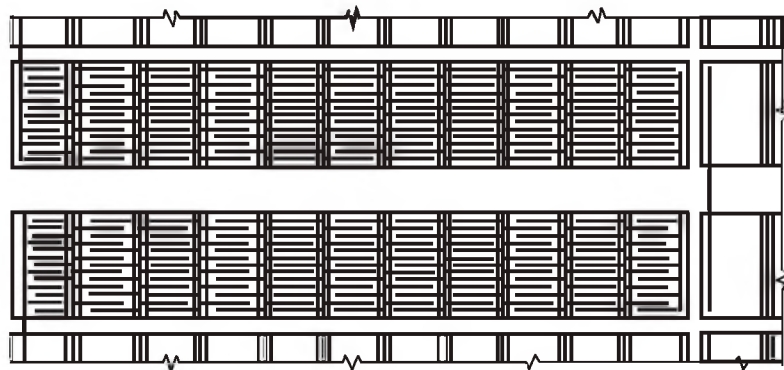


Рисунок 1.65 – Схема послідовного включення ванн

На бортах проміжних стінок укладені проміжні шини. Виходить компактна конструкція з мінімальною кількістю міді, потрібної на ошиновку. Проте обслуговування ванн утруднене, оскільки з проходу, розташованого через 2...4 ряди, неможливо обслужити ванну завдовжки 3...6 м. Прагнення до подальшої економії міді на ошиновку виразилося в знищенні проміжних шин. Цехи мають по 1000 ванн, сила струму 8000 А. Довжина ванни 4 м, ширина 1 м. Щільність струму в шинах 0,8 А/мм². Проте, деякі заводи, залишають проміжні шини, які служать для вирівнювання розподілу струму, коли порушується контакт між анодом і катодом.

При застосуванні найбільш поширеної схеми, тобто з використанням проміжних шин, ванни збирають в блоки - від 10 до 19 ванн в одному блоці. Два блоки складають серію. Більше число ванн в блоці і серії вигідно, оскільки зменшуються витрати міді на ошиновку, а також площа цеху. Проте при великому числі ванн в серії знижується коефіцієнт машинного часу.

При застосуванні блоків, складених з окремих ванн, останні розташовують щільно одну до іншої на залізобетонних балках, встановлених на стовпах. Ванни встановлюють на ізоляторах, якими служать плитки (20×20×2,5 см) з скла, диабазу, фарфору, текстоліту. Щоб створити рівномірний тиск на плитку, її укладають між двома прокладками з рольного свинцю або пластикату. Верхня прокладка розміром 0,4×0,4 м утворює над ізолятором укриття від вологи, розчину і пилу. Ванна забезпечена кишенею з вініпласту, привареною до футеровки. У цю кишеню вводять розчин через шланг розподільної труби. Для зливу розчину в стінці торця зроблений виріз, в який вставлений зливний лоточок, сполучений з патрубком; останній же сполучений із зливною трубою. Труби для живлення ванн розчином виготовляють з вініпласту, фаоліту або поліетилену. У електролітні ванни завантажують аноди, отримані при вогняному рафінуванні міді. Катодами служать мідні листи з вушками для підвіски їх на катодні ломики. Ці листи виготовляють електролізом в особливих матричних ваннах. Розміри електродів на різних заводах різні. Анодами (рис. 1.66) є мідні плити з вушками. На штангу завішують по два аноди. Підвішені у ванні аноди спираються вушками на бортові шини ванни. Анод розчиняється по

висоті не з однаковою швидкістю: верхня і нижня частини швидші, ніж середня, тому, щоб уникнути обриву анодів, їх відливають клиноподібної форми - верхня частина товще нижньої на 10 %.

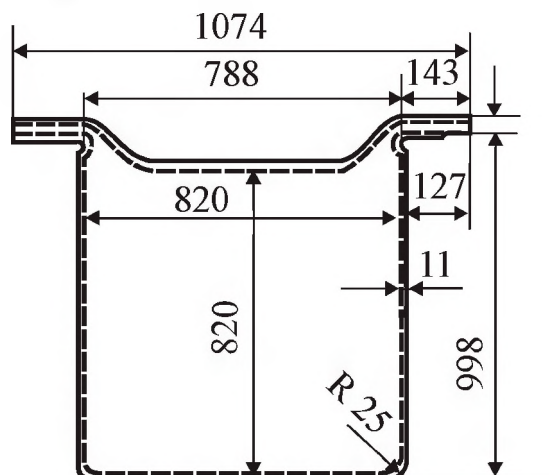


Рисунок 1.66 – Анод одного з міделектролітичних заводів

На заводах СНД аноди мають наступні розміри, мм: ширина – 720...820, довжина – 800...820, товщина – 40...50.

З введенням механізації розвантажувальних робіт почали застосовувати аноди великих розмірів – 860×860 мм, спостерігається тенденція до подальшого збільшення розмірів до 914×914 мм і вище. Маса анодів на деяких заводах досягає 350 кг. Товщина анодів рівна 35...45 мм. При неповній механізації процесу збільшення розміру і маси аноду зв'язане з утрудненнями при обслуговуванні ванн. При виборі товщини аноду доводиться враховувати наступне. Товщі аноди дозволяють скоротити трудові витрати, пов'язані із завантаженням і вивантаженням анодів і очищенням ванн від шламу. Вони дають менший відсоток скрапу. Але застосування більш товстих анодів пов'язане з підвищенням витрати електроенергії (в середньому при цих анодах буде довша відстань між площинами аноду і катоду). При однаковій довжині ванни число електродів, а отже, і амперне навантаження (продуктивність) буде нижче.

Матковими катодами є мідні листи з прикріпленими до них вушками, виготовленими з цих же листів. Товщина маткового катоду залежить від щільності струму, вживаного при нарощуванні маткових листів, і рівна 0,35...0,45 мм. На більшості підприємств катодні вушка прикріплюють по два до кожного катоду. Вушко

шириною 100...120 мм приклепують на деякій відстані від обох бічних кромки листа. Катодні ломики, вживані для підвіски катодів у ванні, виготовляють з міді марок М1 або М2 і на різних підприємствах вони мають різні перетини (рис. 1.67).

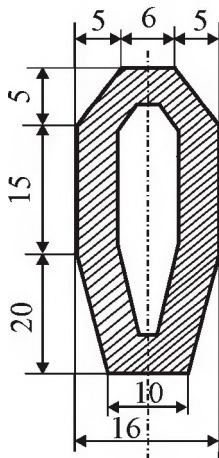


Рисунок 1.67 – Один з варіантів перетину катодного ломика

Для більш рівномірного розподілу силових ліній на кромках катодів їх роблять на 20...30 мм ширше і довше за аноди. При однакових розмірах катодів і анодів силові лінії більшою мірою концентруються у країв і кутів, в цих місцях починають рости дендрити і шишки.

Для виробництва маткових катодів або катодних основ, необхідних при електролізі, в цеху виділяють серії ванн з окремою циркуляцією, в яких підтримують режим, який декілька відрізняється від режиму у ваннах товарних серій. Такі серії називаються матричними або заготовчими. У ваннах цієї серії на спеціальних катодах-матрицях нарощують маткові листи. Матриці виготовляють з прокатної листової міді марок М1 або М2 завтовшки 45 мм.

Термін перебування анодів у ванні на різних заводах різний і залежить від товщини вживаних анодів і щільності струму і складає від 18 до 36 діб. Термін нарощування катодів в два - чотири рази менший. Таким чином, за час роботи однієї партії анодів у ванні два - чотири рази завішують маткові катодні листи, а з ванн витягують дві - чотири партії катодів. Термін перебування катодів у ванні складає відповідно 6...15 діб.

Вивантаження з ванн нарощених катодів і анодних залишків проводиться мостовим краном. Електроди, що витягують з ванн,

тримають над ванною протягом 30...60 с для стікання електроліту. Вивантажувані ванни вимикають. Циркуляція електроліту уривається тільки у разі вивантаження анодних залишків. Катоди, що витягують з ванн, переносяться краном на промивку.

Анодні залишки («обсоски») сортуються: придатні завішуються назад в окремі ванни для доопрацювання, а непридатні прямують для переплавки в анодні печі.

Шлам з ванн вивантажують раз у 2...3 місяці при видалених електродах, після відстоювання і випуску основної частини електроліту. Шлам випускається через передбачений для цієї мети отвір в днищі ванни в жолоб для стоку шламу. Шлам промивається, згущується, зневоднюється і після просушування і випробування прямує на переробку з метою витягання благородних металів, міді і інших цінних складових

Техніко-економічні показники процесів електролітичного рафінування первинної і вторинної міді в значній частині співпадають:

| | |
|--|-----------------------------|
| Поверхня катодів на 1м ³ робочого об'єму ванни, м ² | 11,0...16,5; (11...12)* |
| Об'ємна щільність струму (на 1м ³ робочого об'єму ванни), А/м ³ | 2200...3150; (1600...1700) |
| Маса анодів (у момент завантаження у 1 м ³ об'єму ванни, т / м ³ | 1,64... 2,38; (1,2...1,4) |
| Площа, займана ванною на кожну 1т добовій її продуктивності, м ² /т | 10,4...14,6 |
| Об'єм ванни на кожну 1т добової продуктивності, м ³ /т | 11,7...17,0; (19...21) |
| Напруга на ванні, В | 0,18... 0,40; (0,38...0,40) |
| Щільність струму, А/м ² 160...284 | (170...190) |
| Питома витрата струму (на 1т катодної міді), кВт·год./т | 200...366; (340...360) |
| Безповоротна втрата міді в процесі електролізу, % | 0,10...0,18 |
| Повернення анодного скрапу, % | 11,3...17,0; (14...15) |
| Витрата сірчаної кислоти (моногідрату) на 1 т катодної міді, кг/т | 10...20; (16...18) |
| Витрата пари на 1т катодної міді, кг/т | 0,6...0,8 |
| Вихід шламу (сухого) на 1т катодної міді, кг/т | 4...15 |
| Витрата анодів на 1т катодної міді, т | 1,2 |

| | |
|---|--------------------------|
| Коефіцієнт використання струму, % | 89...97,5; (95,5...96,5) |
| Температура електроліту, °С | 50...60; (54...58) |
| Швидкість циркуляції, л/хвил. | 13,5...27,0 |
| Швидкість циркуляції на 1м робочого об'єму ванн, л/хвил., м ³ | 3,4...8,7; (2,0...2,5) |

*) У скобках позначена нижня межа відноситься до роботи ванн з послідовним включенням електродів

1.12 Гідрометалургія міді

Гідрометалургійні способи придатні для переробки будь-яких видів рудної сировини, що містить мідь. Хоча частка гідрометалургії в загальному виробництві міді порівняно невелика, на даний час її методами отримують біля 25 % загального випуску міді (див. розд. 1.3). У порівнянні з пірометалургією, яка вживається Homo sapiens на протязі тисячоліть, гідрометалургія – молода галузь науки і виробництва. Гідрометалургійна технологія витягання міді була випробувана і розроблена лише у ХІХ-му столітті («Індустрія Казахстану» №2, 2005г.). Лабораторні дослідження по витяганню міді з окислених руд цим способом були проведені в 1880 році гірським інженером І. А. Антіповим, а в 1898 році з руд Коктас-Джартаської копальні була отримана перша тона цементної міді. Будівництво заводу на базі цієї копальні затягнулося і він був пущений в дію 1 липня 1908 року. Завод повного циклу складався з трьох основних відділень: дробильного, екстрактного і електролізного. У останньому були встановлені 32 електролізні ванни. Гідрометалургійний спосіб отримання міді виявився найбільш економічним для переробки руд з низьким вмістом міді, особливо при високій вартості палива і флюсів і їх великій витраті. Тільки цим способом можна витягувати мідь з відвалів покривних порід і рудних тіл, законсервованих підземних копалень. Кількість підприємств з гідрометалургійним виробництвом міді безперервно росте. За останні 25...30 років кількість міді, що одержана гідрометалургійним шляхом, збільшилася у 3...4 рази.

Підставою цьому є:

- істотне зниження вмісту міді в початковій природній сировині, збільшення в ній небажаних домішок, підвищення вимог до охорони повітряного і водного басейнів;

- розробка і удосконалення таких гідрометалургійних процесів, як автоклавне і бактерійне вилуговування, екстракція і сорбція для концентрації і розділення металів.

Нові технології дозволили скоротити час перекладу металів в розчин, спростити їх виділення з нього з високим ступенем селективності, підвищити комплексне використання сировини. Основними недоліками гідрометалургії міді є:

- складність попутного витягання золота і срібла тому, що використовувані для міді розчинники на благородні метали не діють;
- громіздкість технології в цілому у зв'язку з великим об'ємом розчинів і великою кількістю і різноманітністю громіздкої апаратури;
- необхідність знешкодження великих об'ємів стічних вод.

Ще один недолік - високі капітальні витрати на будівництво гідрометалургійних цехів і заводів - суттєво усувається в районах з теплим кліматом, коли установки можна розташовувати відкрито або в будівлях легкого типу. Гідрометалургійні методи для витягання міді раніше використовували головним чином для переробки окислених руд, порожня порода яких не вступає в хімічну взаємодію з розчинником. Необхідно також, щоб мідь знаходилася у формі легкого розчинної сполуки або переводилася в розчинну форму без значних витрат. При гідрометалургійній переробці сульфідної сировини вилуговуванню найбільш простими методами повинен передувати окислювальний або сульфатизуючий випал.

1.12.1. Дія розчинників на сполуки міді

При виборі розчинника, що визначає подальшу технологічну схему переробки сировини, необхідно знати хімічну дію його на різні сполуки міді. Ці дані для основних сполук міді, що не розчиняються у воді, в загальному вигляді представлені у табл. 1.31.

Таблиця 1.31 – Дія різних розчинників на основні сполуки міді

| Мідь і основні сполуки міді | HCl | HNO ₃ | H ₂ SO ₄ | HCN | H ₂ SO ₃ | NH ₃ | Fe ₂ (SO ₄) ₃ | FeCl ₃ |
|------------------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-----|--------------------------------|--------------------------------|---|-------------------|
| Cu | + у прис. O ₂ | + | + у прис. O ₂ | + | + у прис. O ₂ | + у прис. O ₂ | + | + |
| CuO | + | + | + | + | + | + | + | + |
| Cu ₂ O | + | + | + | + | + | + | + | + |
| Cu ₂ O·SiO ₂ | + | + | + | ± | ± | ± | - | - |

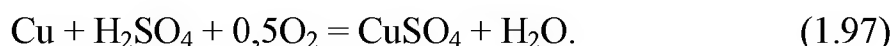
Продовження табл. 1.31

| | | | | | | | | |
|---|---------------------|---|---------------------|---|---|---|---|---|
| $\text{Cu}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ | + | | + | | | | | |
| | при на- гріві | + | при нагрі- ві | + | - | - | - | - |
| CuS | - | + | - | + | - | - | + | + |
| Cu_2S | - | + | - | + | - | - | + | + |
| CuFeS_2 | - | + | - | - | - | - | ± | ± |
| Cu_5FeS_4 | - | + | - | + | - | - | ± | ± |

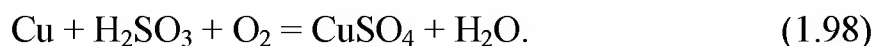
Примітка: «+» - розчиняє; «-» - не розчиняє; «±» - частково розчиняє.

З кислот найповніше і швидко металеву мідь розчиняє азотна по реакції (1.5). При взаємодії концентрованої сірчаної кислоти і металеві міді відбувається виділення сірчистого газу по реакції (1.4).

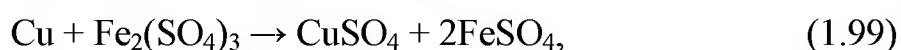
Розчини сірчаної і соляної кислот діють на металеву мідь тільки у присутності кисню по реакції (1.3) і реакції:



Сірчиста кислота розчиняє мідь тільки при нагріванні до 100 °С у присутності кисню:



Металева мідь добре розчиняється в розчинах сульфату і хлориду тривалентного заліза, що підкислені:



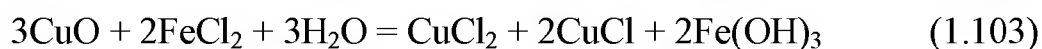
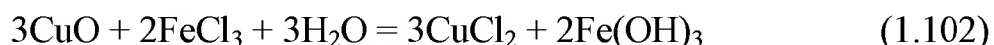
Вже при кімнатній температурі у присутності кисню металева мідь ефективно розчиняється аміаком, особливо за наявності солей амонію (карбонату, сульфату).

Концентровані розчинники — ціаніди розчиняють мідь бурхливо з виділенням водню

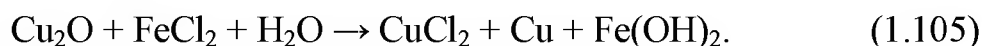


Оксид міді (II) – одна з легко розчинних сполук міді не тільки у концентрованих, але і у розбавлених мінеральних кислотах і навіть у сірчистій кислоті. Сірчистою кислотою мідь, що утворюється, зва-

жаючи на нестійкість переходить у суміш сульфідів і сульфату міді. У аміаку оксид міді практично не розчиняється, проте при додатку амонійних солей розчинність його збільшується пропорційно їх концентрації. У сульфаті і хлоридах заліза оксид міді добре розчиняється згідно реакцій:



Також добре розчиняють оксид міді розчини ціанидів. Слабкі розчини лугів на оксид міді не діють, проте в концентрованих розчинах і, особливо, при нагріванні він частково розчиняється, утворюючи купрат-іони. Поведінка оксиду міді (I) багато в чому аналогічно оксиду міді (II). Розчин сульфату заліза (II) не розчиняє оксид міді (II), а у розчині хлористого заліза витягується тільки частина міді



Основні карбонати міді не розчиняються у воді, але легко розкладаються у розбавлених кислотах (у тому числі і в сірчистій):



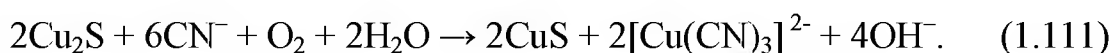
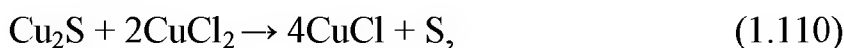
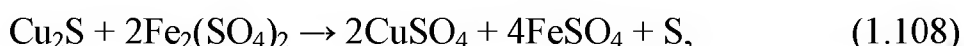
Основні карбонати міді розчиняються в концентрованих лугах, частково – в ціанистих розчинах і набагато сильніше в аміачних. Природні силікати міді (хризокола, діоптаз) відрізняються різною стійкістю до розчинників. Так, хризокола в розбавленій сірчаної кислоті розчиняється швидше, ніж діоптаз. Розчини сірчистої кислоти, аміаку, ціанидів, солей тривалентного заліза слабо діють на ці форми міді. Силікати міді, що утворюються у процесі пірометалургійної обробки сировини, характеризується ще меншою розчинністю. Ферити міді відносяться до упорних сполук. Ферити $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ і $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ утворюються, в основному, при випалі і плавці. При дії на них більшості промислових розчинників мідь практично не переходить в розчин. Лише при підвищеній темпера-

турі і використанні концентрованих розчинів соляної кислоти (у меншій мірі – азотної і сірчаної кислот) ферити міді розчиняються. Розчини ціанідів не діють на ці сполуки міді навіть при кип'ячінні. Тому, якщо сировину перед вилуговуванням піддають випаленню або плавці, прагнуть вести процес за умов, що забезпечують мінімальний розвиток процесів феритоутворювання.

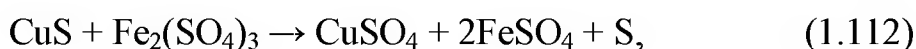
Кристалогідрати сульфатів міді добре розчиняються у воді, особливо при підвищених температурах. Безводний сульфат міді добре розчиняється у воді, а основні сульфати міді – в розчинах, що підкислені.

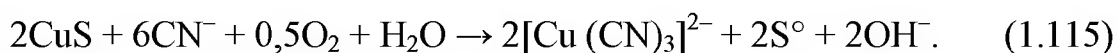
Хлориди міді зустрічаються у природі і утворюються при хлоруючому або сульфат-хлоруючому випаленні. Вищий хлорид міді CuCl_2 добре розчиняється у воді, а нижчий хлорид міді CuCl і оксихлорид міді $\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2$ в ній не розчиняються, але легко переходять у розчин при дії розбавлених кислот або хлористого натрію (калію), особливо з зростанням температури.

Сірчиста мідь Cu_2S майже не розчиняється в слабких кислотах. При обробці її гарячою азотною кислотою мідь переходить в розчин і утворюється елементна сірка. У концентрованій соляній кислоті Cu_2S розкладається з виділенням сірководню. Аміачні розчини на цю сполуку міді за звичайних умов практично не діють. Хорошими розчинниками для Cu_2S є солі тривалентного заліза, що підкислені, ціаніди (у присутності кисню), а також хлорна мідь:



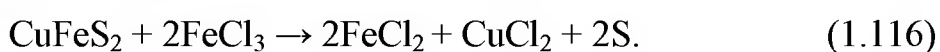
Поведінка сірчистої міді CuS в різних розчинниках багато в чому аналогічна Cu_2S :





Складні сульфідні міді зустрічаються в природі, в основному, у вигляді борніту і халькопіриту. Поведінка борніту при дії різних розчинників має багато загального з простими сульфідами міді. Особливо добре він розчиняється у розчинах ціанідів.

Халькопірит CuFeS_2 найважче розчинний зі всіх сполук міді. При звичайній температурі на нього трохи діють розчини солей тривалентного заліза, що підкислені. Проте при використанні киплячих розчинів хлорного заліза досягається достатньо повний розчин халькопіриту (на 85...90 %)



Розчинність халькопіриту зростає при підвищенні температури і концентрації кисню в розчині. У ціанистих розчинах за звичайних умов халькопірит практично не розчиняється.

Викладена вище характеристика поведінки сполук міді в різних розчинниках показує, що мідь досить легко переходить у розчин з окислених (окрім феритів і силікатів), сульфатних і хлоридних сполук, значно важче витягується з сульфідів. При цьому кількість типів розчинників вельми обмежена. З халькопіриту мідь за звичайних умов практично не витягується жодним з відомих розчинників.

1.12.2 Промислові розчинники міді

Стосовно окисленої мідної сировини цим вимогам найбільшою мірою задовольняють вода, розчини сірчаної кислоти і сульфату тривалентного заліза. До найбільш поширених промислових розчинників міді з різної рудної сировини відносяться наступні.

Вода – найбільш доступний і дешевий розчинник, проте її застосування обмежене з-за нерозчинності переважного числа сполук міді. Як правило, воду використовують при обробці сировини на напівпродуктів, що містять мідь у вигляді сульфатів або нормальних хлоридів. Проте і в цьому випадку вважають за краще підкисляти розчини для підвищення витягання міді з її важкорозчинних сполук, а також для отримання складу розчину, що забезпечує подаль-

ше ефективно витягання металу. В умовах природного вилуговування сульфідних мінералів при сумісній дії води і кисню повітря відбувається окислення сульфідів з утворенням сірчаної кислоти і сульфату заліза (III), які і розчиняють сульфіди.

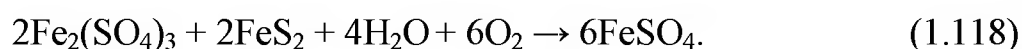
Розчини сірчаної кислоти – найбільш поширений промисловий розчинник в гідрометалургії міді. Для нього характерні достатня розчинювальна здатність, дешевизна. Значну частину сірчаної кислоти поряд способів можна регенерувати в процесі осадження міді з розчинів. Для сировини з підвищеним вмістом основних породотворюючих мінералів (кальциту, вапняку, магнезиту і т. д.) застосовувати сірчаноокислі розчини не доцільно, оскільки в цьому випадку різко зростає витрата розчинника.

Розчини соляної кислоти відносяться до агресивніших розчинників, тому при вилуговуванні в розчин разом з міддю переходять і супутні домішки, що ускладнює їх подальшу переробку. Стійкість хлоридів одновалентної міді в розчині визначає меншу витрату осаджувача (при цементації) або електроенергії (при електролізі).

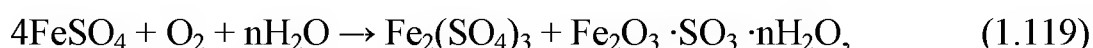
У зв'язку з підвищеною агресивністю соляна кислота менш транспортабельна, чим сірчана, а при її використанні необхідна апаратура у стійкому антикорозійному виконанні. Це дорогий розчинник і застосування його можливо за умови повної регенерації.

Розчини сірчистої кислоти представляють великий інтерес для гідрометалургії, оскільки на всіх мідеплавильних заводах завжди в значній кількості є сірчистий газ. Проте до теперішнього часу практичного значення в гідрометалургії міді сірчиста кислота не має. Це обумовлено специфічністю її дії на ряд сполук міді, нестійкістю сульфідів міді, що ускладнює розділення мідьвмісного розчину і залишків від вилуговування. Сірчисту кислоту (сірчистий газ) використовують для регенерації сірчаної кислоти з відпрацьованих розчинів і відновлення солей тривалентного заліза. Розчини сульфату заліза можна застосовувати для переробки руд з невисоким вмістом основних породотворних мінералів. У водному середовищі розчини сульфату заліза гідролізують, тому на практиці їх підкисляють. Перед виділенням міді надмірний сульфат заліза відновлюють, оброб-

ляючи розчин сірчистим газом або на піритових або піротинових фільтрах:



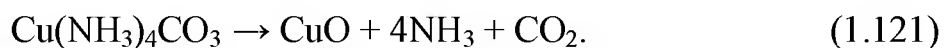
До істотних недоліків цього розчинника відноситься складність його регенерації з відпрацьованого розчину. Окислення FeSO_4 до $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ здійснюють хлором, тіоновими бактеріями, а також аерацією:



За першим процесом половина заліза втрачається у зв'язку з утворенням нерозчинної сполуки $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а за другим - для повної регенерації $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ потрібна висока витрата сірчаної кислоти. Розчини хлорного заліза характеризуються суттєво кращою можливістю розчинення мінералів міді, у тому числі і більшості її сульфідів, ніж сульфат заліза (III). Разом з тим більш ефективно осаджується мідь з розчинів, що отримують, у яких вона знаходиться у формі купро-іону. Проте, розчини хлорного заліза здатні до гідролізу, мають підвищену корозійну активність. Це утруднює їх використання, регенерацію, апаратне оформлення процесу.

При електролізі хлоридних розчинів виділяється газоподібний хлор, який не тільки викликає швидке руйнування анодів, але і погіршує санітарно-гігієнічні умови в цеху. Використання хлорного заліза як розчинника для переробки мідної сировини не вийшло за рамки дослідного виробництва.

Аміачні розчини найбільш придатні для переробки сировини, що містить мідь в елементній формі або у вигляді окислених сполук, особливо для руд з підвищеним вмістом основних породотворюючих мінералів. Ефективність вилуговування значно підвищується при використанні суміші аміаку і амонійної солі (сульфату або карбонату). При аміачному вилуговуванні можлива регенерація розчинника (карбонату амонію і аміаку) шляхом нагрівання до 110...130 °C із з отриманням чистих сполук міді:



Аміачні розчинники відрізняються високою селективністю. Крім того, вони неагресивні, що спрощує апаратне оформлення процесу. Проте при використанні токсичних аміачних розчинів потрібна герметична апаратура, розвинена система утилізації газових потоків. Висока пружність пари аміачних розчинів обмежує діапазон температурної обробки сировини. Аміак утворює з повітрям вибухонебезпечні суміші при об'ємній частці NH_3 15...28 %. Безпечніше використовувати як окислювач повітря, а не кисень.

Дорожнеча розчинника зумовлює мінімальні його втрати. При переробці бідної сировини необхідно ретельно промивати великі об'єми відвальних хвостів, що представляє великі труднощі.

Аміачні схеми для вилуговування бідних руд на даний час ніде не застосовуються. Успіхи автоклавної металургії дозволили використовувати аміачні розчини для переробки вторинної сировини і сульфідних концентратів.

Ціанисті розчини, не дивлячись на велику здатність до екстрагування і високу селективність, до останнього часу не мали практичного значення у гідрометалургії міді. Це пояснюється не тільки їх токсичністю або дорожнечею, але і великою витратою реагенту (наприклад, на 1 масову частку міді в окислених з'єднаннях витрачається близько 3,5 масову часток ціанистого калію). Проте у зв'язку з розробкою технологічних схем, що забезпечують практично повну регенерацію розчинника і високе витягування міді з вельми бідних матеріалів у вигляді якісних напівпродуктів, використання ціанистих розчинників знов привернуло увагу металургів. При виборі розчинника для вилуговування сировини, що містить мідь, до нього пред'являють наступні вимоги:

- дешевизна і доступність розчинника;
- ефективність його дії на мідні мінерали і незначна дія на інші;
- можливість регенерації.

1.12.3 Методи вилуговування мідної рудної сировини

Для вилуговування мідних руд і концентратів можна застосовувати практично усі відомі методи:

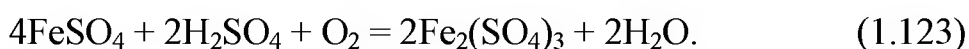
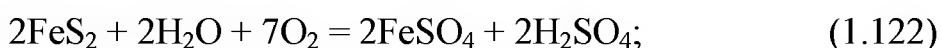
- купчасте вилуговування (вилуговування у відвалах і купах);

- підземне вилуговування;
- перколяційне вилуговування (шляхом просочування розчину через шар рудного матеріалу);
- агітаційне вилуговування (в чанах з механічним або повітряним перемішуванням);
- бактерійне вилуговування;
- автоклавне вилуговування (під тиском).

Переробка руд і хвостів збагачувальних фабрик купчастим, підземним, агітаційним і перколяційним вилуговуванням здійснюється на десятках підприємств у США, Замбії, Австралії, Чилі, Іспанії, Португалії, Зімбабве, Мексики та ін.

У відвалах копалень світової кольорової металургії накопичилися мільйони тонн забалансових руд, переробка яких пірометалургійним способом неможлива або нерентабельна. Крім того, є багато родовищ, які не розробляються з-за несприятливих гірничотехнічних умов, малої потужності покладів, низького вмісту металів, поганого збагачення руд. Ці різновиди сировини можуть бути ефективно перероблені методами купчастого або підземного вилуговування.

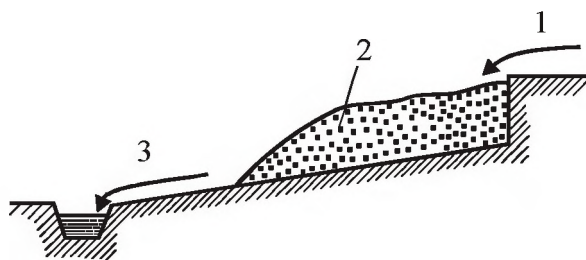
Купчасте вилуговування застосовують для витягання міді на місці зі вскришних порід (відвалів) старих і нових кар'єрів та бідних крупношматкових руд, що містять лише 0,1...0,3 % міді. Основним розчинником служить розбавлений кислий розчин сульфату заліза (II), що утворюється під дією кисню повітря і води на пірит:



При вилуговуванні цим методом кускову руду у вигляді купи об'ємом до 6 млн. т і більш укладають на водонепроникну підставу, що підготовлена спеціально, або на майданчик з скельного ґрунту. Підстава повинна мати односторонній ухил для організованого збору розчинів в спеціальних басейнах (відстійниках). Схеми купчастого вилуговування показані на рис. 1.68.

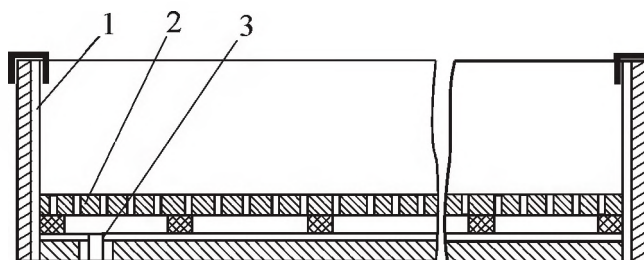
Вода і оборотні розчини після виділення міді періодично подаються на зрошення купи зверху і поволі стікають через порожнини в ній на підставу, розчиняючи при цьому мідь. Розчини, отримані при купчастому вилуговуванні, містять 0,3...3,0 г/л міді.

Вилуговування в купах при незначних капітальних і експлуатаційних витратах дозволяє обробляти величезні маси забалансової сировини і отримувати відчутні кількості додаткової міді.



1 – розчин для вилуговування; 2 – рудна маса; 3 – кінцевий розчин
Рисунок 1.68 – Схема купчастого вилуговування

При перколяційному вилуговуванні розчин просочується через шар руди, який розташовано у чані з «помилковим» днищем, що покрито фільтрувальною тканиною (рис. 1.69). Звичайно використовують чани ємністю біля 12 тис. тон. Розрізняють низхідну і висхідну перколяції, періодичну і методичну протитечійну. При методичній перколяції руду піддають послідовній обробці розчинником різної концентрації по спеціальному графіку. Великий масштаб виробництва при переробці окисленої руди (десятки тис. тон за добу) потребує високого рівня механізації вантажно-розвантажувальних робіт.



1 – свинцева футеровка; 2 – «помилкове» днище; 3 – отвір для випуску розчину

Рисунок 1.69 – Чан для перколяційного вилуговування

Підземне вилуговування як природний процес йде на всіх експлуатованих шахтним способом родовищах сульфідних мідних руд. Крім того, воно може бути організоване штучно на відпрацьованих або законсервованих шахтах для витягання міді з целиків, що залишилися, і обрушених гірських порід. Підземне вилуговування може проводитися річковою водою, оборотними розчинами і копа-

льневими водами. Для полегшення доступу розчинника до рудних тіл пробурюють свердловини. Процес йде дуже поволі і продовжується роками. Розчини підземного вилуговування із вмістом 1,8...2,5 г/л Cu збирають в нижніх виробленнях і відкачують на поверхню. Вартість міді, що отримана цим методом, визначається головним чином витратами на буріння свердловин, перекачування розчинів і виділення міді з розчинів. Купчасте і підземне вилуговування давно використовують у країнах з теплим кліматом. Останнім часом, не дивлячись на несприятливі кліматичні умови, досягнуті успіхи в освоєнні купчастого і підземного вилуговування на накопальнях Уралу, Казахстану і Узбекистану

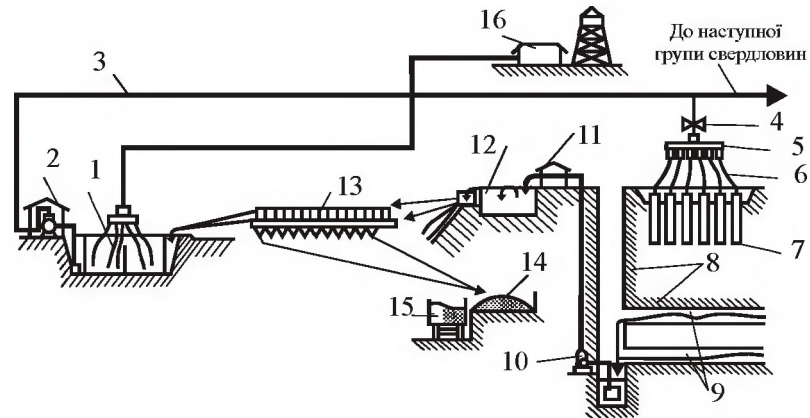
Одним з перспективних напрямів інтенсифікації процесів купчастого і підземного вилуговування є мікробіологічна гідрометалургія. Відомо, що при вилуговуванні сульфідних руд можна використовувати декілька видів тіонових бактерій. З них найбільш вивчений мікроорганізм *Thiobacillus ferrooxidans*, здатний окисляти сульфідні мінерали, сірку, оксид Fe(II).

У самому процесі вилуговування бактерії не беруть участь. Їх роль зводиться до використання кисню і вуглецю з атмосфери для будівництва речовини. Необхідну енергію для обміну речовин бактерії отримують при окисленні сульфідів заліза. Фактично вони діють як каталізатор утворення $Fe_2(SO_4)_3$. За наявності бактерій утворюється в 100...120 разів більше сульфату тривалентного заліза, ніж в їх відсутність.

Мікробіологічними дослідженнями на установках купчастого і підземного вилуговування встановлено, що як в розчинах, так і в рудній масі кількості наявних бактерій $10^2...10^6$ кліток/мл недостатньо для забезпечення активних процесів окислення сульфідів і оксиду заліза (II). Найбільш значним чинником, що знижує активність бактерій і біомасу кліток при цементації і згущуванні на 2...3 порядки, є пониження температури до 6...15 °C. Встановлено також, що культура бактерій при концентрації більше 10^7 кліток/мл здатна активно окисляти сульфід заліза навіть при +5 °C.

Практично таку високу концентрацію можна забезпечити регенерацією хвостових розчинів. Але в умовах знижених температур і швидкої циркуляції розчинів через накопичувачі цей процес мало-

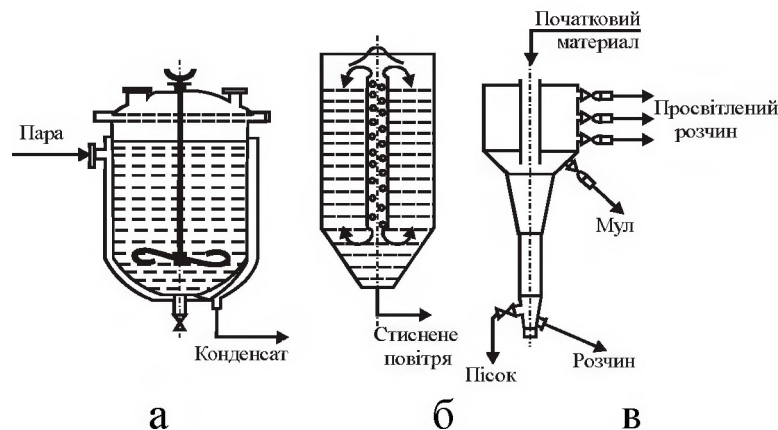
ефективний. Підігрів 3...5 тис. м³ розчину нерентабельний з-за високих енергетичних витрат. Ступінь впливу бактерій на вилуговування руд змінюється від максимуму до мінімуму в наступній послідовності: сульфідна, змішана, окислена руда. Схема установки для бактерійного вилуговування на Дігтярській копальні показана на рис. 1.70.



1 – басейн регенерації бактерій; 2 – насосна установка; 3 – трубопровід для подачі розчинника в рудний пласт; 4 – засувка; 5 – колектор; 6 – гнучкі шланги; 7 – свердловини для нагнітання розчинника; 8 – рудний пласт; 9 – горизонти шахти; 10 – насос для подачі збагачених розчинів на цементацію; 11 – лімніграф-будка; 12 – відстійник розчинів; 13 – ванна цементації; 14 – сушіння і складування міді; 15 – транспортний візок; 16 – компресорна станція

Рисунок 1.70 – Схема установки бактерійного підземного вилуговування

Для агітаційного вилуговування можуть застосовуватися механічні мішалки (агітатори), пневматичні мішалки (пачуки), реактори киплячого стану (рис. 1.71).



а – механічна мішалка; б – пачук; в – чан киплячого стану
Рисунок 1.71 – Схема агітаторів

Чани з механічним перемішуванням складаються з корпусу, виготовленого з листової сталі, футерованого зсередини кислототривким матеріалом. Усередині корпусу встановлений перемішувачий пристрій, який може бути пропелерним, імPELLерним, гвинтовим з дифузором, ланцюговим, рейковим і так далі. Для підвищення продуктивності процесу застосовують підігрівання пульпи паром, що пропускається по змійовику. Місткість механічних чанів до 140 м^3 пульпи. Чани з пневматичним перемішуванням (повітрям) - пачуки виготовляють із залізобетону, сталі або дерева. Залізобетонні і сталеві конструкції футерують кислототривкою цеглиною. В центрі чана закріплена труба аероліфту, в нижню частину якої подається стисле повітря під тиском $0,2 \text{ МПа}$. Суміш пульпи і повітря, яка має меншу щільність піднімається по центральній трубі. На її місце переміщується важча пульпа. Підігрів пульпи у пачуку ведуть за допомогою змійовиків. Застосовують пачуки діаметром $3 \dots 4 \text{ м}$ і заввишки $6 \dots 10 \text{ м}$, місткістю від 30 до 100 м^3 пульпи.

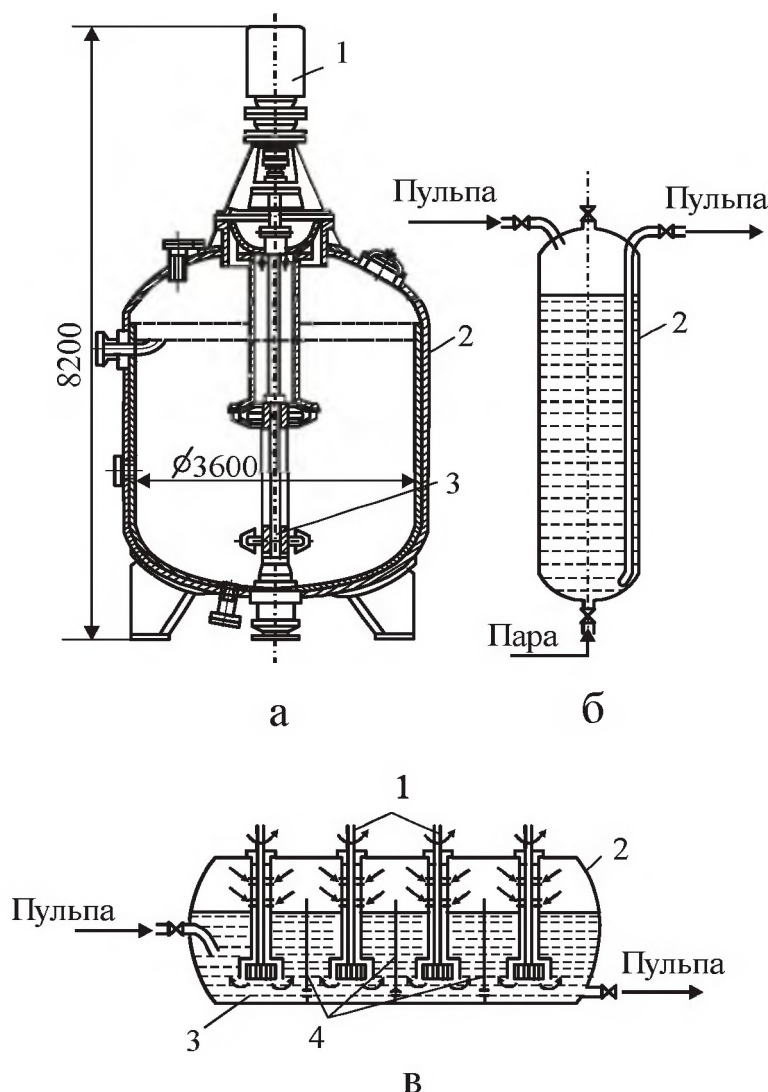
Чани для вилуговування киплячого стану - круглі апарати змінного по висоті перетину. Матеріал подається в них зверху, а вилуговуючий розчин - знизу. При русі розчину вгору швидкість його поступово зменшується. В результаті частки твердого матеріалу на певній висоті реактору утворюють чітко виражений «киплячий шар» з інтенсивним масообміном. Для вилуговування при підвищених температурах і тиску застосовують спеціальні металургійні апарати – автоклави (рис. 1.72).

У промисловості використовують автоклави з перемішувачими пристроями і без них, вертикальні або горизонтальні, з участю або без участі в процесі вилуговування газової фази.

Найбільш універсальними і поширеними в гідрометалургії апаратами для процесів, що протікають за участю газової фази, є багатоканальні горизонтальні автоклави, які розділені перегородками на три-чотири секції, з турбінною мішалкою і холодильником-змійовиком в кожній. Об'єм промислових горизонтальних автоклавів змінюється в дуже широких межах - від 2 до 330 м^3 .

Вертикальні автоклави з паровим перемішуванням - пароліфтні автоклави використовуються зокрема для кислотного вилуговування окислених мідно-нікелевих руд. Це суцільнозварні сталеві

судини діаметром 1,6...2,5 м і заввишки 13,5...16,5 м працюють при температурах до 250°C і тиску до 3 МПа, їх місткість від 25 до 72 м³.



а) – вертикальний з механічним перемішуванням; б) – вертикальний з перемішуванням паром; в) – горизонтальний багатокамерний;

1 – привід мішалки; 2 – корпус автоклаву; 3 – мішалка; 4 – перегородка.

Рисунок 1.72 – Схеми автоклавів

Переведення металів в розчин є першою частиною гідрометалургійної схеми. Другою, не менш важливою, частиною є виділення металу з розчину.

Найбільш простим способом виділення міді з дуже бідних розчинів купчастого і підземного вилуговування є метод цементації, у основі якого лежить реакція її витіснення з розчину більш електронегативним металом.

Як промисловий осаджувач міді використовують матеріал на

основі заліза (лом, стружка, обрізь жерсті, збезлужена консервна жерсть, губчасте залізо і т. д.) у зв'язку з їх достатньою активністю, доступністю і невисокою вартістю.

У сучасній практиці цементації міді найбільшого поширення набули жолоби цементації, барабани, що обертаються, і чани з механічним перемішуванням.

Основний продукт цементації (цементну мідь) відправляють для подальшої переробки на мідеплавильні заводи. Вона містить 65...75 % міді, останнє – в основному залізо. Відпрацьовані розчини із вмістом близько 0,05 г/л міді направляють на вилуговування. Витягання міді при цементації складає 90...98 %. Витрата заліза на цементацію 1 т міді коливається від 1,5 до 2,5 т.

При купчастому і підземному вилуговуванні бажано отримувати чисту мідь. Для цього її потрібно сконцентрувати в розчині у 5...20 разів - до вмісту 30...50 г/л. Найбільш ефективно ця операція здійснюється методом екстракції. Для мідної сировини використовуються екстрагенти «Lix 64», «Lix 34», «Шелл 529», «Акорга», «Келекс», ОМГ, АБФ та ін.

За один ступінь екстракції і реекстракції в екстракторах типу ящику вдається витягувати 70...80 % Cu. Для витягування 98...99 % Cu потрібне на стадії екстракції мати 3 ступені, на стадії реекстракції – 2. Вміст міді в реекстракті (елюаті) 39...56 г/л, сірчаної кислоти 120...150 г/л.

Електролітичне виділення міді у ваннах з нерозчинними анодами дозволяє отримати катодну мідь марки МІ при витраті електроенергії ~ 2000 кВт·год./т міді. Відпрацьований електроліт, що містить 20 г/л Cu і >150 г/л H₂SO₄, повертають на реекстракцію.

Концентрацію міді в розчині можна проводити методом сорбції на амфолітах типу АНКБ і АНКФ з подальшою десорбцією розчином сірчаної кислоти. Процес досить добре освоєний в промислових умовах при витяганні міді зі збросових вод і інших розчинів.

Визначальним чинником при виборі технології виділення металів з розчинів є економічні показники. Узагальнення тривалої роботи досвідчено-промислових ділянок по переробці бідної сировини показало, що їх рентабельність визначається масштабами виробництва.

1.12.4 Термодинаміка і кінетика розчинення міді

Принципи термодинаміки дозволяють оцінити рівновагу в досліджуваній системі і характер його зміни при варіюванні температури, концентрації розчинника, тиску газоподібного агента. При термодинамічному аналізі досліджуваних реакцій найбільший інтерес представляють дані розрахунків ізобарного потенціалу і константи рівноваги залежно від температури. Термодинамічні характеристики основних сполук міді приведені у табл. 1.32.

Таблиця 1.32 – Термодинамічні характеристики основних сполук міді

| Формула | $-\Delta H^\circ$, кДж/моль | $-\Delta G^\circ$, кДж/моль | S° , кДж/моль |
|--|------------------------------|------------------------------|----------------------|
| Cu_2O | 166,0 | 143,0 | 96,2 |
| CuO | 155,0 | 129,5 | 43,6 |
| Cu_2S | 93,6 | 89,0 | 119,0 |
| CuS | 48,9 | 64,5 | 121,7 |
| CuFeS_2 | 171,0 | 215,8 | 147,9 |
| CuSO_4 | 770,0 | 663,0 | 113,5 |
| $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 1690,0 | 1400,0 | 225,0 |
| $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 2270,0 | 1880,0 | 305,0 |
| $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ | 1680,0 | 1420,0 | 225,8 |
| $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ | 2200,0 | 1813,0 | 302,4 |
| $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 1320,0 | 1180,0 | 128,3 |
| $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 1610,0 | 1410,0 | 167,5 |
| $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ | 1064,0 | 905,0 | 174,0 |
| $\text{CuCO}_3 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ | 1660,0 | 1434,0 | 323,0 |
| CuCl | 133,4 | 113,4 | 87,1 |
| $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 218,8 | 131,4 | 112,9 |
| $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$ | 413,1 | 381,2 | 396,0 |
| $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ | 427,0 | 392,4 | 108,8 |

Оскільки більшість гідрометалургійних процесів проводять при порівняно невеликих температурах (298...523 К), задовільну точність при розрахунку величини ізобарного потенціалу можна отримати по рівнянню:

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298}. \quad (1.124)$$

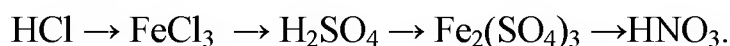
Розрахунки величини ΔG_T для реакцій вилуговування міді і її сполук у сірчаноокислих і аміачних розчинах свідчать про велику вірогідність протікання процесів особливо для сульфідів. У зв'язку

з екзотермічністю аналізованих реакцій вірогідність їх протікання декілька знижується із збільшенням температури.

Термодинамічний аналіз реакцій розчинення моносольфідів у розчинах азотної, соляної, сірчаної кислот, сульфату і хлориду тривалентного заліза виконано П.А. Паздніковим. Стійкість сольфідів в цих розчинниках підвищується зліва направо у рядах:

- у HCl: FeS – ZnS – CdS – PbS – CuS – FeS₂;
- у FeCl₃: FeS – ZnS – CdS – CuS – FeS₂ – PbS;
- у H₂SO₄: FeS – ZnS – CdS – PbS – CuS;
- у Fe₂(SO₄)₃: FeS – ZnS – CdS – PbS – FeS₂ – CuS;
- у HNO₃: FeS – ZnS – CdS – FeS₂ – PbS – CuS.

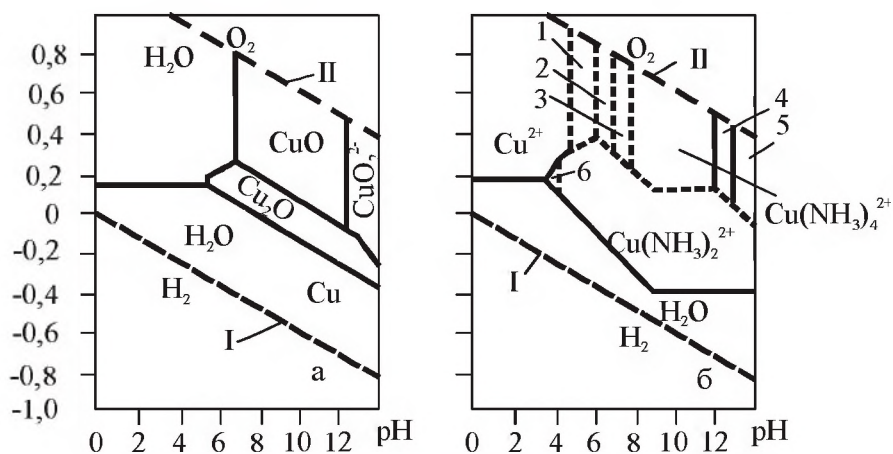
Ряд зростання агресивності розчинників задовільно узгоджується з підвищенням їх окислювальної здатності:



Найбільша вірогідність розчинення характерна для простих сольфідів заліза, цинку і кадмію, що мають найменшу величину добутку розчинності. Із збільшенням окислювальної здатності розчинника підвищується вірогідність розчинення піриту.

При аналізі окислювально-відновлювальних процесів корисно використовувати діаграми E-pH, що наочно зображають області термодинамічної стійкості різних сполук даної системи, залежно від величини потенціалу E і pH середовища, а також характер зміни рівноважних областей при зміні тиску реакційного газу або концентрації розчинника.

На діаграмах (рис. 1.73, 1.74, 1.75) межі між областями стійкості твердих сполук, твердих сполук і іонів зображені суцільними лініями, а між областями стійкості іонів — пунктирними лініями. Нижня межа області термодинамічної стійкості води (I), відповідає залежності рівноважного потенціалу водню від pH; верхня межа цієї області (II) відповідає залежності рівноважного потенціалу кисню від pH.



1 – $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$; 2 – $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$; 3 – $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$; 4 – CuO ; 5 – CuO_2^{2-} ; 6 – $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$

Рисунок 1.73 – Диаграма E-pH систем $\text{Cu-H}_2\text{O-O}_2$ (а) і $\text{Cu-NH}_3\text{-H}_2\text{O-O}_2$ (б) ($t = 25\text{ }^\circ\text{C}$; $P_{\text{ЗАГ}} = 100\text{ кПа}$; $C_{\text{NH}_3} = 1\text{ моль/л}$)

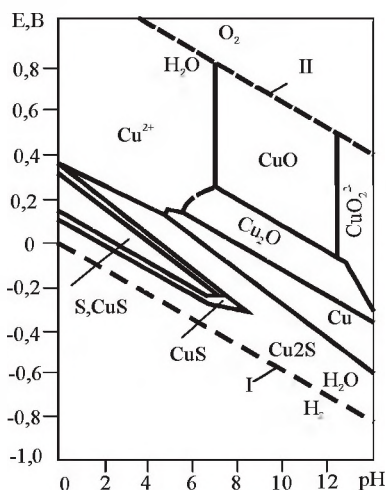


Рисунок 1.74 – Диаграма E-pH систем $\text{Cu-H}_2\text{O-O}_2\text{-S}$
 $P_{\text{ЗАГ}} = 100\text{ кПа}$; $a_{\text{Cu}^{2+}} = 1 \cdot 10^{-6}\text{ моль/л}$; $a_{\text{S}^{2-}} = 0,1\text{ моль/л}$

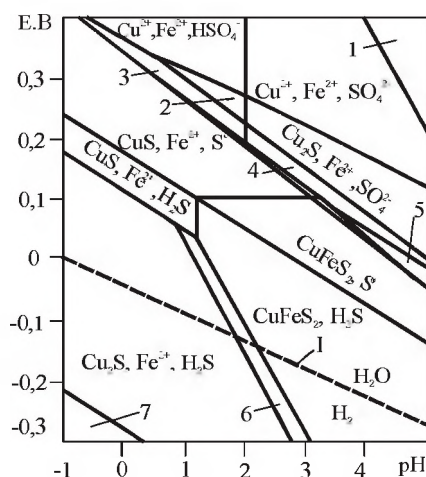
Згідно рис. 1.73, мідь термодинамічно стійка у контакті з водними розчинами за відсутності окислювачів у всьому інтервалі pH, оскільки межа її рівноважного потенціалу знаходиться вище за межу потенціалу виділення водню (I). Окисленню міді сприяє газоподібний кисень, оскільки потенціал його відновлення (II) знаходиться вище за область стійкого стану міді.

При окислювальних умовах і $\text{pH} \leq 7$ найбільш стійкий іон Cu^{2+} . У інтервалі $\text{pH} = 7 \dots 12$ для міді характерний пасивний стан у зв'язку з утворенням оксидів міді (I) і (II). Область при $\text{pH} > 12$ представлена іонами CuO_2^{2-} .

У присутності аміаку межі областей стійких сполук і форм міді істотно змінюються (рис. 1.73, б): область існування міді (II) звужується, а оксиду міді (I) зникає повністю; з'являється велика область стійкості аміаку одновалентної міді; рівноважний потенціал міді зміщується в область з меншими окислювальними властивостями. В цілому вірогідність окислення міді в аміачних розчинах більша, ніж в кислих.

Згідно рис. 1.74, сульфіди стійкі в області з невисокою окислювальною здатністю навіть при низьких величинах рН. Існування елементної сірки характерне тільки для області ковелліну. Це свідчить про більшу вірогідність утворення елементної сірки тільки при окисленні ковелліну. Окислення халькозину термодинамічно вірогідніше через стадію утворення ковелліну.

На рис. 1.75 приведена частина діаграми Cu-Fe-S-O₂-H₂O для області кислих розчинів. При невисокому окислювальному потенціалі і рН < 3 сульфіди міді стійкі, а сульфіди заліза повинні окислюватися з утворенням Fe²⁺ і сірководню. З підвищенням окислювального потенціалу зростає вірогідність утворення елементної сірки і при E > -0,3В повинні окислюватися сульфіди заліза. Халькопїрїт стійкий при рН > 2: із зменшенням кислотності і зростання окислювального потенціалу вірогідніше існування халькозину і далі – ковелліну.



1 – Fe₂O₃, SO₄²⁻; 2 – Cu²⁺, Fe²⁺, HSO₄⁻, Cu₂S; 3 – CuS, Fe²⁺, HSO₄⁻; 4 – CuS, Fe²⁺, SO₄²⁻; 5 – CuFeS₂, Fe²⁺, SO₄²⁻; 6 – Cu₅FeS₄, Fe²⁺, H₂S, 7 – Cu, Fe²⁺, H₂S

Рисунок 1.75 – Діаграма E-pH систем Cu-Fe-H₂O-O₂-S (t = 25 °C; P_{ЗАГ} = 100 кПа; a_{Cu²⁺} = a_{Fe²⁺} = 1·10⁻⁹ моль/л)

Діаграми E-pH можуть бути використані для аналізу рівноваги систем і при вищих температурах і тиску. Із збільшенням температури положення полів декілька зміщується щодо осей координат, проте форми і розміри полів стійкості окремих сполук залишаються колишніми.

Вплив підвищення тиску значно менше, оскільки для тиску газів, що використовується в гідрометалургії, зміна коефіцієнтів їх фугативності украй мала. Розрахунки і побудова діаграм ускладнюються через відсутність температурних залежностей термодинамічних характеристик, особливо коефіцієнтів активності іонів.

При побудові більшості діаграм доводиться використовувати термодинамічні дані, розраховані для хімічно чистих з'єднань, що не відображає умови в реальних системах (ефект домішок, типу структури, що відрізняється, при однаковій хімічній формулі). Тому для аналізу очікуваних процесів в реальних системах побудовані діаграми E-pH слід застосовувати з обережністю.

Аналіз термодинамічних даних дозволяє вважати, що процеси вилуговування проводяться в термодинамічно сприятливих умовах.

Розчинення – гетерогенний процес, що включає, як мінімум, три наступні основні стадії:

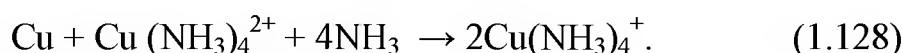
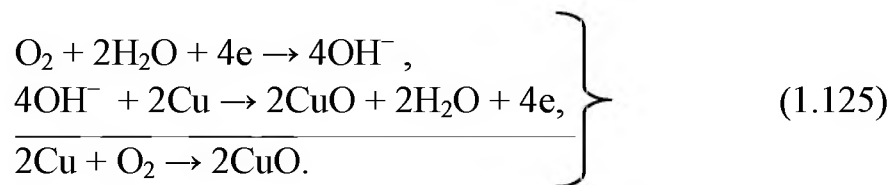
- підведення реагентів в зону реакції на твердій поверхні;
- власне хімічну реакцію;
- транспорт продуктів взаємодії з реакційної зони.

У реальних умовах, тим більше при підвищеній температурі, більшість процесів розчинення розвиваються в дифузійній області. Тому особливого значення набуває гідродинамічний режим, визначуваний не тільки формою і розмірами апарату, характеристикою перемішуючого пристрою, але і фізичними властивостями як розчину (щільністю, в'язкістю), так і твердих частинок (крупністю, пористістю, змочуваністю).

Швидкість реакції визначається швидкістю розвитку найбільш повільної стадії.

Швидкість розчинення міді у аміачних розчинах практично не змінюється при $C_{\text{NH}_3} > 0,38$ моль/л і зростає прямо пропорціонально поверхні зразка і інтенсивності перемішування ($n^{0,65}$, об/хвил.).

Для розвитку процесу розчинення необхідна наявність кисню. Реакція розчинення міді має автокатолітичний характер і включає наступні стадії:



Для розрахунку швидкості розчинення міді в інтервалі температур 25...44 °С, при концентрації $\text{NH}_3 = 0,38...1,52$ моль/л, периферичній швидкості обертання мішалки $(1,7...24,6) \cdot 10^3$ см за хвилину і тривалості вилуговування 20...120 хвилин запропоновано рівняння

$$\frac{d[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{dT} = 1,21 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{A}{V} \cdot e^{\frac{2920}{RT}} \cdot V^{-0,65} \left\{ [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \right\}^{0,1} , \quad (1.129)$$

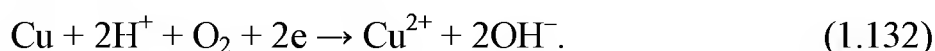
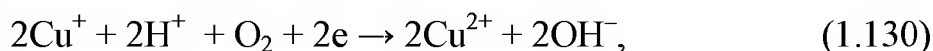
де поверхня зразка $A=6...11,4$ см², а об'єм розчину $V=0,25...1,5$ л.

Розчиненню міді в азотній, соляній, оцетовій і хлорноватистій кислотах присвячено багато робіт. При використанні кислот із слабкими окислювальними властивостями (оцетової, соляної) обов'язковою умовою для ефективного розчинення міді буде наявність окислювача (кисню, перекису водню, солі тривалентного заліза). Висока швидкість розчинення міді в розчинах соляної кислоти обумовлена утворенням міцніших комплексів, більшою рухливістю хлор-іонів, вираженим автокаталітичним впливом хлориду міді, що утворюється. У азотній кислоті мідь розчиняється з великою швидкістю без зовнішніх окислювачів.

Швидкість розчинення міді в сірчаноокислих розчинах зростає пропорційно концентрації розчиненого кисню (парціальному тиску), інтенсивності перемішування, особливо при підвищенні температури і збільшенні поверхні зразка. Наголошується позитивний вплив іонів двовалентної міді, тривалентного заліза, нитрат-іонів, які є додатковими окислювачами металеві міді. Існує думка, що

розчинення міді відбувається через стадію утворення її оксиду (I), як процесу енергетично вигіднішому, ніж утворення оксиду міді (II), з подальшою взаємодією оксиду міді (I) з сірчаною кислотою.

Процес розчинення міді складається з наступних стадій:



Швидкість процесу можна визначити по рівнянню

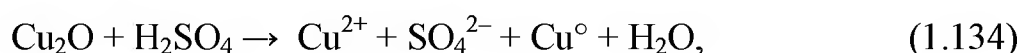
$$\frac{d[\text{Cu}^{2+}]}{dt} = 4,92 \cdot 10^{-6} e^{-(14100/RT)} \cdot [\text{Cu}^{2+}]^{0,5} P_{\text{O}_2}^{0,5} \cdot \frac{A}{V}, \quad (1.133)$$

де A і V – відповідно поверхня зразка і об'єм розчину.

Дане рівняння справедливе для наступних параметрів процесу:

| | |
|---|-------------------------------|
| Температура t , °C | 15...55 |
| Тривалість τ , годин | 3...30 |
| Концентрація, г-іон/л: | |
| Cu^{2+} | $0,0 \dots 2,5 \cdot 10^{-3}$ |
| H^+ | $0,1 \dots 0,75$ |
| Надмірний парціальний тиск p_{O_2} , кПа | 21...100 |

При розчиненні зразків окислених сполук міді куприту Cu_2O і тенориту CuO крупністю $-0,15 + 0,074$ мм повне витягування міді було досягнуто за 1 годину. Кількість міді, що перейшла в розчин Q , при розчиненні синтетичного куприту в сірчаній кислоті без доступу кисню пропорційна вмісту кислоти і визначається співвідношенням швидкостей наступних процесів:



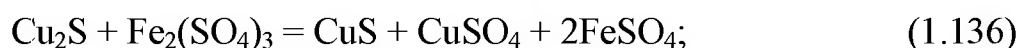
Енергія активації процесу (1.134) складає $43,1$ кДж/моль, а для процесу (1.135) – $41,5$ кДж/моль. Металева мідь виділяється у вигляді пористого шару і не ускладнює розвитку процесу.

Малахіт $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ і азурит $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ розчиняються більш повно у підкислених розчинах сірчаноокислого заліза, ніж у розчині сірчаної кислоти. Підвищення температури вище 35°C практично не впливає на повноту і швидкість розчинення міді. Для досягнення витягування більше 95 % крупність частинок мінералів повинна бути не більш $-0,15$ мм.

У розчинах 5 %-ої H_2SO_4 із зразків хризосоли $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ фракції $-13,3 + 6,7$ мм за 6 годин розчинилося 51 % міді, а за 30 годин – 100%, а при обробці фракції $-2 + 0,59$ мм за 6 годин витягувалося 97 % міді.

Розчинення хризосоли ускладнюється утворенням колоїдної кремнієвої кислоти. За наявності мінералів, що містять карбонат-іони (наприклад, малахіту) швидкість розчинення хризосоли зростає за рахунок руйнування екрануючого шару вуглекислим газом, що виділяється.

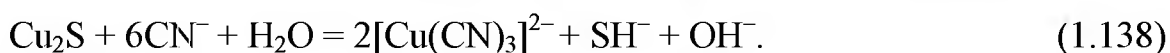
При обробці зразків халькозину Cu_2S фракції $-0,15 + 0,074$ мм при 35°C за перших 24 години розчинилося приблизно 50 % міді, а для витягання міді, що залишилася, було потрібно майже 20 діб. Таке повільне вилуговування міді пояснювалося двостадійним протіканням процесу:



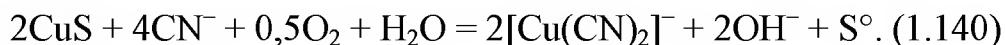
Сірчиста мідь, що утворюється по реакції (1.136), розчиняється набагато повільніше, ніж напівсірчиста. Так, швидкість розчинення фракцій халькозину $-10 + 0,59$ мм і $-0,074$ мм була майже однаковою.

Швидше і повно халькозин розкривається у розчині хлорного заліза, особливо при нагріванні. Хлорна мідь, що утворюється, служить додатковим активатором процесу.

Добре розчиняється халькозин в розчинах ціанидів. Механізм і кінетика процесу значно розрізняються залежно від присутності газоподібного кисню. Без кисню мідь і сірка переходять в розчин у співвідношенні 2 : 1, процес розчинення протікає по рівнянню



За наявності кисню процес розвивається з утворенням CuS і далі – елементної сірки:



Швидкість цих реакцій залежить від швидкості дифузії ціаниду до реагуючої поверхні. Визначною буде реакція (1.140), оскільки розчинна плівка CuS проникніша, ніж плівка сірки. Величина E_a складає 13,8 кДж/моль. Із збільшенням тиску кисню кількість міді, що розчинилася, залишається постійною, а змінюється співвідношення міді і сірки в розчині.

Ковелін CuS, як і халькозін, за звичайних умов розчиняється в розчинах солей тривалентного заліза, що підкислені, або в розчинах ціанидів. По стійкості в розчинах солей тривалентного заліза, що підкислені, борніт Cu_5FeS_4 не поступається халькозину або ковеліну. Під дією на борніт тільки води і кисню повітря в розчин через 32 діб вилуговування витягувалося лише 0,1 % міді. Швидше вилуговується мідь розчинами сірчаної кислоти. Так за 24 діб в розчин 1 %-ої H_2SO_4 переходить 27 % Cu, а в 5 %-ої H_2SO_4 34 % Cu.

У розчині сірчаноокислого заліза з борніту фракції $-0,15 + 0,074$ мм при 35 °С витягувалося міді 60 % за 1 день, 90 % – за 6 днів і близько 99 % – за 10 днів вилуговування. Встановлено, що розчинення борніту йде в дифузійному режимі. Величина енергії активації процесу в інтервалі 30...70 °С змінюється з 26,5 кДж/моль до 19,6 кДж/моль.

У киплячому розчині хлорного заліза, що підкислений, мідь з борніту повністю витягується за 12 годин.

Халькопірит CuFeS_2 вилуговується в розчинах солей тривалентного заліза, що підкислені, особливо із зростанням температури і зниженням крупності оброблюваного матеріалу. За даними Саллівана, з матеріалу фракції $-0,15 + 0,074$ мм при звичайній температурі за 43 доби витягується тільки 2 % міді; при крупності $-0,04$ мм в розчин переходить 23...28 % міді за 25 діб і 33...39 % – за 57 діб. За 14 діб при температурі 35 °С витягувалося 16 % Cu, а при 50 °С

– до 44 % Cu. При обробці протягом 63 годин халькопіриту фракції –0,04 мм в киплячих розчинах, що містять 2 і 5 % Fe₂(SO₄)₃, витягання міді відповідно складало 39 і 45 %.

1.12.5 Особливості окислення сульфідів міді при підвищеній температурі і тиску кисню

У сучасній практиці автоклавних процесів основні розчинники – це сірчаноокислі і аміачні розчини.

Основні особливості окислення сульфідів в кислих розчинах у автоклавних умовах полягають в наступному:

- при рН=1,0...1,5 і достатньому тиску кисню окислення сульфідів, окрім піриту і халькопіриту, протікає з переважним утворенням елементної сірки і сульфатів металу;

- за відсутності в системі окислювачів сульфідів, що здатні утворювати елементну сірку, розчиняються з виділенням сірководню;

- за більш окислювальних умов і температури вище за точку плавлення елементної сірки переважними стають процеси з окисленням сульфідної сірки до сульфатної відповідно до схеми



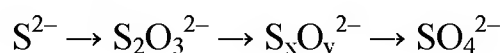
При вилуговуванні в кислих розчинах (P_{O₂}= 870 кПа, рН=2,7) у міру збільшення порівняльних швидкостей окислення сульфідів можна розташувати в наступні ряди:



У аміачних (лужних) розчинах окислення сульфідів металів у автоклавних умовах має наступні особливості:

- при окисленні утворюються аміакати (Cu, Ni, Co, Zn, Cd), гідратовані оксиди (Fe, Sn) або сульфати (Pb);

- сірка окислюється до сульфатної через проміжні аніони, що містять кисень, по схемі



При вилуговуванні у аміачно-карбонатних розчинах (p_{O₂} = 750 кПа, рН=11,1) у міру збільшення порівняльних швидкостей окислення сульфідів можна розташувати в наступні ряди:



а при вилуговуванні в аміачно-сульфатних ($p_{O_2} = 750$ кПа, $pH=10,9$):



Всі сульфідні, окрім піротину, окислюються із швидкістю одного порядку. Розчинність кисню – основного газоподібного окислювача – у воді, аміачних і сірчано-кислих розчинах зростає пропорційно збільшенню його парціального тиску, температури ($>100 \dots 120$ °C) і знижується з підвищенням концентрації солі. Іони міді проявляють каталітичну активність при окисненні сульфідів більш електронегативних металів (Fe, Ni, Co, Zn), а також при окисненні сульфату заліза. Режими автоклавного вилуговування, що визначають склад і способи переробки отримуваних продуктів, засновані на відмінності в кінетиці окислення сульфідів міді і супутніх сульфідів залежно від параметрів обробки, останні помітно впливають на величину рівноважних потенціалів сульфідів.

1.12.6 Стан гідрометалургійної переробки сульфідних концентратів

Закони, прийняті у другій половині ХХ століття у ряді країн з охорони довкілля, істотно торкнулися інтересів фірм – власників мідеплавильних заводів. Окрім відмічених вище таких переваг, як відносно низькі капітальні і експлуатаційні витрати, низька енергоємність, безперервність роботи агрегатів, розширенню використання гідрометалургійних способів сприяла відсутність викидів в атмосферу сірчистих газів плавильних агрегатів. Особливо великий розмах досліджень гідрометалургійних процесів для переробки сульфідної мідної сировини спостерігався у 60-70 рр. ХХ віку в США, де унаслідок жорстких законів по очищенню навколишнього середовища і високих цін на електроенергію і паливо мідеплавильні заводи були поставлені у виключно важкі умови. На той час тільки американськими заводами мідної промисловості щорічно викидалося в атмосферу біля 3 млн. т сірчистого ангідриду. Критичне положення заводів США посилювалося ще і тим, що обмежений попит на сірчану кислоту, особливо в найбільш насиченому мідеплавильним виробництвом штаті Арізона, зробив нерентабельною переробку технологічних газів традиційним способом.

Частково вирішуючи проблему, ряд фірм США будували при своїх мідеплавильних заводах сірчаноокислотні установки і паралельно розвивали на копальнях купчасте і підземне вилуговування відвалів бідних і втрачених руд не тільки з метою витягування міді, але і для реалізації кислоти свого виробництва. Проте для кардинального рішення питання утилізації сірки в елементній формі або у вигляді гіпсу розроблені і до промислового використання підготовлені гідрометалургійні способи:

- «Арбітер» - аміачно-окислювальне вилуговування міді з халькопіритових концентратів з високим вмістом вісмуту, не придатних для відбивної плавки;
- «Дюваль» — вилуговування міді розчином хлорного заліза;
- «Саймет» — обробка халькопіритового концентрату послідовно розчином хлорного заліза і анодним розчиненням та ін.

З метою спрощення і подальшого здешевлення виробництва технологічні схеми були удосконалені. На заводі, що працює за способом «Арбітер», замість екстракції міді з розчину аміачного вилуговування використано осадження міді сірчистим ангідридом у дві стадії.

У первинний варіант схеми «Дюваль» на заводі, що її використовує, введені наступні зміни. Розроблено спосіб екстракції сірки з кеку вилуговуванням розчином сірчистого амонію, а регенерація хлорного заліза електrolітичним шляхом змінена на окислення двовалентного заліза повітрям або киснем. Техніко-економічні розрахунки нової технології, що отримала назву «Clear», показали, що при продуктивності заводу 45,5 тис. т на рік міді чистий прибуток складає 4 млн. дол. на рік.

Проте ці процеси не позбавлені істотних недоліків: в процесі «Арбітер» сірку витягують в практично негодящий продукт — гіпс; витягання міді в аміачний розчин неповне, залишок від вилуговування після збагачення відправляють на плавку, в процесах «Clear» і «Саймет» не усунені труднощі витягання елементарної сірки в індивідуальний продукт, відділення міді від заліза, високої агресивності гарячих хлоридних розчинів, не усунені складнощі електролізу хлористих розчинів, що протікає із застосуванням діафрагми, виділенням газоподібного хлору і осадженням міді в порошкоподібній формі. Від деяких процесів після перевірки в напівпромислому масштабі розробники вимушені були відмовитися. Так, унаслідок корозії апаратури довелося відмовитися від процесу «Анатрид», в якому сульфідний мідний концентрат обробляли концентрованою сірчаною кислотою. У напівпромислому масштабі пройшов перевірку процес розтину сульфідів міді біхроматом натрію – «LCPR» [lime-concentrate-pellet-roast |

вапно-концентрат-окатиші-випал]. З метою знешкодження газу випал у цьому процесі ведуть у присутності вапна. Недолік його у втраті сірки з гіпсом. У Гірському бюро США розроблено випал халькопіритового концентрату у КС і атмосфері азоту з отриманням елементарної сірки. Найбільшої уваги заслуговує спосіб обробки концентрату у вібраційному млині. Кристалічна решітка халькопіриту руйнується без хімічного перетворення. Перевірка процесу «S-C» на дослідній установці фірмами «Лургі» і «Міттеборг» (ФРН) для заздалегідь обробленого у вібраційному млині сульфідного концентрату показала, що цей спосіб, що отримав назву «L-M», забезпечує рентабельну переробку халькопіритових концентратів.

Фірмою «Контіненталь Ойл Компані» розроблено варіант технології з аміачним вилуговуванням - «Коноко». На відміну від процесу «Арбітер», аміачний комплекс міді термічно розкладають з регенерацією аміаку і отриманням сірчаної кислоти міді. З сульфатного розчину мідь витягують або електролізом, або відновленням воднем. Позитивним у порівнянні з процесом «Арбітер» є виключення втрат аміаку з сульфатом амонію. Проте питання витягання сірки в процесі «Коноко» також не вирішено — її виводять у вигляді гіпсу у відвал разом з гідратами заліза. Варіант хлоридної технології досліджений національним інститутом металургії в Іоганнесбурзі (ПАР). Від способу «Clear» цей варіант відрізняється витяганням міді екстракцією і електролізом сірчаної кислоти ре екстракту, що є перевагою даної схеми. Електроліз міді ведуть у сірчаної кислоти розчині, що значно спрощує технологію. У США розроблений процес витягання міді з сульфідного концентрату низькотемпературним хлоруючим випалом з отриманням легкокорозійного хлориду міді, а сірки або у вигляді рідкого продукту - хлористої сірки, або у вигляді елементарної. Хлор регенерують електролізом хлористого розчину. В порівнянні з технологією «Саймет», дана схема простіша, але не позбавлена недоліків, властивих переробці хлоридних продуктів. У Канаді розроблено процес хлоридного розчину мідного концентрату двостадійним протитечійним вилуговуванням з отриманням в розчині однохлористої міді, а у осаді — елементарної сірки і заліза у вигляді оксидів (рис. 1.76). Розтин халькопіриту здійснюється при 135°C під тиском кисню в розчині хлористого натрію і заліза. Мідь переходить в розчин у вигляді двовалентного хлориду, який відновлюється до одновалентної міді на другій стадії вилуговування за рахунок деякого розкладання свіжого концентрату.

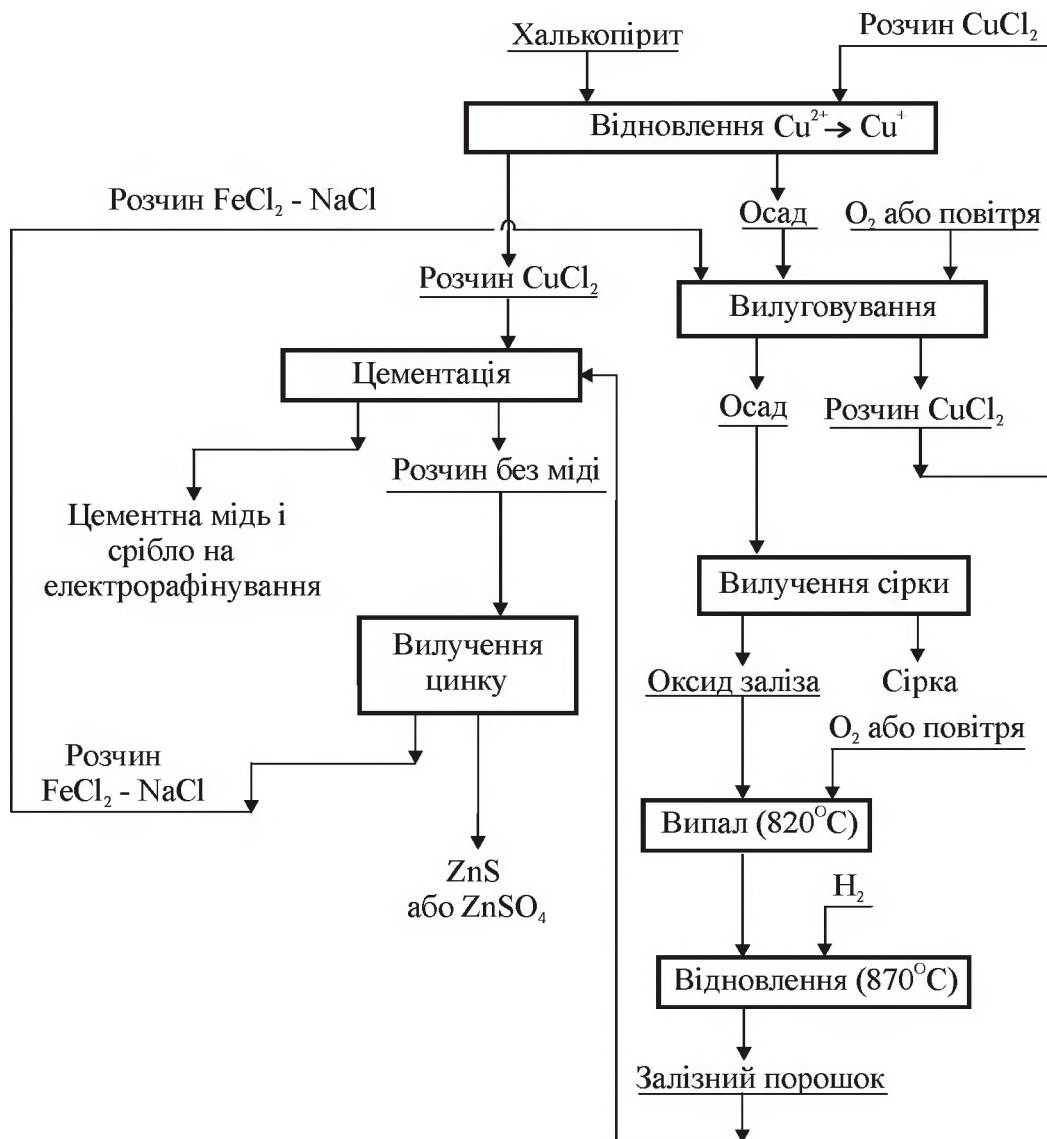


Рисунок 1.76 – Схема хлоридної переробки сульфідних мідних концентратів

Кінцевими продуктами процесу є цементна мідь, елементарна сірка і порошок заліза. Витягування міді в розчин складає 99,3 %, сірки в осад - 76,6 %. Високе витягування в розчин міді без попередньої активації халькопіриту є перевагою даного способу перед процесом «S-C». З метою виключення електролізу хлористого розчину в схемі передбачена цементация міді в одновалентній формі, на що витрачається удвічі менша кількість заліза, з подальшим електричним рафінуванням цементного продукту і витяганням дорогоцінних металів.

Фірма «Мінемет Рисеч» продовжила роботу, почату фірмою «Дюваль», по окисленню сульфідів іонами двовалентної міді. Процес ведеться в розчині куховарської солі. Отримують елементарну сірку і розчин заліза і одновалентної міді. Розчин ділять на два потоки: з першого виділяють залізо у вигляді гетита з одночасним окисленням міді до двовалентної, яку на-

правляють в оборот на вилуговування. З другого потоку екстракцією з подальшим електролізом отримують катодну мідь. При екстракції в камеру змішення подається повітря, що забезпечує хороші умови виділення міді і значно скорочує число ступенів екстракції. Схема процесу для заводу продуктивністю 10... 100 тис. т на рік міді наведена на рис. 1.77.

Істотним недоліком різних варіантів хлоридної технології, у тому числі процесів «Дюваль» і «Саймет», залишається агресивність хлоридних середовищ, особливо при високій температурі.

Високий окислювальний потенціал азотної кислоти і біхромату, як реагентів для розчину халькопіритової сировини, використано у розробці декількох технологічних схем.

Фірмою «Консолідейтед Коппер» в промисловому масштабі розроблений процес вилуговування сульфідів міді сірчаноокислим розчином бихромата натрію, який заснований на реакції:

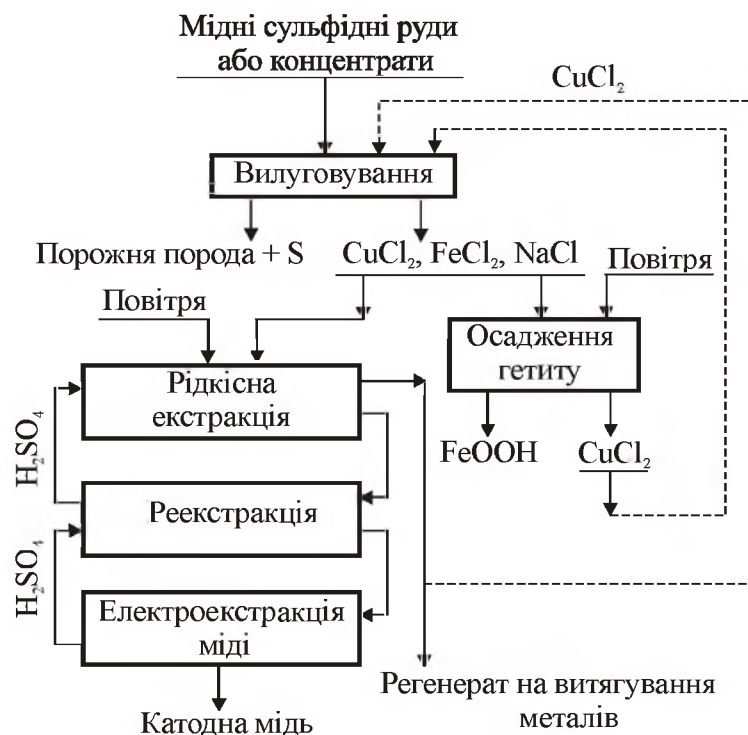
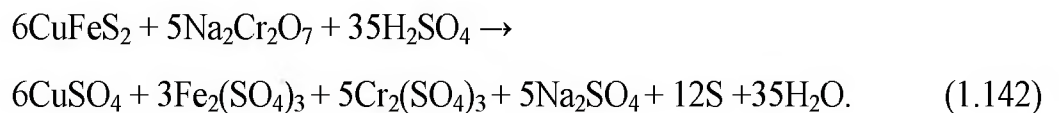


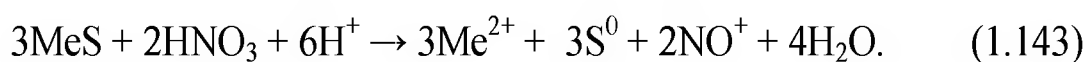
Рисунок 1.77 – Схема процесу «Minemet»

Процес потребує проведення додаткових досліджень, оскільки використання біхромату як окислювача халькопіриту викликає ряд труднощів: окислення частини сульфідної сірки до сульфіту і відповідно збіль-

шення витрати біхромату, утворення осаду гідрату заліза, з яким втрачається частина хрому і розчиненої міді, втрати хрому унаслідок гідролізу солі тривалентного хрому, що погано фільтрується, корозія катодної міді іонами хрому.

З метою подолання цих труднощів передбачено видаляти залізо не у вигляді осаду гідрату, а у вигляді ярозітної натрієвої солі і вести електроліз з діафрагмою, що перешкоджає проникненню іонів хрому у катодний простір.

У загальному вигляді окислення сульфідів азотною кислотою протікає по реакції:



З метою використання азотної кислоти для вилуговування халькопіритового концентрату фірмою «Кеннекотт» проведено вивчення цього процесу і розроблено умови вилуговування з подачею в пульпу кисню при безперервному і точному дозуванні азотної кислоти, що забезпечує допустиму її концентрацію в пульпі. Мідь з розчину виділяють рідинною екстракцією з подальшим електролізом.

Азотна кислота як окислювач халькопіритового концентрату використана в схемі, розробленій у Швеції. Передбачено дві стадії протитечійного вилуговування (рис. 1.78). Основне нейтральне вилуговування, в процесі якого в розчин витягують 80 % міді, проводять кислим сірчано-кислим розчином другої стадії вилуговування. На другу стадію подають азотну кислоту для окислення кеку першої стадії з витяганням сірки в елементній формі і з до вилуговуванням 20 % міді. Витрата азотної кислоти складає 0,5 кг/кг кеку.

З нейтрального розчину першої стадії вилуговування кристалізують при 5 °С сульфати міді і заліза. За наявності в сировині цинку передбачено його витягувати з маточника екстракцією в трибутилфосфат. Кристали сульфатів міді і заліза розчиняють у воді, розчин піддають термічному розкладанню в автоклаві, залізо осідає у вигляді гетиту. Осад після відділення від розчину промивають 4 % азотною кислотою для видалення міді. Відфільтрований від гетитного осаду розчин подають на електроліз. Загальне витягання міді в катоди 96 %. Процес може бути економічним тільки при продуктивності заводу не менше 60 тис. т міді на рік.

В Австралії розроблено спосіб переробки мідних концентратів, який заснований на вилуговуванні обпалених мідних концентратів як підкисленим розчином ацетонітрилу (метилціаниду) CH_3CN , дистиляції розчину з отриманням чистого порошку міді і регенерації ацетонітрилу. Процес потребує доопрацювання. Інший різновид переробки сульфідних мідних концентратів з використанням ацетонітрила отримав назву «RLT» - [випал - вилуговування - термічне диспропорціонування].

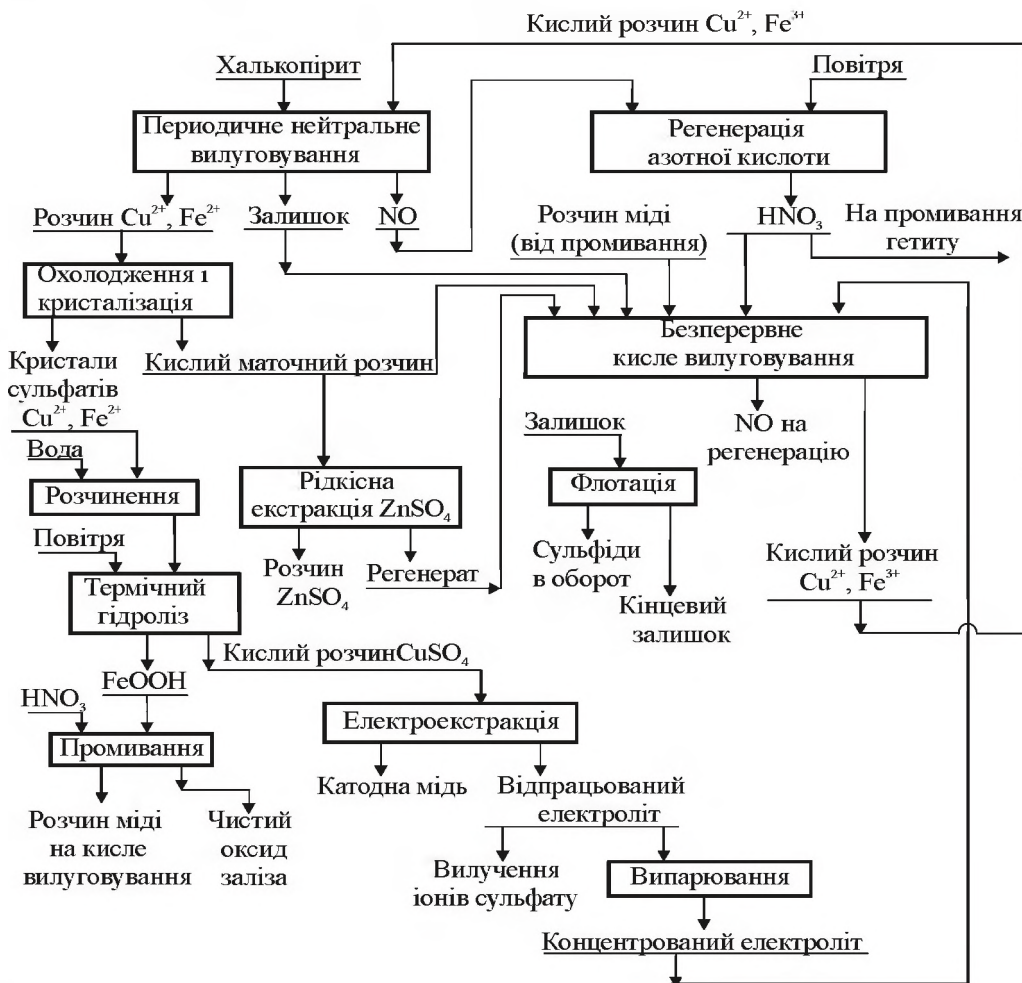


Рисунок 1.78 – Переробка сульфідних мідних концентратів з використанням азотної кислоти

Вилуговування міді з огарку ведуть розбавленою сірчаною кислотою з переключенням в розчин 97 % Cu . Відновлення міді до одновалентного стану ведуть двоокисом сірки обпалювальних газів, ацетонітрил додають для стабілізації Cu^+ . Після термічного відгону ацетонітрилу відбувається диспропорціонування $2\text{Cu}^+ = \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$ з отриманням порошку міді. Сірчану кислоту, яка утворюється на стадії відновлення, нейтралізують вапном або вапняком. До відгону ацетонітрилу з розчину вилуговування видаляють зо-

лото, сурму, вісмут і миш'як. Порошок міді центрифугують, промивають, сушать, брикетують і піддають електрорафінуванню.

Таким чином, схеми гідрометалургійної переробки кондиційної сульфідної мідної сировини продовжують вдосконалюватися. Розробки ведуться в двох основних напрямках: з витяганням сульфідної сірки мідних концентратів у вигляді елементної і у сульфатній формі. Перспективними є схеми «Саймет», «Арбітер», «Clear», «LCPR» і «L-M», реалізація яких в промисловості залежить від конкретних місцевих умов. У ряді досліджень, як окислювачі сульфідів використані такі малопоширені в гідрометалургії міді реагенти, як хлор, азотна кислота, біхромат натрію.

1.12.7 Автоклавне вилуговування сульфідних мідних концентратів

Сучасні гідрометалургійні схеми передбачають не тільки переробку бідних руд, але і багатих концентратів. Автоклавне вилуговування є одним з раціональних способів переробки як халькопіритових концентратів, так і сульфідних мідно-цинкових концентратів і промпродуктів, мідно-нікелевих, мідно-вісмуткових і мідно-молібденових концентратів. Гідрометалургійні схеми їх переробки відрізняються в основному способом виділення супутніх металів. Способи розтину і особливо витягання міді з розчинів при переробці різних мідьвмістних концентратів мають багато загального.

На даний час досліджено і розроблено багато технологічних схем, в яких для автоклавного вилуговування використовують розчини аміаку, сірчаної, азотної, соляної кислот.

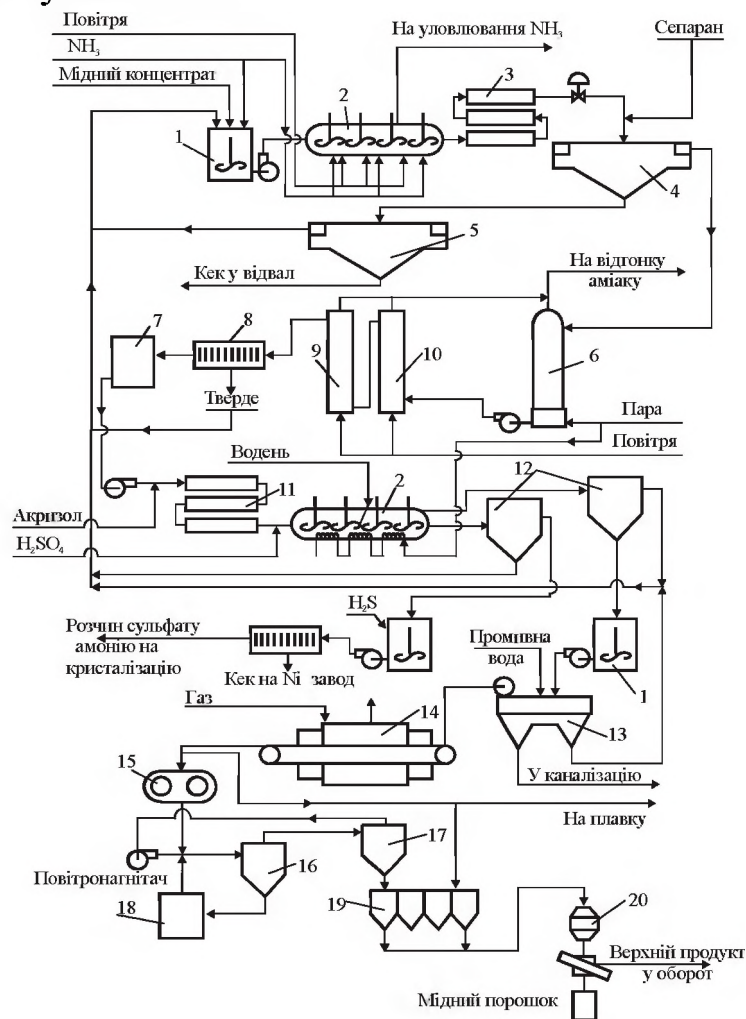
1.12.7.1 Аміачне вилуговування

Фірмою «Шеррітт Гордон» (Канада) в напівпромисловому масштабі випробувана аміачна технологія переробки халькопіритового концентрату і сульфідного концентрату, який отримано при осадженні міді сірководнем. Технологічна схема (рис. 1.79) багато в чому ідентична промисловій схемі переробки нікелевого концентрату флотації і нікелевого штейну.

Кінцева продукція представлена чистим мідним порошком і сульфатом амонію (табл. 1.33). Обробку пульпи концентрату з щільністю 20 % вели при температурі 94 °С і тиску повітря 700 кПа

в горизонтальному сталевому автоклаві. За 12 годин в розчин витягується 98 % Cu, 90 % Co, 92 % Ni. При згущуванні пульпи використовували Сепаран НП-10, Поліокс, Аерофлок-550, розчин піддавали окисленню і гідролізу для руйнування політіонатів і сульфамату. Операцію гідролізу проводили в герметичних сталевих баштах, при температурі 227 °С, надмірному тиску 3500 кПа протягом 70 хвилин. Після коректування розчину його обробляли воднем при надмірному тиску 2,1 МПа і температурі 190 °С в автоклаві.

Залишки кольорових металів осаджували сірководнем при 67 °С і тиску газу 35 кПа. Відпрацьований розчин поступав на виробництво сульфату амонію.



1 – механічний агітатор; 2 – автоклав; 3 – холодильник; 4 – згущувач; 5 – згущувач для промивання; 6 – аміачний скруббер; 7 – ємкість; 8 – фільтр; 9, 10 – апарати для окислення і гідролізу; 11 – теплообмінник; 12 – чани; 13 – фільтр; 14 – піч спікання; 15 – валкова дробарка; 16 – аерокласифікатор; 17 – циклон; 18 – молотковий млин; 19 – бункери; 20 – змішувач порошку

Рисунок 1.79 – Апаратурна схема переробки халькопіритового концентрату з використанням автоклавного аміачного вилюговування

Таблиця 1.33 – Типовий склад початкових матеріалів і продуктів переробки халькопіритового концентрату

| Найменування | Cu | Ni | Fe | S | NH ₃ (Зар) | NH ₃ (Віл) | SO ₄ ²⁻ |
|---|------|-------|-------|------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------|
| Концентрат, % | 30,4 | 0,49 | 31,2 | 29,7 | – | – | – |
| Початковий розчин для вилуговування, г/л | 0,2 | 0,06 | – | – | 76,5 | 45 | 31,0 |
| Розчин після вилуговування, г/л | 56,5 | 0,88 | – | – | 148,8 | 98 | 82,5 |
| Нерозчинний залишок, % | 1,27 | 0,10 | 55,0 | 4,1 | – | – | – |
| Розчин після відгону аміаку, окислення і гідролізу, г/л | 64,1 | 1,00 | – | – | 125,0 | 60 | 94,1 |
| Розчин, що поступає на осадження міді, г/л | 62,0 | 0,97 | – | – | 121,0 | 38 | 110,0 |
| Розчин після відновлення, г/л | 0,4 | 1,09 | – | – | 135,0 | 5,1 | 123,0 |
| Мідний порошок після промивки, % | 98,8 | 0,008 | 0,005 | 0,03 | – | – | – |
| Товарний мідний порошок, % | 99,7 | 0,008 | 0,005 | 0,03 | – | – | – |

При автоклавному вилуговуванні халькопіритового концентрату розчинами сульфату амонію при 75 °С, надмірному тиску кисню 770...910 кПа протягом 60...90 хвилин можливо досягти витягування міді до 96...99 %.

Окислювальне вилуговування халькопіритових концентратів проводили при температурі 160...170 °С і загальному надмірному тиску 2500 кПа протягом 6...7 годин. Витягування міді досягало 96...98 %. Проте при вилуговуванні утворюється значна кількість кислоти за рахунок окислення сульфідної сірки і гідролізу заліза. Для отримання розчинів, придатних для ефективного осадження міді, потрібна значна витрата нейтралізатора (наприклад, вапна), що не тільки збільшує вихід осаду, але і приводить до втрати сірки з початкового концентрату.

1.12.7.2 Вилуговування розчинами сірчаної кислоти

Більший інтерес представляють схеми сірчаноокислого вилуговування, в яких окислення сульфідної сірки йде до елементної. При вилуговуванні халькозінового концентрату крупністю –0,044 мм (вихід фракції 80,0 %) при надмірному тиску кисню 350 кПа, тем-

пературі 105 °С протягом 2 годин витягували 97 % міді, по 9 % заліза і сірки. Концентрат містив, %: 23 Cu; 28,8 Fe; 0,114 Zn; 39 S; 7 SiO₂. Розчин мав склад, г/л: 67 Cu; 7,5 Fe і 15 H₂SO₄. Відношення концентрацій H₂SO₄:Cu=1. При замкнутій схемі залізо, що накопичується в розчині (в середньому за цикл 9 г/л), осаджували обробкою вапняком при рН=2,0...2,3 і температурі 82 °С (витрата вапняку 68 кг/т концентрату). Осаджувалося до 33...70 % заліза, втрати міді з кеком не перевищували 0,1...0,4 %. З описаною технологією для халькозінового концентрату має багато загальної технологія, що запропонована для переробки мідних концентратів, які отримують при флотаційному розділенні мідно-нікелевого фінштейну (рис. 1.80).

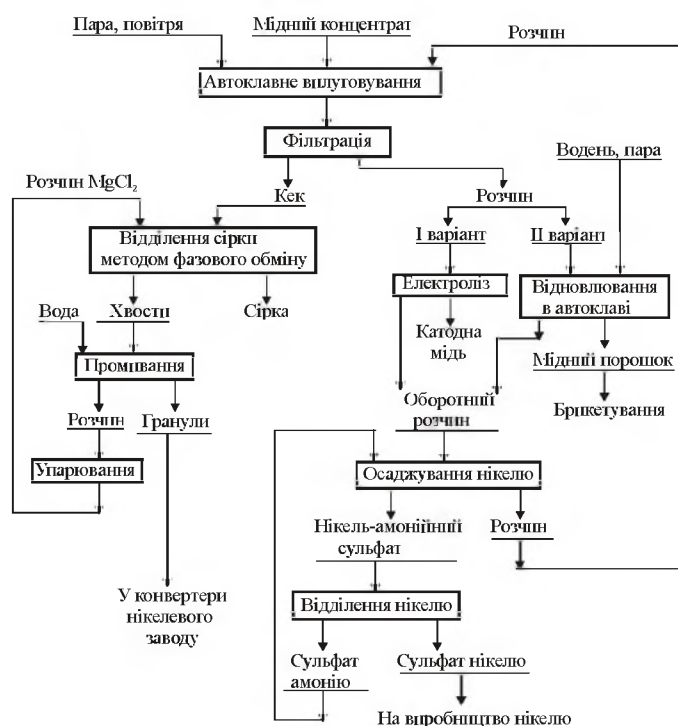


Рисунок 1.80 – Технологічна схема переробки мідного концентрату від розділення флотації мідно-нікелевого фінштейну

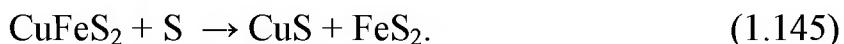
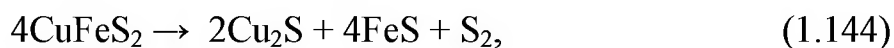
Досліди по вилуговуванню проводили з концентратом, що містить 65,3 % Cu; 2,7 % Ni; 3,6 % Fe; 21,3 % S; крупність матеріалу –0,044 мм. При параметрах операції $P_{O_2} = 300...400$ кПа і $t = 105...110$ °С за 6 годин в розчин витягувалося 96,0...98,5 % Cu; 87 % Ni, 95 % Co. Сірка на 93...96 % окислювалася до елементної; вміст її в нерозчинному залишку досягав 70...82 %. Вихід останнього складав 24...27 % від маси початкового концентрату. У залишку містилося:

3,43...7,35 % Cu; 1,32...3,40 % Ni; 10,9...13,5 % Fe; 75...84 % S. З розчинів, що містять 106...126 г/л Cu; 30...41 г/л Ni; 1,5...2,0 г/л Fe; 0,7...4,7 г/л H₂SO₄, мідь виділяли автоклавним осадженням або електролізом. Останній варіант менш бажаний, оскільки потребує корегування складу розчину і ускладнюється водний баланс схеми. Нікель і кобальт, що накопичуються в розчині, періодично видаляють висолуванням, для чого вводять сульфат амонію. В порівнянні з пірометалургійною переробкою мідного концентрату у цьому процесі на 7,5 % зростає прямий вихід міді і до 85 % сірки витягується у вигляді елементної.

Кращі результати при електролізі (вихід по струму 90...94 %, витрата електроенергії 2500 кВт·ч на 1 т міді) отримані при вмісті в розчині 20...30 г/л Cu, 140...150 г/л H₂SO₄.

Досліди по вилуговуванню халькопіритового концентрату, що містить 31,5 % Cu, 31,1 % Fe, 33,1 % S, показали, що при надмірному тиску кисню $P_{O_2} = 3,5$ МПа, $t = 115$ °С, крупність матеріалу – 0,044 мм (99,5 %) і відношенні концентрації H₂SO₄:Cu=0,66 за 2,5 години витягується понад 90 % міді і близько 85 % сірки в елементну форму. Унаслідок використання високого тиску кисню 1,4...3,5 МПа і вилуговування з недоліком кислоти досягається необхідна концентрація міді в розчині для подальшого її автоклавного осадження (80 г/л Cu; <5 г/л Fe). Пірит при вилуговуванні не розкривається і переходить в нерозчинний залишок. Останній піддають флоатації для відділення гідратів заліза порожньої породи, потім обробляють з метою виділення елементної сірки. Пропонована технологічна схема (рис. 1.81) є замкнутою, перехід сірки у розчин не перевищує 6 %. Економічна оцінка показує велику перевагу цієї технології в порівнянні з пірометалургійним варіантом.

Жорсткі параметри безпосереднього сірчаноокислого вилуговування халькопіритового концентрату сприяли пошуку способів зниження стійкості халькопіриту. Це виявляється можливим при нагріві концентрату в інертній атмосфері при 825 °С протягом 2 годин або при добавці елементної сірки (10 % від маси концентрату) і подальшому прожаренні в інертній атмосфері при 475 °С у течії 2 годин. При цьому протікають наступні реакції:



Автоклавне вилуговування сульфідованого матеріалу за 3 години забезпечує витягування в розчин близько 98 % міді; помітне розчинення заліза відбувається тільки після витягування 95 % міді.

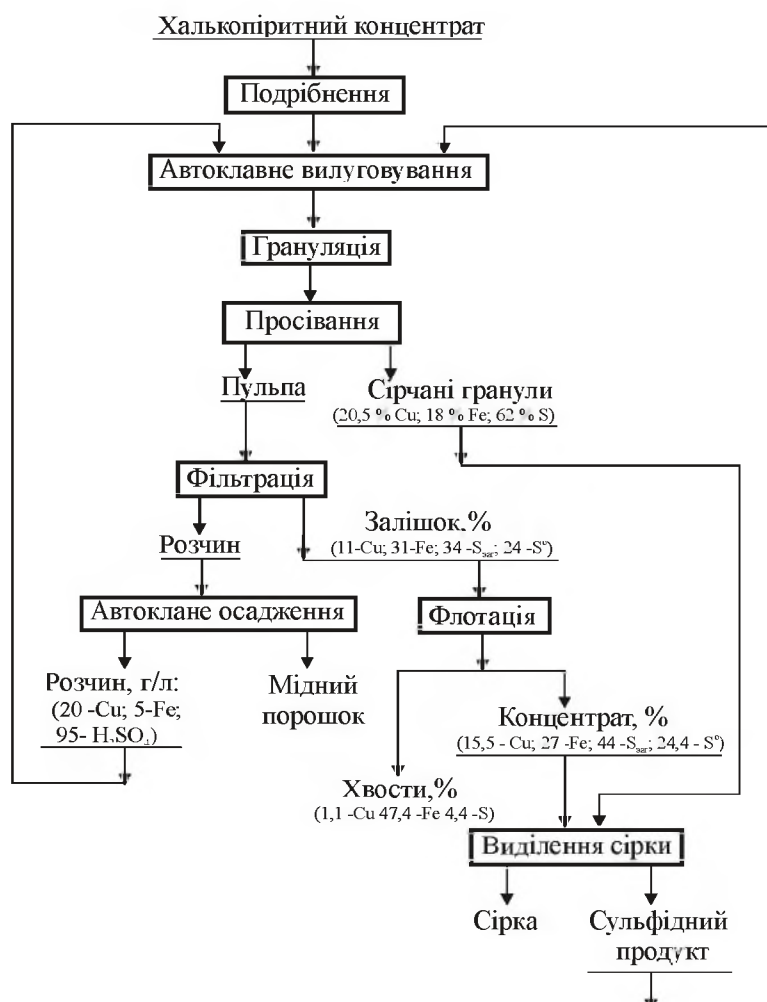


Рисунок 1.81 – Схема автоклавного сірчаноокислого вилуговування халькопіритового концентрату

Варіант активації вищих сульфідів (піриту, халькопіриту) було запропоновано Бєрлінгом із співробітниками. За цим способом сульфіді спільно з металевим скрапом обробляли при 480...500 °С в нейтральній атмосфері. При використанні чистого мідного скрапу досягнута активація халькопіриту на 94...96 %. Зниження вмісту міді в скрапі погіршує ступінь активації і вимагає вищої температури (550...650 °С). Обов'язкові умови – механічне перемішування шихти для оновлення реакційної поверхні. У активованому продук-

ті міститься в основному халькозін і сірчисте залізо, тобто фази, що окислюються з утворенням елементної сірки при відповідних параметрах автоклавного вилуговування.

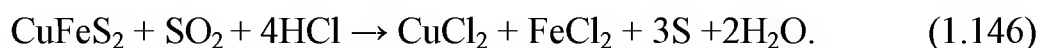
Схема автоклавного вилуговування халькопїритового концентрату під тиском кисню - процес «S-C» фірми «Шерріт Гордон» і «Комінко» відрізняється складністю процесу, яка полягає в необхідності забезпечення одночасно сульфатизації міді, окислення киснем сульфідної сірки тільки до нульової валентності і мінімальної сульфатизації заліза.

Сірчаноокисле автоклавне вилуговування під тиском кисню привернуло увагу кубинських і австралійських дослідників. На відміну від технології S-C у даному випадку процес ведуть при 218 °С з метою видалення з розчину осаду заліза у вигляді гідрату. Для нейтралізації надмірної кислоти в пульпу подають вапно або вапняк. Розчин сульфату міді (75 г/л Cu), що утворюється, після відділення від осаду оксиду заліза і сульфату кальцію і промивки поступає на електроліз з отриманням катодної міді. Відпрацьований електроліт обробляють сірководнем для осадження міді у вигляді сульфїду, який поступає у оборот на автоклавне вилуговування.

Перевагою цієї схеми в порівнянні з технологією S-C є утворення легко відокремлюваного від мідного розчину осаду заліза. Проте технологія виключає отримання елементної сірки і складається з ряду складних операцій.

1.12.7.3 Вилуговування соляною кислотою

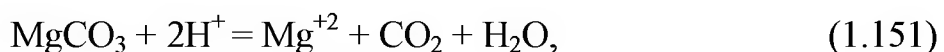
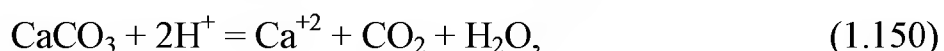
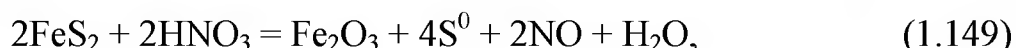
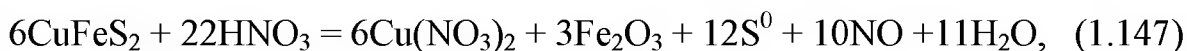
Для вилуговування халькопїриту також застосована соляна кислота під тиском сірчистого газу, який в сірчаноокислому середовищі не розкладає халькопїрит. Процес протікає по реакції:



Процес автоклавного соляноокислого вилуговування сульфідних концентратів розроблений фірмою «Кеннекотт». Надмірний тиск створюється рециркуляцією сірководню, що утворюється при взаємодії соляної кислоти з халькопїритом. Сірководень, що виводиться з процесу, переробляють на елементну сірку.

1.12.7.4 Азотнокисле вилуговування

Азотна кислота ефективно розкриває концентрат з високим коефіцієнтом використання кислоти, повним перекладом міді у водорозчинну форму, отриманням оксиду заліза і елементної сірки. Між основними мінералами халькопіритового концентрату і азотною кислотою можливе протікання наступних реакцій:



Можлива регенерація оксидів азоту шляхом окислення киснем нижчих оксидів до вищих і подальшої взаємодії їх з водою з утворенням азотної кислоти:



Технологічна схема автоклавного азотнокислого способу переробки халькопіритового концентрату, за даними Л.М. Багачевої і Х.Р. Ісмадова, представлена на рис. 1.82.

Спочатку здійснюється підготовка концентрату для вилуговування: подрібненням до фракції $-63 +45$ мкм і приготування водної суспензії, що закачується в автоклав. Сюди ж подається дозована кількість кислоти і нагнітається кисень. Вилуговування ведеться при температурі 110°C протягом $1,5...2,0$ годин при постійному перемішуванні. Отримана пульпа охолоджується до температури $60...70^\circ\text{C}$ і фільтрується після згущування на фільтр-пресі з протічійною промивкою при $T:P=1:2$. Промивні води змішуються з фільтратами або можуть бути використані для приготування пульпи, вживаної при вилуговуванні.

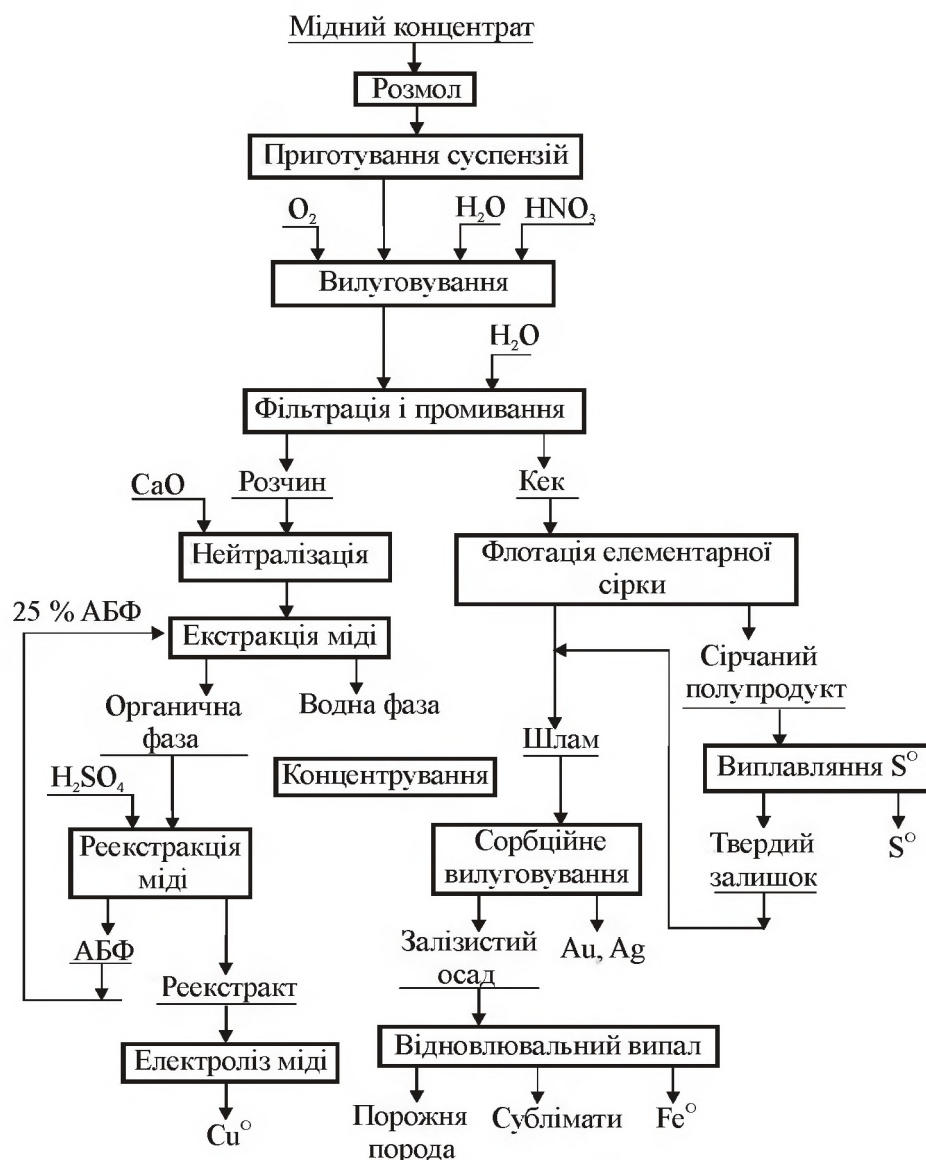


Рисунок 1.82 – Принципова технологічна схема гідрометалургійної переробки: мідних концентратів азотнокислотним способом

Розчини після вилуговування нейтралізуються до $pH=2,5 \dots 2,7$ і прямують на екстракцію міді розчином АБФ в гасі з подальшою реекстракцією відпрацьованим електролітом або розчином сірчаної кислоти. Реекстракт піддається електролізу з отриманням катодної міді. Переробка сірчано-залістистих кеків здійснюється у декілька стадій. Спочатку витягується елементарна сірка методом флотації, для чого вологий кек подається в плавильник, що обігрівается парою. Утворюється рідка суспензія, від якої відділяються флокули сірки, а осад, що містить дорогоцінні метали, залізо і порожню породу, подається на сорбційне вилуговування золота і срібла.

Шлам після витягання благородних металів містить в основному окисне залізо і може бути використаний як флюс в чорній ме-

талургії або перероблений з отриманням губчастого заліза. Порожню породу можна використовувати у виробництві будівельних матеріалів. Регенерацію азотної кислоти здійснюють в реакційному об'ємі автоклаву. Регенерована кислота прямує на вилуговування концентрату.

При апаратурному оформленні враховуються практичні рекомендації щодо використання тих або інших апаратів, наприклад вертикальних або горизонтальних автоклавів, нутч-фільтрів або фільтр-пресів і так далі. Слід зазначити, що апаратурне оформлення технологічних схем, заснованих на використанні кислотних методів переробки – найбільш важке завдання унаслідок агресивності середовища і складності забезпечення санітарних умов праці. Проте сучасні досягнення хімічного апаратобудування і досвід використання різних кислотостійких матеріалів (легована сталь, сплави титану, кислототривка плитка, фторопласт, покриття з емалі та ін.) дають підставу вважати це питання цілком вирішуваним.

Технологічний режим і показники автоклавного вилуговування:

| | |
|------------------------------------|------------------|
| Температура | 110...115 °С |
| Концентрація азотної кислоти | 160...170 г/л |
| Тривалість | 1,5...2,0 години |
| Витрата кисню на 1 т міді | 0,66...0,65 т |
| Робочий тиск | 1,3...1 6 МПа |
| Ступінь витягання: | |
| - міді в розчин | 98...99 % |
| - заліза в розчин | 3...4 % |
| - елементної сірки в кек | 80...85 °С |
| Вміст у сухому кеку: | |
| - елементної сірки | 36...37 % |
| - заліза | 56...57 % |
| Втрати азотної кислоти | 12...13 кг/т |

1.12.7.5 Переробка мідно-цинкових концентратів

Техніко-економічні розрахунки переконливо показують доцільність автоклавної переробки мідно-цинкових концентратів і промпродуктів на цинкових заводах з поверненням збесцинкуваного мідного концентрату на мідеплавильний завод у пірометалургійну переробку. Доцільність розділення міді і цинку сульфідних концентратів гідрометалургійним шляхом визначається фізико-хімічними

властивостями природних мінералів міді і цинку і різними властивостями іонів міді і цинку, що присутні в розчинах. Принципову можливість комплексної переробки мідно-цинкових матеріалів з використанням автоклавного аміачного вилуговування доведено С.І. Соболев із співробітниками ще у 1953-1957 р.р. Результати напівпромислових випробувань багато в чому подібної технології опубліковані фірмою «Шеррітт Гордон» (Канада).

Пульпу концентратів, приготовану з розрахунку отримання в кінцевому розчині 65 г/л Cu, 200 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, обробляють в горизонтальному чотирикамерному автоклаві при температурі 83 °С і тиску повітря 770 кПа. За 9 годин вилуговування витягується 95,6 % Cu, 80 % Zn, 58 % S. У кінцеву пульпу вводять сепаран AP-30 (36 г/т концентрату), що забезпечує швидкість відстоювання 16,5 см за годину. Після фільтрації зі швидкістю 29 кг/м² за годину осад промивають і направляють на ціанування для витягання благородних металів. Після освітлювання верхнього зливу відгоняють надмірний аміак до $\text{NH}_3:(\text{Cu}+\text{Zn})=3,4$ і піддають розчин окисленню і гідролізу при надмірному тиску повітря 4200 кПа і температурі 246 °С.

На осадження міді поступає розчин, що містить 65 г/л Cu, 18 г/л Zn, 300 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. У розчин вводять 0,25 г/л препарату «Акрізол А-3», операцію проводять під тиском 4,2 МПа, і температурі 205 °С. Середня швидкість осадження міді 0,85 г/л за хвилину. Після промивки порошку і фільтрації (залишкова вологість 10...20 %) його обробляють в струмі водню при 650 °С. Спик порошку дроблять до крупності –0,15 мм. Розчин після осадження міді підкріплюють аміаком до $\text{NH}_3:\text{Zn}=3,5$ і обробляють вуглекислим газом при надмірному тиску його 700 кПа і температурі 37 °С. При цьому за 2 години до 90 % Zn і 20 % Cu осідає у вигляді основного карбонату. Після його розчинення в оборотному електроліті і очищення розчину цинк виділяли електролізом. До 98 % Cu і 89 % Zn, що залишаються в розчині, осаджують сірководнем при 33 °С протягом 1 години, внаслідок чого виходить оборотний продукт і розчин сульфату амонію. Останній направляють на виробництво сульфату амонію. Типові склади основних продуктів наведені у табл. 1.34.

Таблиця 1.34 – Хімічний склад концентрату і продуктів його переробки по схемі з аміачним вилуговуванням

| Продукти | Cu | Zn | Fe | S | NH ₃ (заг) | NH ₃ (віл) | (NH ₄) ₂ SO ₄ | NH ₃ :Cu (в молях) |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-----------------------|-----------------------|---|----------------------------------|
| Концентрат, % | 20,5 | 6,8 | 24,6 | 33,4 | – | – | – | – |
| Розчин: | | | | | | | | |
| до вилуговування, г/л | 7,9 | 5,1 | – | – | 72,3 | 25,5 | 230 | – |
| після вилуговування, г/л | 64,2 | 18,1 | – | – | 150,0 | 101,0 | 188 | 5,9 |
| Нерозчинний залишок, % | 1,34 | 2,26 | 38,1 | 22,1 | – | – | – | – |
| Розчин: | | | | | | | | |
| перед осадженням міді, г/л | 63,7 | 17,6 | – | – | 148,0 | 44,8 | 200 | 2,6 |
| після осадження міді, г/л | 1,26 | 16,5 | – | – | 154,0 | 9,9 | 562 | – |
| Мідний порошок, % | 99,85 | 0,013 | 0,004 | 0,016 | – | – | – | – |
| Розчин після осадження цинку, г/л | 1,04 | 1,6 | – | – | 129,0 | 8,0 | 480 | – |
| Кек основного карбонату цинку, % | 0,7 | 50,8 | 0,13 | 0,1 | 0,5 | – | – | – |
| Оборотний мідно-цинковий кек, % | 26,6 | 31,8 | – | – | – | – | – | – |
| Сульфат амонію кристалічний, % | 0,003 | 0,01 | 0,005 | – | – | – | – | – |

Японськими металургами запропоновано декілька інші умови для автоклавного аміачного вилуговування мідно-цинкових концентратів, що містять 18,57 % Zn, 9,75% Cu. При 115 °С, концентрації в розчині 110 г/л NH₃, P_{о₂} = 1МПа за 3 години досягнуте витягування 91 % Cu; 88,5% Zn. Вилуговування при 150 °С дозволяє підвищити витягування цинку до 91%. При аміачному вилуговуванні досягається високе витягування міді в розчин, що робить переваж-

ним його застосування для мідистих мідно-цинкових концентратів. Витягання цинку на 10...20 % нижче, ніж міді.

При переробці мідно-цинкових матеріалів особливо з невисоким вмістом міді і цинку по схемах, що визначають сумісний перекид цих металів в розчин, виникає ряд труднощів при їх селективному витяганні.

Гірським Бюро (США) для цієї мети запропоновано схему з використанням екстракції: після очищення від заліза цинк екстрагують кальцієвою сіллю ді-2-етилгексилфосфорної кислоти (20 % ЕГФК, 5 % ізодецилового спирту, 75% гасу). Здійснюючи безперервне корегування кислотності додають близько 21 г вапна на 1 л розчину. Цим же екстрагентом витягують і мідь. Після реекстракції збагачені розчини направляють на електролітичне виділення.

З інших гідрометалургійних способів розчину мідно-цинкових сульфідних матеріалів слід зазначити схеми з використанням азотнокислих, солянокислих розчинів і напівхлористої сірки. Разом з високими показниками по витяганню міді і цинку в розчин в значній кількості переходить залізо, свинець, окремі елементи порожньої породи. Рекомендовані технологічні схеми вельми складні в частині селективного витягання кольорових металів, регенерації розчинника, апаратурного оформлення. Тому їх розробка до теперішнього часу не вийшла за рамки лабораторних випробувань.

Контрольні питання до розділу 1

1. Основні фізичні, механічні і хімічні властивості міді.
2. Основні галузі промисловості, в яких використовується мідь.
3. Виробництво і споживання, баланс світового ринку міді, структура споживання за галузями і країнами.
4. Біржова динаміка рівня цін на мідь у останні роки.
5. Марки міді за національними стандартами провідних країн.
6. Групи марок міді за хімічним складом і способом металургійної переробки.
7. Поняття безкисневої, анодної, чорної і чорнової міді.
8. Основні групи домішок за характером фізико-хімічної взаємодії з міддю.
9. Вплив домішок на структуру і властивості міді.
10. Мінерали міді, що мають промислове значення.
11. Класифікація мідних руд за хімічним складом, особливостями текстур, вмісту міді.
12. Промислові типи мідних руд, розподіл основних світових запасів.
13. Основні світові постачальники руд і концентратів міді.
14. Способи виробництва міді, їх технологічні схеми.
15. Ціль і суть окислювального випалу мідних концентратів.

16. Механізм і кінетика окислення твердих сульфідних частинок, основні хімічні реакції.
17. Мета і суть плавки мідних концентратів у відбивних печах.
18. Хімізм процесу мідної відбивної плавки.
19. Поведінка домішок металів в процесі відбивної плавки.
20. Основні конструктивні елементи відбивної печі.
21. Особливості відбивної плавки мідних концентратів.
22. Конструкція руднотермічної печі.
23. Особливості плавлення шихти в електропечі.
24. Різновиди мідної плавки на штейн у шахтних печах.
25. Особливості і хімізм відновної шахтної плавки.
26. Особливості піритової і напівпіритової плавки.
27. Конструкція шахтної печі для напівпіритової плавки.
28. Особливості технології і печі мідно-сірчаної плавки.
29. Основна мета і суть процесу конвертування мідних штейнів.
30. Хімічні реакції конвертування за періодами процесу.
31. Поведінка в процесі конвертування основних супутників міді.
32. Устаткування і робота горизонтального конвертера.
33. Практика і техніко-економічні показники роботи конвертера.
34. Особливості конвертування чорної міді.
35. Класифікація і порівняльні техніко-економічні показники автогенних процесів плавки на штейн.
36. Особливості ПЗС на кисневому дутті.
37. Суть ПЗС на підігрітому дутті.
38. Порівняльна характеристика печей КФП і Оутокумпу.
39. Переробка сульфідних мідно-цинкових концентратів кивцетним процесом
40. Особливості процесів «Норанда», «Мітцубісі», «Аусмелт» і «Уоркра».
41. Конструкція печі Ванюкова.
42. Апаратурне оформлення і плавлення шихти в печі Ванюкова.
43. Техніко-економічні показники процесу Ванюкова.
44. Мета і суть вогневого рафінування міді.
45. Теоретичні основи вогняного рафінування міді.
46. Поведінка домішок при вогняному рафінуванні.
47. Печі для вогняного рафінування міді.
48. Мета і суть електролітичного рафінування міді.
49. Основні реакції процесу електролізу міді.
50. Поведінка домішок при електролізі.
51. Практика електролізу міді.
52. Основні недоліки і переваги гідрометалургії міді.
53. Розчинники і методи вилуговування
54. Теоретичні особливості розчинення міді.
55. Особливості автоклавного окислення сульфідів міді.
56. Технологічні схеми гідрометалургійної переробки сульфідних концентратів.
57. Особливості автоклавного аміачного вилуговування.
58. Схема вилуговування сульфідних концентратів розчинами сірчаної кислоти.
59. Переваги і недоліки вилуговування мідних концентратів розчинами азотної кислоти.
60. Особливості автоклавної переробки мідно-цинкових концентратів.

2 МЕТАЛУРГІЯ НІКЕЛЮ

2.1 Загальні відомості

2.1.1 Основні властивості нікелю

Нікель - елемент побічної підгрупи восьмої групи четвертого періоду періодичної системи хімічних елементів Д.І. Менделєєва. Позначається символом Ni (лат. Niccolum), має порядковий номер 28, валентність II і III. Нікель (CAS-номер: 7440-02-0) – це пластичний ковкий метал сріблясто - білого кольору. Як і залізо, нікель притягується магнітом. По властивостях нікель – близький аналог заліза і кобальту, хімічно – малоактивний.

Основні фізичні і механічні властивості нікелю

| | |
|--|----------------------|
| Атомна маса | 58, 71 |
| Щільність при 20 °С, г/см ³ | 8, 9 |
| Температура, °С: | |
| - плавлення | 1453 |
| - кипіння | 2140 |
| Теплота плавлення, кДж/моль | 17,61 |
| Теплота випаровування, кДж/моль | 378,6 |
| Питомий електроопір при 20 °С, Ом.мм ² /м | 0, 068 |
| Модуль нормальної пружності, ГПа | 210 |
| Тимчасовий опір, Па: | |
| - відпаленого | 400...500 |
| - деформованого | 700...900 |
| Відносне подовження, % | |
| - відпаленого | 35...40 |
| - деформованого | 2...4 |
| Твердість нікелю, НВ: | |
| - відпаленого | 70...90 |
| - деформованого | 200 |
| - литого | 60...70 |
| Теплопровідність при 0... 100 °С, Вт/(м·К) | 90,9 |
| Коефіцієнт лінійного розширення при 20... 100 °С, град ⁻¹ | 1,3·10 ⁻⁵ |
| Межа пружності відпаленого нікелю, Па | 80 |
| Межа текучості нікелю, Па: | |
| - відпаленого | 120 |
| - деформованого | 700 |
| Модуль зрушення, кПа | 73 |
| Межа втоми нікелю на базі 10 ⁷ циклів, Па: | |
| - відпаленого | 165 |
| - деформованого | 285 |
| Ударна в'язкість відпаленого нікелю , кДж/м ² | 18 |

До основних хімічних властивостей нікелю можна віднести наступне.

Атоми нікелю мають зовнішню електронну конфігурацію $3d^8 4s^2$. Найбільш стійким для нікелю є стан окислення Ni (II).

Нікель утворює з'єднання із ступенем окислення +2 і +3. При цьому нікель із ступенем окислення +3 існує тільки у вигляді комплексних солей. Для з'єднань нікелю +2 відома велика кількість звичайних і комплексних з'єднань. Оксид нікелю Ni_2O_3 є сильним окислювачем.

Нікель характеризується високою корозійною стійкістю: стійкий на повітрі, у воді, в лугах, у ряді кислот. Хімічна стійкість обумовлена його схильністю до пасивації - утворенню на його поверхні щільної оксидної плівки, що володіє захисною дією. Нікель активно розчиняється в азотній кислоті.

З оксидом вуглецю CO нікель легко утворює летючий і вельми отруйний карбоніл $Ni(CO)_4$

Тонкодисперсний порошок нікелю пірофорний (займається на повітрі). Нікель горить тільки у вигляді порошку. Утворює два оксиди NiO і Ni_2O_3 і відповідно два гідроксиди $Ni(OH)_2$ і $Ni(OH)_3$. Найважливіші розчинні солі нікелю – ацетат, хлорид, нітрат і сульфат. Розчини забарвлені зазвичай в зелений колір, а безводні солі – жовті або коричнево-жовті.

До нерозчинних солей відносяться оксалат і фосфат (зелені), три сульфідів NiS (чорний), Ni_2S_3 (жовтувато-бронзовий) і Ni_3S_4 (чорний). Нікель також утворює численні координаційні і комплексні з'єднання. Наприклад, диметилгліоксимат нікелю $Ni(C_4H_6N_2O_2)_2$, що дає чітке червоне забарвлення в кислому середовищі, широко використовується в якісному аналізі для виявлення нікелю.

Водні розчини солей нікелю (II) містять іон гексаакванікелю (II) $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$. При додаванні до розчину, що містить ці іони, аміачного розчину відбувається осадження гідроксида нікелю (II), зеленої желатиноподібної речовини. Цей осад розчиняється при додаванні надмірної кількості аміаку унаслідок утворення іонів гексамінінікелю (II) $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$.

2.1.2 Двокомпонентні діаграми стану нікелю з іншими елементами

Для металургії нікелю найбільш важливими є двокомпонентні діаграми стану систем нікелю з такими елементами, як залізо, мідь, алюміній, хром, кремній, кисень, вуглець, сірка, фосфор, водень, нітроген та інші. Сплави системи Ni-Fe досліджені в багатьох роботах, будова їх у високотемпературній частині вивчена добре. При високих температурах система Ni-Fe (рис. 2.1) характеризується існуванням безперервного ряду твердих розчинів між γ -Fe і Ni. Інтервал між температурами ліквідусу і солідусу складає всього лише 5...10 °С. За даними О. Кубашевського, лінії ліквідусу і солідусу плавно знижуються від перитектичної горизонталі при температурі 1513 °С до мінімального значення при температурі 1425 °С у інтервалі концентрацій 60...70 % (ат.) Ni, потім підвищуються до температури плавлення нікелю. За даними Н.А. Ватоліна і Е.А. Пастухова, в рідкому нікелю структурно чутливі властивості (зокрема, кінематична в'язкість) з підвищенням температури змінюються монотонно, тоді як для рідкого заліза на кривій кінематична в'язкість-температура має місце стрибок.

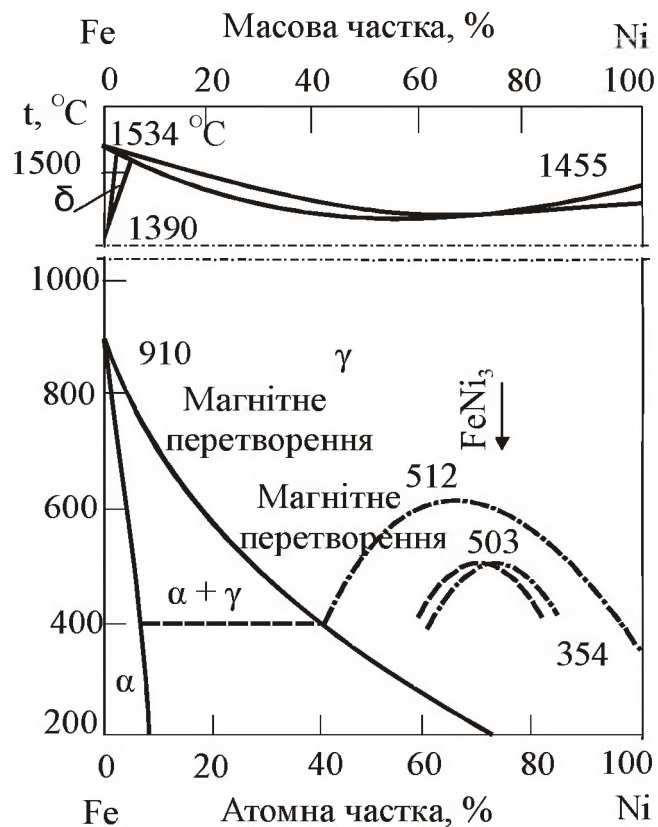


Рисунок 2.1 – Діаграма рівноважного стану системи Ni-Fe

Раніше вважали, що міжчасткова взаємодія в розплавах Ni-Fe близька до ідеальної, хоча результати дослідження болем точними методами показали нерівноцінність зв'язків Ni-Ni, Fe-Fe і Ni-Fe. Структурні параметри указують на існування у всій концентраційній області розплавів кластерів $Fe_{1,16}Ni_{0,98}$ і $FeNi_{1,2}$. Коефіцієнт активності нікелю у сплавах системи Ni-Fe при 1873 К і $\chi_{Ni}=0,1 \dots 0,4$ рівний $\gamma_{Ni} = 0,7$, а заліза $\gamma_{Fe} = 1$.

Максимальна розчинність Ni у α -Fe при температурі перитектики складає 4,1 % (ат.). При зниженні температури має місце утворення проміжних впорядкованих фаз, що мають область гомогенності - $FeNi_3$, $FeNi$ й Fe_3Ni . Структура останньої ще не встановлена.

Повної ясності в будові низькотемпературної частини діаграми стану не встановлено з-за виникаючих експериментальних труднощів.

Система Ni-Al зображена на рис. 2.2. У цій системі існує ряд нікелідів алюмінію: $NiAl_3$ (42,03 % Ni), Ni_2Al_3 (59,19 % Ni), $NiAl$ (68,51 % Ni), Ni_5Al_3 (78,3 % Ni) і Ni_3Al (86,71 % Ni). Розчинність алюмінію в твердому нікелі велика, хоча нікель в твердому алюмінії має у край низьку розчинність.

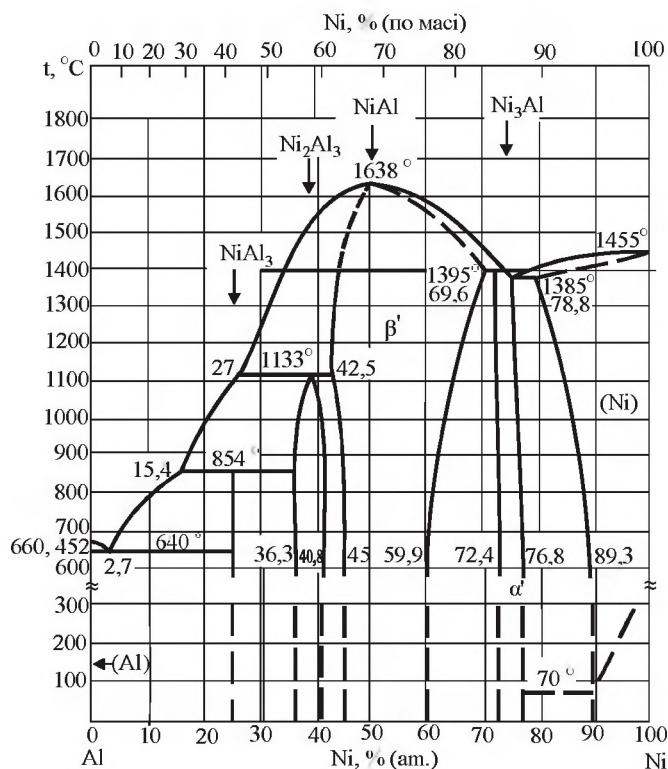


Рисунок 2.2 – Діаграма рівноважного стану системи Ni-Al

Діаграма стану системи Ni-Cr, яка побудована в роботі П. Неша, приведена на рис. 2.3. У системі існує проміжна фаза Ni₂Cr, яка утворюється у твердому стані. Евтектика з вмістом 56 % (ат.) Cr кристалізується при температурі 1345 °С. Розчинність Ni в Cr складає 32 % (ат.) при евтектичній температурі; 10 % (ат.) - при 1000 °С і ~2 % (ат.) - при 500 °С. Розчинність Cr в (Ni) рівна 50 % (ат.) при евтектичній температурі і 36 % (ат.) при 700 °С. Сполука Ni₂Cr має інтервал гомогенності 25...36 % (ат.)

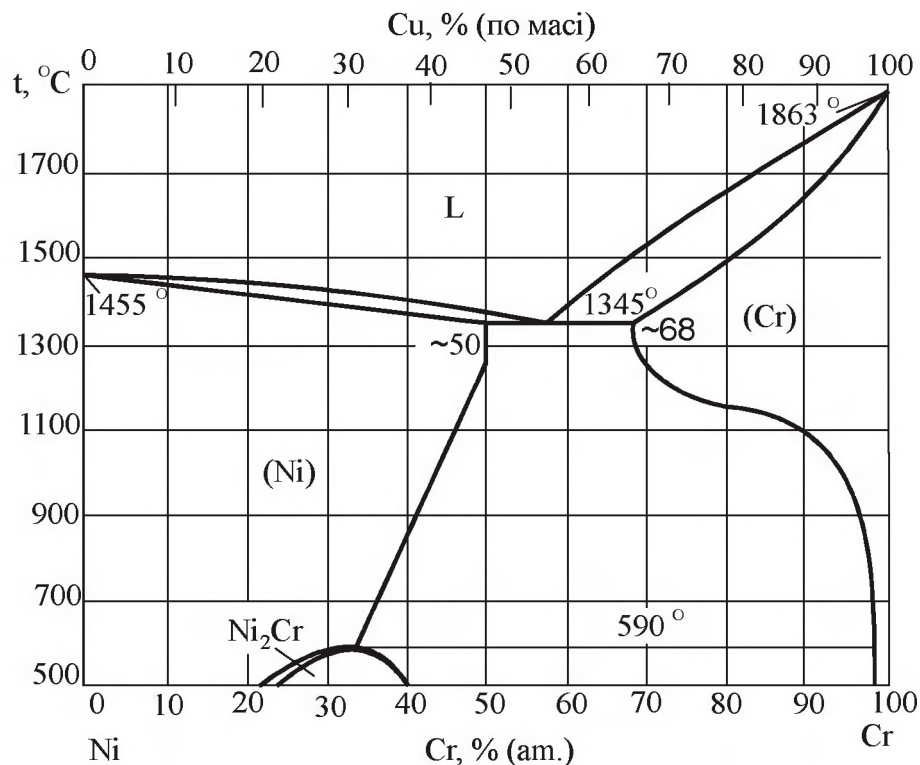


Рисунок 2.3 – Діаграма рівноважного стану системи Ni-Cr

На рис. 2.4 наведено діаграма стану системи Cu-Ni за даними Е. Шуманна. Система характеризується утворенням у процесі кристалізації безперервного ряду твердих розчинів (Cu, Ni) з гранецентрованою кубічною структурою. Л.С. Палатником, за даними спектрального аналізу, встановлена рівновага рідина-газ з азеотропним мінімумом при температурі 2500 °С і концентрації 50...60 % (ат.) Ni.

Л. Кауфманн на підставі розрахунку, проведеного по термодинамічних константах, приводить межу розшарування твердого розчину і критичну точку незмішування - при концентрації 69,7 % (ат.) Ni і температурі 342 °С.

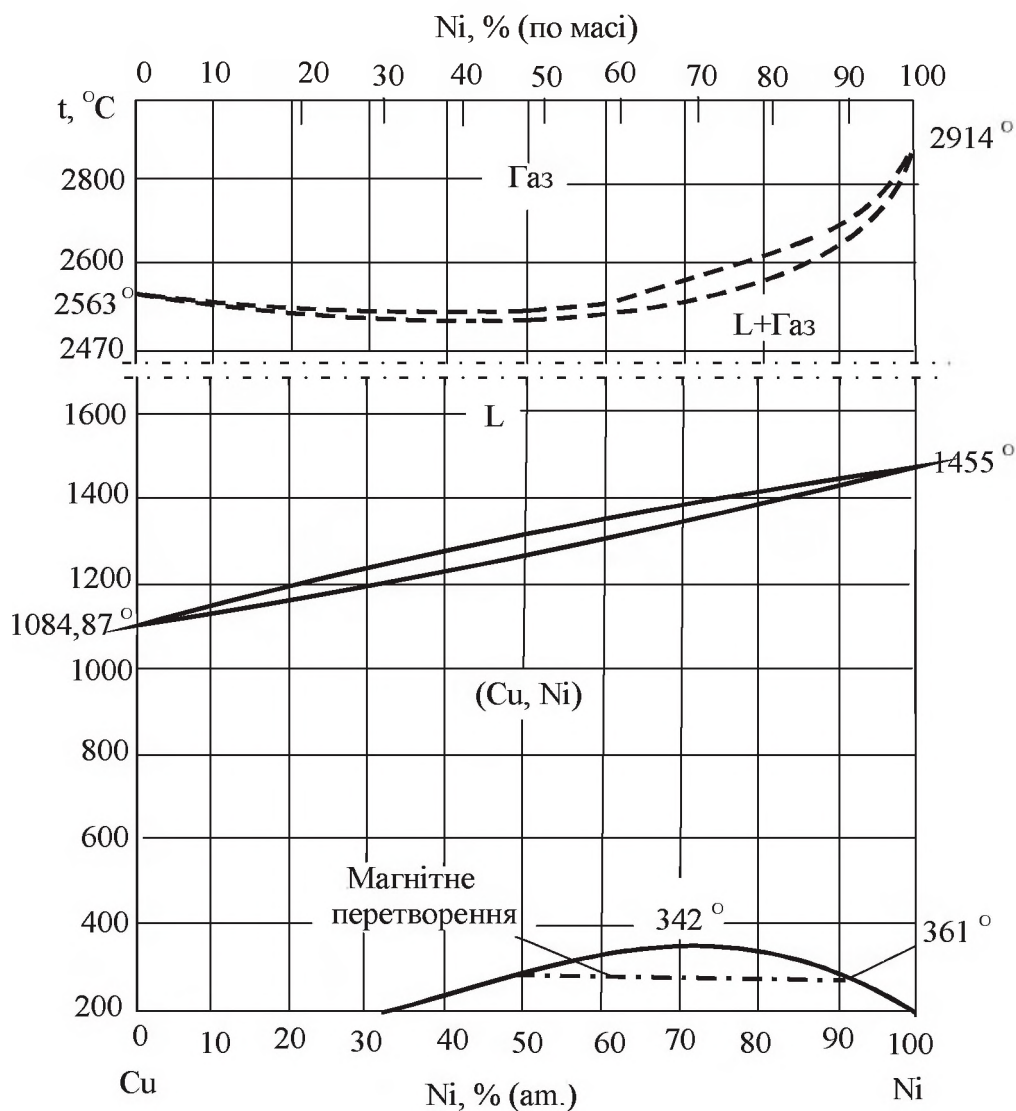


Рисунок 2.4 – Діаграма рівноважного стану системи Ni-Cu

У системі Ni-Si (рис. 2.5) утворюється ряд термодинамічне міцних силіцидів Ni_3Si (13,76 % Si), Ni_3Si_2 (16,07 % Si), Ni_2Si (19,31 % Si), Ni_5Si_3 (24,19 % Si), NiSi (32,37 % Si) і NiSi_2 (48,90 % Si). Кремній в помітних кількостях розчиняється у рідкому і твердому нікелю. Максимальна розчинність у твердому нікелю досягає 9,4 % Si при 1393 К. Підвищення концентрації кремнію в нікелі знижує температуру плавлення сплавів. Температура евтектики складає 1125 °C (11,5 % Si). Кисень, азот і водень містяться в значних кількостях в електролітичному нікелю, який широко використовується для виплавки сплавів на нікелевій основі й сталей. Методом мас-спектрометрії встановлено, що кисень і водень в катодному нікелі знаходяться як у вигляді органічних сполук, так і в розчиненій формі, а азот існує у вигляді розчину.

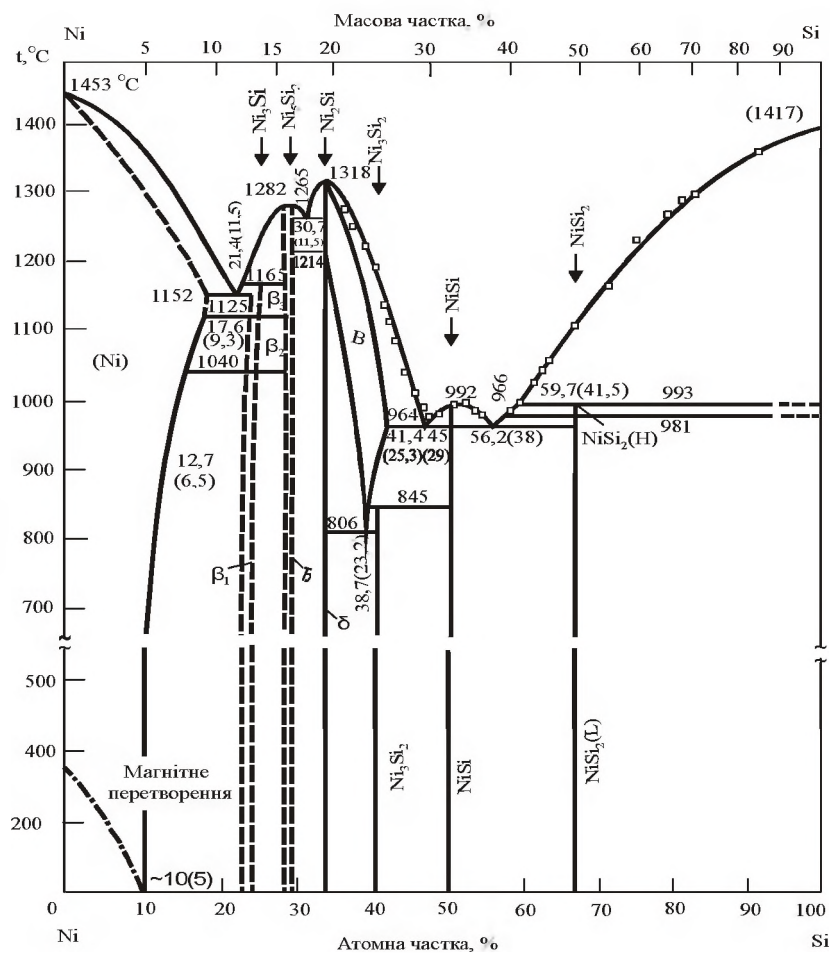


Рисунок 2.5 – Діаграма рівноважного стану системи Ni-Si

Діаграма стану системи Ni-O (рис. 2.6) в інтервалі концентрацій від 0 до 60 % (ат.) кисню побудована Дж. Нойманном. Склад евтектичної крапки рівняється 0,9 % (ат.) O при 1440 °C.

Розрив розчинності в рідкому стані, що зображено пунктирною лінією, не підтверджено, так що лінія ліквідусу повинна плавно продовжуватися до точки плавлення NiO при 1957 °C.

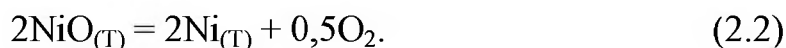
Розчинність кисню у рідкому нікелю велика і складає, % (ат.): 5,8 при 1652 °C; 5,4 при 1613 °C; 3,68 при 1590 °C; 2,49 при 1553 °C; 1,51 при 1504 °C; 1,65 при 1494 °C і 1,35 при 1465 °C.

З киснем нікель утворює оксиди NiO і Ni₂O₃. Оксид Ni₂O₃ при 1370 K практично повністю дисоціює по реакції:



NiO при температурах вище 200 °C має кубічну решітку, а при 18 °C – ромбоєдричну. Сполука Ni₂O₃ має кубічну решітку. Для пі-

рометалургії великий інтерес представляє оксид нікелю NiO. Температурна залежність тиску кисню при дисоціації NiO по реакції



визначена мас-спектрометриєю в області 1400...1570 К та має вигляд (Па):

$$\lg p_{\text{O}_2} = -\frac{23840}{T} + 13,45. \quad (2.3)$$

Стандартна теплота утворення NiO: $\Delta H_{298}^0 = -239,74$ кДж/моль.
Для реакції



рівняння зміни енергії Гіббсу має вигляд (Дж/моль):

$$\Delta G_T^0 = -456056 + 161,9T. \quad (2.5)$$

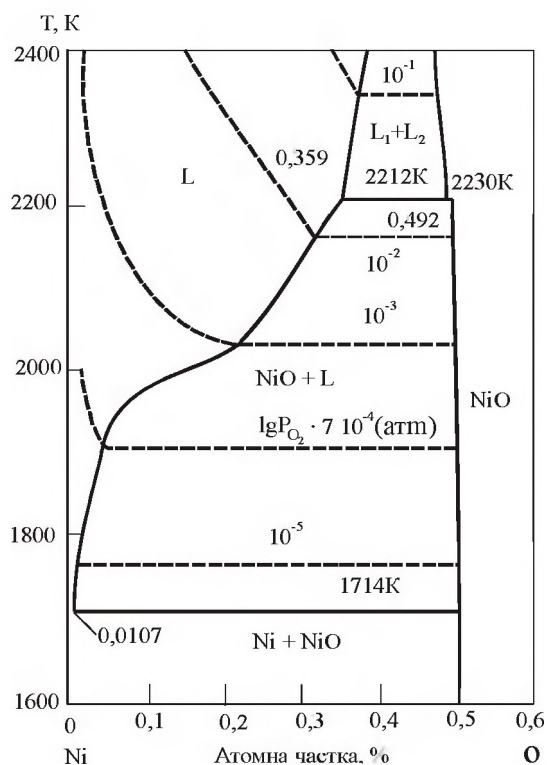


Рисунок 2.6 – Діаграма рівноважного стану системи Ni – O

Діаграма стану системи Ni-C простого евтектичного типу без проміжних фаз (рис. 2.7). За даними В.К. Григоровича та ін., температура евтектики при вмісті 10 % (ат.) C складає 1319 ± 2 °С.

Нікель практично не розчиняється у графіті. Максимальна розчинність вуглецю в твердому нікелю рівна 2,7 % (ат.), а при температурі 700 °С - 0,4 % (ат.). Розчинність вуглецю у розплавленому нікелю приведена нижче

| | | | | |
|------------------------|------|------|------|------|
| Температура, °С | 1450 | 1500 | 1550 | 2490 |
| Розчинність С, % (ат.) | 10,9 | 11,9 | 12,5 | 25,0 |

У інтервалі 500...1300 °С розчинність вуглецю в рідкому нікелю залежно від температури можна описати виразом:

$$\lg x = 0,2 - \frac{2600}{T}, \quad (2.6)$$

де x – атомна частка С, %.

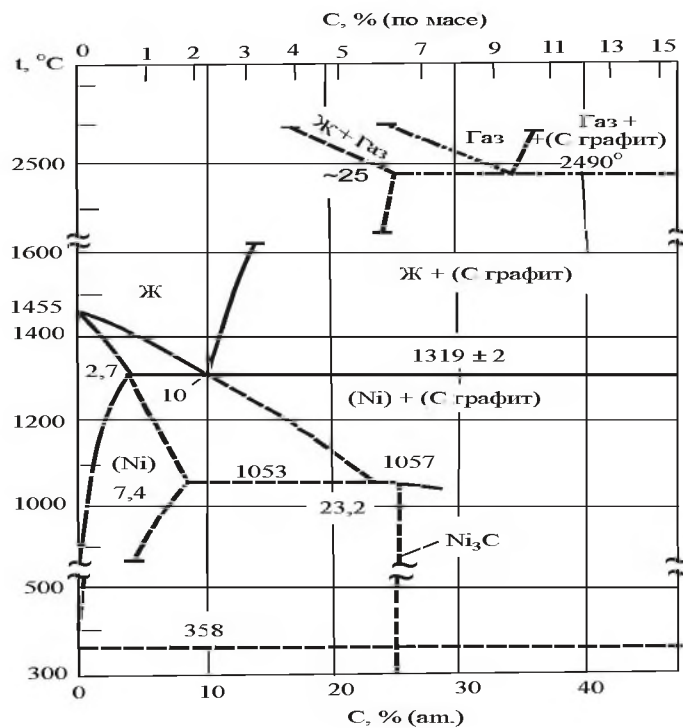


Рисунок 2.7 – Діаграма рівноважного стану системи Ni-C

Максимальний вміст С в метастабільному твердому розчині Ni досягає 7,4 % (ат.) при швидкості охолодження 105...107 °С/с [3]. У цих же умовах, а також при підвищеному тиску отримана метастабільна фаза Ni₃C. Температура конгруентного плавлення метастабільного карбїду Ni₃C рівна 1057 °С.

Стандартна теплота утворення карбїду Ni₃C: $\Delta H_{298}^0 = -39,49$.

Зміна енергії Гиббсу реакції утворення Ni_3S з елементів описується рівнянням, (Дж/моль):

$$\Delta G_{298\dots1000} = -38511 + 9,92T. \quad (2.7)$$

Діаграма стану системи Ni-S за даними М.А. Соколової наведена на рис. 2.8. У системі існує п'ять сульфідів: Ni_3S_2 , Ni_7S_6 , NiS , Ni_3S_4 і NiS_2 , з яких три – Ni_3S_2 , Ni_7S_5 , NiS , мають поліморфні перетворення.

У твердому нікелі розчинність сірки в рівновазі з сульфідом Ni_3S_2 , не перевищує 0,005 %.

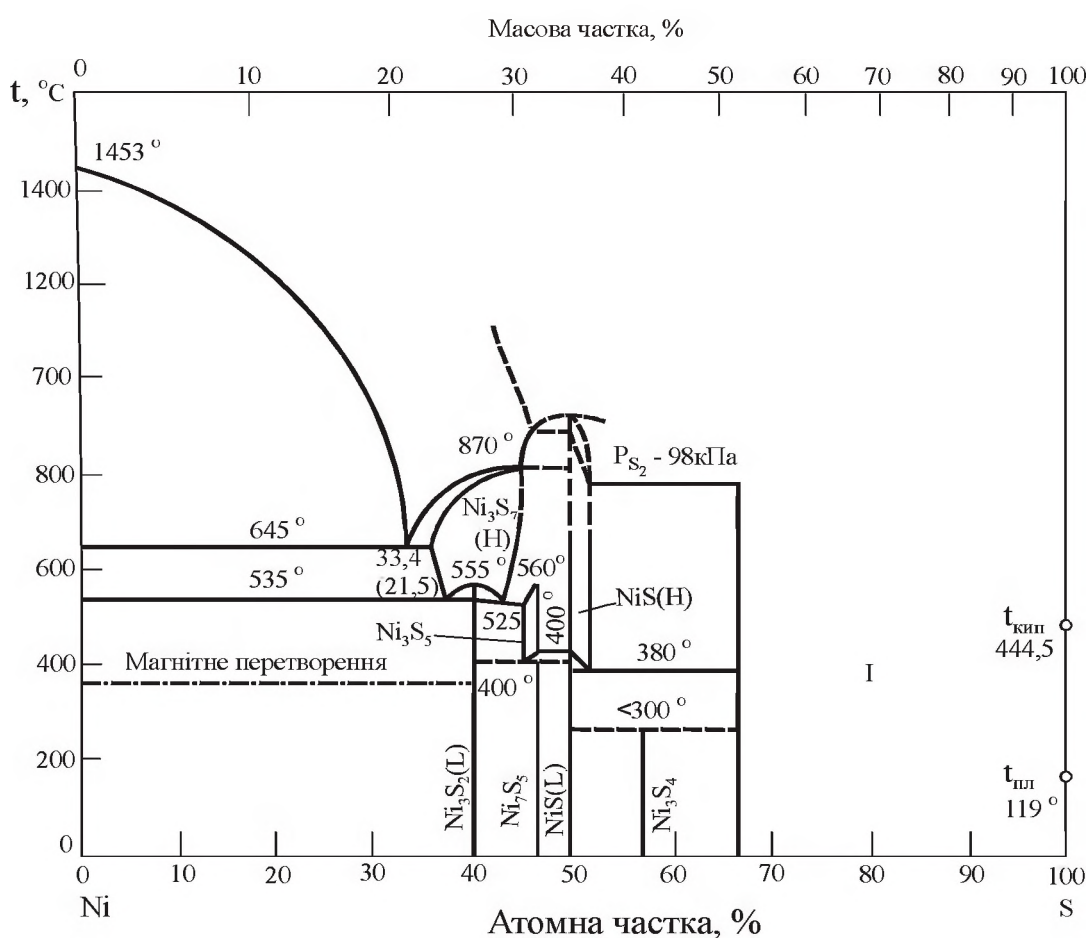


Рисунок 2.8 – Діаграма рівноважного стану системи Ni-S

Високотемпературна модифікація $\beta\text{-Ni}_3\text{S}_2$ утворюється по перитектичній реакції: рідке + ($\beta\text{-NiS}$) \leftrightarrow ($\beta\text{-Ni}_3\text{S}_2$) при 805 °C і переходить в низькотемпературну ($\alpha\text{-Ni}_3\text{S}_2$) при 550 °C.

Високотемпературна модифікація $\beta\text{-Ni}_7\text{S}_6$ утворюється по перитектоїдній реакції ($\beta\text{-Ni}_3\text{S}_2$) + ($\beta\text{-NiS}$) \leftrightarrow ($\beta\text{-Ni}_7\text{S}_6$) при 573 °C, перетворюючись на низькотемпературну $\alpha\text{-Ni}_7\text{S}_6$ при 399 °C.

Високотемпературна модифікація α -NiS плавиться конгруентно при 992 °С і зазнає поліморфне перетворення у інтервалі температур 379...280 °С залежно від складу. Зокрема, зафіксовано при 280 °С евтектоїдний розпад з утворенням низькотемпературної модифікації α -NiS і сполуки Ni₃S₄.

Сполука NiS₂ плавиться конгруентно при 1010 °С і утворює з β -NiS евтектику при 982 °С і 54,8 % (ат.) S. Сполука Ni₃S₄ кристалізується по перитектоїдній реакції (β -NiS) + NiS₂ \leftrightarrow Ni₃S₄ при 303 °С. При температурах вище за монотектику (998 °С) в сплавах, багатих S, співіснують дві рідини.

Діаграма стану системи Ni-P, узагальнена Л.Л. Рохліним, представлена в на рис. 2.9.

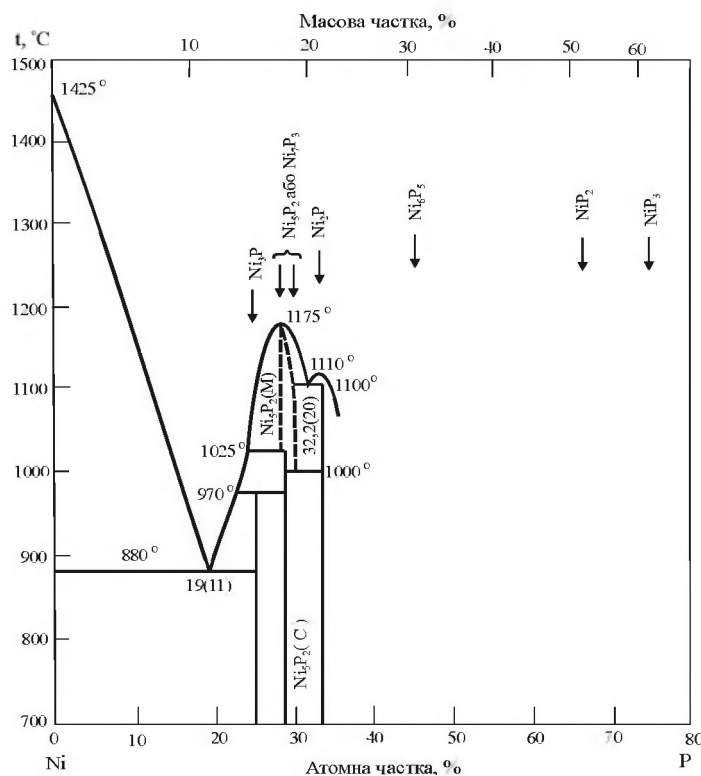


Рисунок 2.9 – Діаграма рівноважного стану системи Ni–P

З безлічі фосфідів у системі Ni-P найбільш стійкі Ni₃P (14,96 % P), Ni₂P (17,43 % P), NiP (34,44 % P), Ni₂P (51,35 % P). Фосфід нікелю Ni₃P ізоморфне Fe₃P і Mn₃P. Підвищення атомної частки фосфору у нікелю знижує температуру ліквідусу сплавів з 1453 °С для чистого нікелю до температури евтектики 880 °С при 19 % (ат.) фосфору. Парціальна теплота розчинення фосфору в нікелі складає $\Delta H_T^0 = -251$ кДж/(моль P) (у залізі – 140 кДж/(моль P)).

Високотемпературна область діаграми стану системи Ni–H, побудована В.І. Шаповаловим (рис. 2.10). Вказано на протікання газоевтектичного перетворення при температурі поблизу 1400 °С. У звичайних умовах гідриди Ni не синтезуються. Для цього потрібні або спеціальні хімічні реакції, або дуже високий тиск водню.

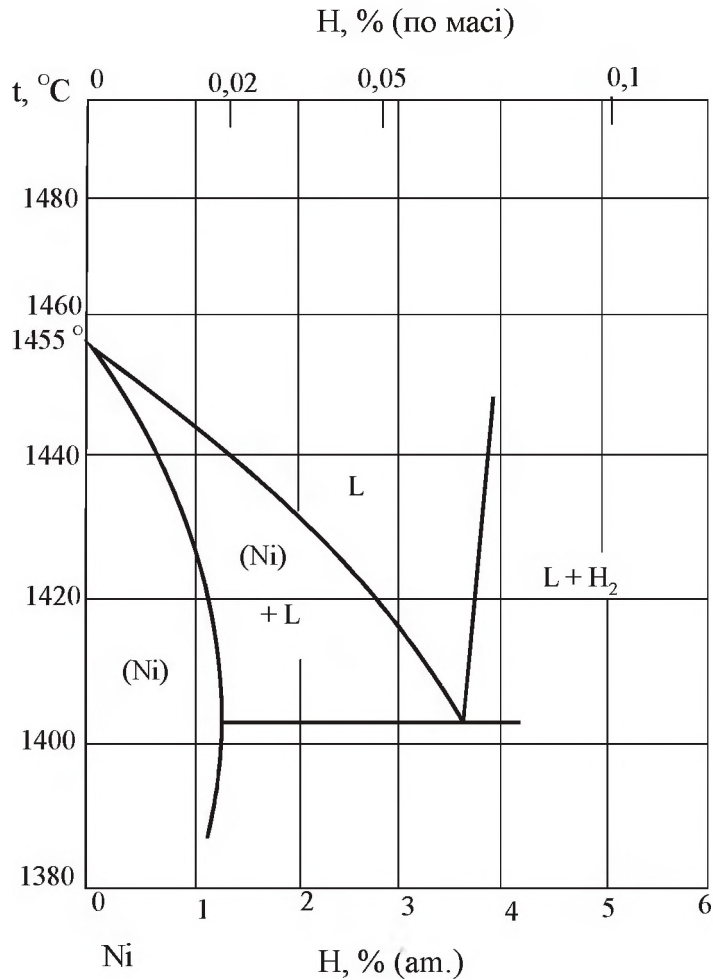


Рисунок 2.10 – Діаграма рівноважного стану системи Ni–H

Гідрид нікелю NiH отримано хімічним шляхом і катодним насиченням. Він дисоціює при температурі від –30 °С до кімнатної.

Розчинність H у твердому і рідкому Ni, за даними Е. Фромм, можна записати у вигляді:

$$\lg x = 0,5 \lg p - 2,00 - \frac{870}{T} \quad (\text{у інтервалі температур } 350 \dots 1400 \text{ } ^\circ\text{C});$$

$$\lg x = 0,5 \lg p - 2,48 - \frac{1176}{T} \quad (\text{у інтервалі температур } 1500 \dots 1700 \text{ } ^\circ\text{C}),$$

де x – концентрація H, % (ат.); p – тиск, Па; T – температура, К.

2.1.3 Застосування нікелю у промисловості

Нікель застосовується в багатьох галузях народного господарства. Красивий колір нікелю, блискуча політура, яку він може приймати і яку зберігає на повітрі, тому що не окислюється, роблять його придатним для багатьох виробів. В той же час не можна рекомендувати заміну столового срібла нікелем тому, що нікель окислюється легше срібла і солі нікелю отруйні.

Для хімічної промисловості нікель (дрібно роздроблений) важливий як один з найактивніших каталізаторів, широко вживаний при багатьох хімічних процесах. Каталітичні властивості нікелю аналогічні таким же властивостям платини і паладію. Тому нікель, як дешевший матеріал, широко застосовується замість цих металів як каталізатор при процесах гідрогенізації.

На основі порошків чистого нікелю виготовляють пористі фільтри для фільтрування газів, палива і інших продуктів в хімічній промисловості. Порошкоподібний нікель споживають також у виробництві нікелевих сплавів і як зв'язка при виготовленні твердих і надтвердих матеріалів.

Існує стабільний попит від наукоємних підприємств на карбонільні нікелеві порошки. Вони використовуються у порошковій металургії для створення деталей автомобілів, магнітів, феритів, композиційних клеїв, спеціальних покриттів і кераміки. Порошки також вживають при створенні нікель-кадмієвих акумуляторних батарей для електромобілів, мобільних телефонів, комп'ютерів, відеокамер и другої побутової техніки. Як високотехнологічний продукт нікелеві порошки (наприклад, марок UT3, S, S27) продаються дорожче, ніж звичайний нікель. Ціна легких нікелевих порошків значно вище за ціну нікелю на Лондонській біржі металів (ЛБМ, англ. - LME). Різниця - декілька тисяч доларів США. Фізичний обсяг продаж нікелевих порошків відносно невеликий, виробництво їх не перевищує 3 % світового виробництва нікелю.

До нікелевих продуктів нового покоління відноситься карбонільний пінонікель, його ринкова вартість у декілька разів перевищує ціну інших нікелевих продуктів. Найбільш перспективне його

використання як матеріалу для електродів батарей і фільтруючого елемента у нафтопереробці.

З чистого нікелю виготовляють хімічний посуд, різні апарати, прилади, казани з високою корозійною стійкістю і постійністю фізичних властивостей, а з нікелевих матеріалів - резервуари і цистерни для зберігання в них харчових продуктів, хімічних реагентів, ефірних масел, для транспортування лугів, для плавлення їдких лугів.

Нікелеві труби застосовують для виготовлення конденсаторів у виробництві водню, для перекачування лугів в хімічному виробництві. Нікелеві хімічно стійкі інструменти широко використовують в медицині і науково-дослідній роботі. Нікель застосовується для приладів радіолокації, телебачення, дистанційного керування процесами в атомній техніці.

Велика кількість нікелю йде у металургію на виробництво різних сплавів. Це є головною областю застосування нікелю. Відомо більше 3000 сплавів, до складу яких входить нікель. Не взаємодіють з нікелем гелій, неон, аргон, криптон, ксенон, радон, літій, натрій, калій, рубідій, цезій, францій, кальцій, стронцій, барій і іридій.

У сплавах нікель бере участь головним чином у поєднанні із залізом і кобальтом. Він є легуючим елементом в різних конструкційних сталях, а також в магнітних і немагнітних сплавах, сплавах з особливими фізичними властивостями, неіржавіючих і жароміцних сталях. Також поширені сплави на нікелевій основі у поєднанні з хромом, титаном, берилієм.

Велику групу сплавів представляють сплави нікелю на мідній основі – монель, нейзильбер, латунь і бронза.

Міднонікельовий сплав монель, що містить 65...70 % Ni і 28...32 % Cu, має дуже високу корозійну стійкість в кислотах і лугах, у вологій і морській атмосфері і тому використовується в хімічній і електротехнічній промисловості, в морському устаткуванні, при виробництві і зберіганні харчових продуктів і в медицині

Нікель і сплави на нікелевій основі грають важливу роль в конструкціях деяких типів могутніх атомних реакторів. Нікелеві сплави застосовуються в атомних реакторах як захисні високотемпературні оболонки для оберігання від корозії уранових стрижнів.

Особливий практичний і науковий інтерес мають сплави нікелю із залізом. Сплав, що містить близько 28 % нікелю нездібний до намагнічення. Сплави, що містять близько 35 % нікелю й 65 % заліза, мають дуже малий коефіцієнт лінійного розширення на 1 °С (менш, ніж сплав 10 % іридію з 90 % платини, з якого зроблені еталони довжини). Ця властивість сплаву, який отримав назву інвар (invar), зробила його дуже корисним матеріалом для багатьох наукових цілей - з нього виготовляють стрижні маятників, шкали для різних вимірювальних приладів і так далі. Велике значення також має інвар з добавкою кобальту (ковар). Пермалой (76 % Ni + 17 % Fe + 5 % Cu + 2 % Cr), має високу магнітну сприйнятливість з дуже малими втратами на гистерезис.

Зі сплавів, що мають важливе значення, можна також відзначити ніхром, платиніт, нікелін. Ніхром - сплав нікелю (60 %) з хромом (40 %), що володіє великим електричним опором; застосовується для виготовлення реостатів і різних нагрівальних приладів.

Невелика кількість нікелю витрачається для оберігання виробів з корозійно-нестійких матеріалів, їх нікелюють - облягають на поверхню електролітичним способом. Електролітичні покриття нікелем можна наносити на алюміній, магній, цинк і чавун.

2.1.4 Світове споживання нікелю

Але головним споживачем нікелю є сталеливарна промисловість. На виплавку неіржавіючих і легованих сталей у світі використовується близько 2/3 нікелю, що випускається. У наслідок цього, ринок нікелю суттєво орієнтовано на кон'юнктуру ринка чорних металів, як на основного свого споживача. Усереднена структура споживання нікелю (включаючи вторинний) в 2007 році представлена на рис. 2.11 (дані USGS. Mineral Commodity Summaries).

Спектр застосування нікельвмісної металопродукції різноманітний: автомобіле- і машинобудування, виробництво залізничного рухомого складу, мостобудування, виготовлення жароміцних частин газотурбінних установок і двигунів літаків, устаткування для хімічної і нафтової промисловості, побутового устаткування і електроприладів, кухонного начиння, матриці для тиражування ком-

пакт-дисків, деталей комп'ютерів, виробництво копіювальних пристроїв і фільтрів в електронній промисловості, каталізаторів, будівництво та ін.

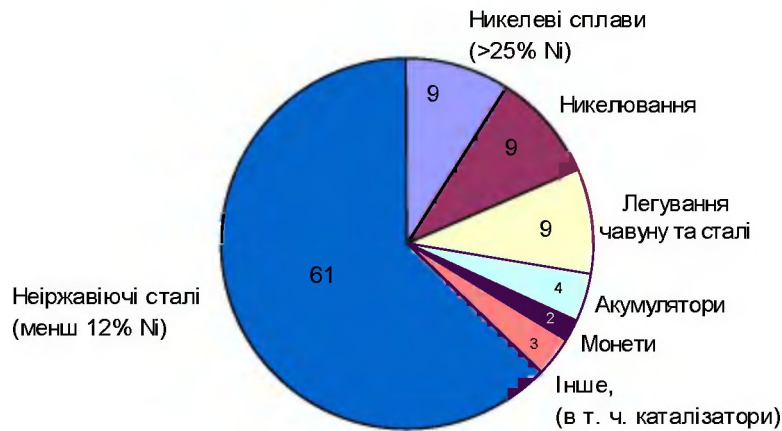


Рисунок 2.11 – Структура світового споживання первинного нікелю у 2007 році

Самими споживаючими нікель країнами традиційно є Японія, США, Німеччина, Південна Корея, Тайвань, Італія, Фінляндія. Останніми роками до основних споживачів приєднався Китай. Вперше споживання нікелю в КНР перевищило 100 тис. т у 2003 р., причому щодо попереднього року воно виросло відразу на 33,5 % – з 93,6 до 125 тис. т. У 2006 р. попит на нікель з боку Китаю виріс порівнянні з 2003 р. більш ніж в два рази – до 255 тис. т і склав 18,2 % від світового. Річні потреби України у нікелі знаходяться в діапазоні від 5 до 7 тис. т. Динаміка світового споживання первинного нікелю в 1996...2008 рр. (за даними World Metal Statistics, World Nickel Statistics) приведена на рис. 2.12.



Рисунок 2.12 – Динаміка споживання первинного нікелю, тис.т

Багато індустриально розвинених країн залежать від імпорту нікелю (США, Японія, більшість країн Європи).

На світовому ринку готову первинну нікелеву продукцію розділяють на два класи: клас I - рафінований нікель в різних формах (вміст нікелю в основному більше 99 %) і клас II. Клас I – найбільший у світі за обсягом виробництва. Масова частка у продукції II-го класу сильно відрізняється: феронікель (до 60 % нікелю), синтер нікелю (77...78 %), оксиди і гідроксиди нікелю (до 65 %) і нікелеві солі (22...25 %). Для інформаційних показників про світове виробництво нікелю метал з виробів другого класу перераховується на фізичний об'єм тільки по частці вмісту в ньому чистого нікелю.

На ринок постачаються також нікелеві руди і концентрати, нікелевий штейн і сульфідні нікелю – продукти, що вимагають подальшої переробки.

Основними імпортерами рафінованого нікелю в 2006 р. були США, Китай, Німеччина, Японія, Бельгія, Тайвань і Італія, нікелю II-го класу – Південна Корея, Німеччина, Тайвань і Італія.

Провідними експортерами рафінованого нікелю є Росія, Канада, Австралія і Норвегія (постачання кожною з цих країн перевищують 50 тис. т на рік). Ними на світовий ринок в 2006 р. поставлено 561,2 тис. т рафінованого нікелю (72,9 % проданого металу).

Фірма – основних виробників нікелю у світі – чотири. Це: РАО «Норильський нікель» («НН»), Inco, Falconbridge и WMC. Вони контролюють більш 60 % випуску кінцевої нікелевої продукції.

На виробництві продуктів, що відносяться до класу II, спеціалізуються країни, які не мають значних рафінувальних можливостей, але виробляють феронікель й нікелевий штейн. До таких головних країн-експортерів відносяться (в дужках відмічено експорт у 2007 році., тис. т): Ботсвана (штейн – 68,0), Нова Каледонія (штейн – 20,4, феронікель – 168,3), Куба (штейн – 75,5), Домініканська республіка (феронікель – 56,2), Україна (феронікель – 82,5), Венесуела (феронікель – 42,8), Македонія (феронікель – 71,2), Австралія (штейн – 21,7), Індонезія (феронікель – 21,1). У меншому ступеню в торгівлі нікелевими продуктами другого класу зайняті Колумбія, Греція, Кот-д-Івуар, Бурунді, Папуа-Нова Гвінея, Філіппіни, Соломонові о-ви, Танзанія.

За даними Геологічної служби США, до 99,5 % споживаного феронікелю використовується в неіржавіючих і жароміцних сталях. Як відзначає дослідницька група металів Masquarie Bank, в об'ємі первинного нікелю, використовуваного в секторі неіржавіючих матеріалів, доля феронікелю складає близько 35 %. Наприклад, протягом 2005 року глобальне виробництво неіржавіючих сталей, склало 24,5 млн. тон, при цьому вжиток нікелю у всіх видах і формах склав 1,48 млн. тон (в тому числі 705 тис. т. у ломах, 775 тис. т. - у первинному нікелю). У свою чергу, частка феронікелю в цьому об'ємі склала 270 тис. тон.

Японія відноситься до провідних виробників феронікелю (~ 75 тис. т.), але використовує його для внутрішнього вживання.

Ціни на нікель формуються на ЛБМ. Безпрецедентне зростання цін, що почалося в кінці 2005 р., продовжувалося протягом всього 2006 р. і до середини 2007 р. (рис. 2.13). У травні 2007 р. ціни досягли 52,2 тис. дол. США за 1 т. Проте до серпня вони впали майже в два рази – до 27,7 тис. дол., а до кінця року знизилися до 26 тис. дол./т. Та все ж середньорічна ціна 2007 р. на рафінований нікель на ЛБМ виросла відносно 2006 р. на 52,5 % – з 24416 дол./т до 37230 дол./т.

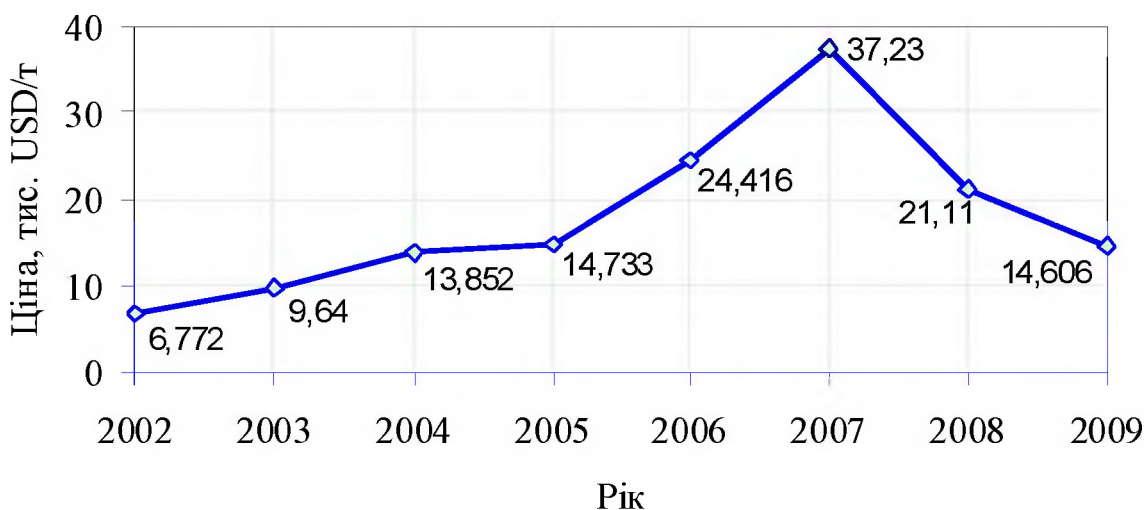


Рисунок 2.13 – Динаміка середньорічних цін (спот) на рафінований нікель (по даним LME и Metal Bulletin), дол. США/т

Протягом 2008 р. спостерігався негативний тренд цін. Вереснева середньомісячна ціна (спот) рафінованого нікелю склала 17795 дол./т; а 14.10.2008 р. вона впала до 13220 дол./т.

Відчутний удар по нікелевому ринку, як і по більшості сировинних ринків, нанесла світова фінансова криза 2008 року. Конкретні наслідки її стануть ясні пізніше, але зрозуміло, що поступальний розвиток світової нікелевої промисловості буде загальмований до тих пір, поки криза не буде подолана. Так або інакше, основні тенденції її розвитку: широкомасштабне освоєння окислених нікелевих родовищ і перехід на гідрометалургійні технології переділу руд – збережуться. Як тільки будуть знайдені і ефективно застосовані заходи по боротьбі з кризою, падіння цін на нікель завершиться, вони піднімуться і залишаться високими (хоча і не такими, як в 2007 р.), а ринок збереже напруженість, пов'язану з обмеженими постачаннями нікелю, не менше чим до середини майбутнього десятиліття. У 2009 році в International Nickel Study Group оцінено попит на рівні 1,21 млн. т при випуску на рівні 1,28 млн. т.

Ціни на феронікель відображають біржові ціни на нікель, і зазвичай залежать від вмісту заліза і нікелю в сплаві. У об'ємі зовнішньоторгового обороту нікель займає одне з провідних місць серед кольорових металів. Достатньо висока ліквідність нікелю робить його куплю - продаж привабливим інструментом страхування ризиків для різних інвестиційних фондів. Це призводить до високої рухомості й порівняно слабкого прогнозування цін, від чого страждають продуценти металу у всьому світі, а також трейдери та кінцеві споживачі металу.

2.2 Рудна нікелева сировина

Нікель досить поширений елемент у природі. Його кларк – середня масова частка в земній корі, складає біля 0,008 %. Зустрічається нікель тільки у зв'язаному вигляді, в залізних метеоритах міститься самородний нікель (до 8 % Ni). Масова частка нікелю в середньому складає, %: у рослинах $5 \cdot 10^{-5}$, в морських тваринах - $1,6 \cdot 10^{-4}$, в наземних - $1 \cdot 10^{-6}$, в людському організмі – $1,2 \cdot 10^{-6}$.

Нікелеві руди - це природні мінеральні утворення, що містять нікель в кількостях, при яких економічно доцільне його промислове витягання у товарну продукцію. Основні руди нікелю підрозділяються на сульфідні мідно-нікелеві і силікатні нікелеві. У невеликій

кількості за кордоном нікель отримують з миш'яковистих руд. Потенційним джерелом нікелю можуть бути залізомарганцеві конкреції дна Світового океану.

Сульфідні мідно-нікелеві руди генетично пов'язані з диференційованими базит-гіпербазитовими масивами. Переважаюча частина родовищ цих руд відноситься до докембрійських кристалічних щитів і стародавніх платформ. Суцільні і вкраплені руди залягають у вигляді пластів, жилоподібних тіл, лінз і жил. На рис 2.14 наведена карта родовищ нікелевих руд на Земній кулі.



□ – сульфідні мідно-нікелеві; ○ – силікатні нікелеві; Δ – миш'якові кобальт-нікелеві

Рисунок 2.14 – Карта нікелевих руд

Найбільш відомі родовища сульфідних руд: Печенгське, Талнахське і Норильське (Росія); Лінн-лейк, Гордон-лейк, Садбері і Томпсон (Канада); Камбалда і Агню (Австралія). Силікатні (окислені) нікелеві руди – це рихлі, глиноподібні утворення кори вивітрювання ультрабазитів. Родовища у Європі - мезозойського віку, а у поясі тропіків і субтропіків приурочені до кори вивітрювання кайнозойського віку. Родовища силікатних руд: Деренюхське, Капітановське (Україна), Черемшанське і Сахарінське (Росія); Ржаново (Македонія); Пагонда і Ларімна (Греція); Нонок, Рио-туба (Філіпі-

ни); Сороако і Помалаа (Індонезія); Тіо, Поро, Непуї і Куауа (Нова Каледонія); Грінвейл і Марлборо (Австралія); Моа і Пінарес-де-Маярі (Куба); Фалькондо (Домініканська республіка); Серро-Матосо (Колумбія); Лома-де-Ерро (Венесуела); Никеландія і Вермелью (Бразилія) та ін. За даними Bureau of Mines США на 2006 рік світові запаси нікелю складають близько 60 млн. т, а перспективні – 140 млн. т. На частку силікатних (окислених) руд доводиться 65 % розвіданих запасів нікелю і 44 % його виробництва.

Головні запаси нікелевих руд знаходяться у Канаді, Росії, Кубі, Новій Каледонії, Австралії, Китаї, Індонезії. Основний вплив на кон'юнктуру світового ринку цього металу роблять Росія і Канада, що володіють найбільшими власними запасами сировини для виробництва нікелю (рис. 2.15). Частка Росії в світовому виробництві нікелю складає 20 % (рис. 2.16).

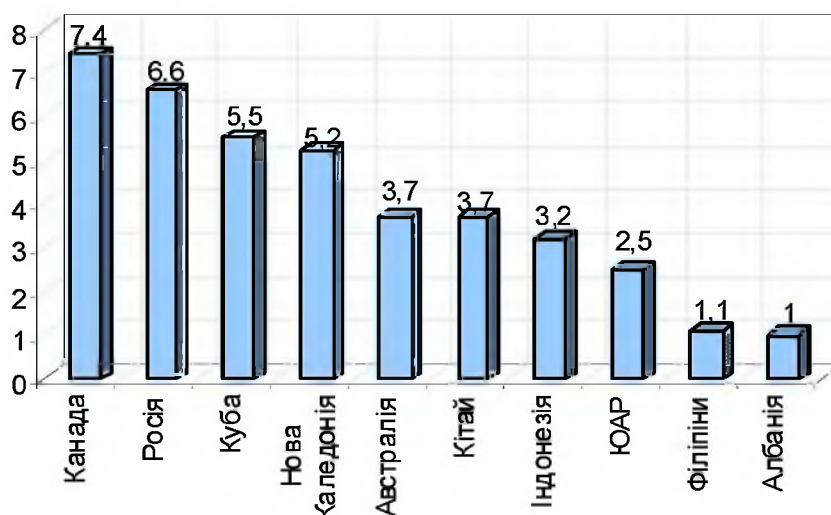


Рисунок 2.15 – Розподіл світових запасів нікелю по країнах, млн. тонн

Здобич нікелевих руд ведуть у 24 країнах. За останні роки в число здобувачів нікелю потрапили Туреччина, Іспанія (2005 р.) й Замбія (2008 р.). Головними країнами - продуцентами горнорудної нікелевої продукції є Росія, Канада, Австралія, Індонезія, Нова Каледонія и Колумбія. Загальна частка їх у світовому виробництві нікелю у товарних рудах та концентратах в 2006 р. склала біля 70 %.

Основними виробниками нікелю у світі є Росія, Канада, Японія, Австралія, Нова Каледонія і Норвегія. Японія та країни Західної Європи власними ресурсами нікелю не володіють. Незначні за-

паси нікелю й у США - 140 тис. т. Японія отримує його з Нової Каледонії і Австралії, США і Норвегія - з Канади.

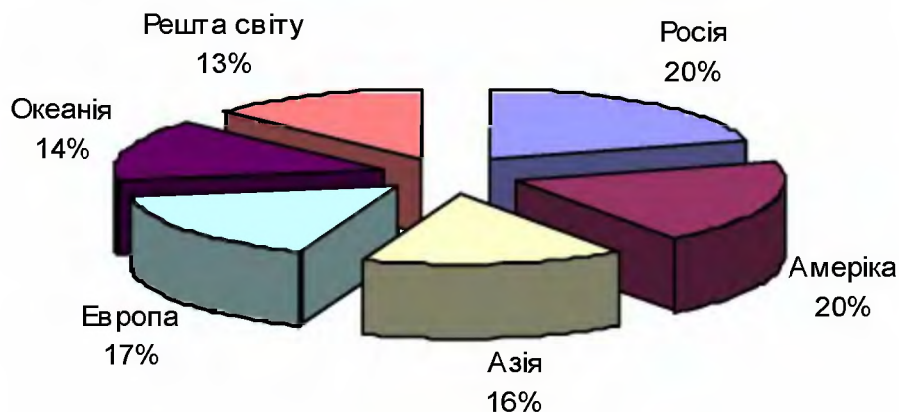


Рисунок 2.16 – Частки у світовому виробництві нікелю

У зв'язку з цим Японія, США й Германія інтенсивно займаються рішенням проблем здобичі і переробки залізомарганцевих конкрецій Світового океану з метою отримати з них також і нікель.

Подальший ріст виробництва нікелю передбачається в основному за рахунок силікатних руд і впровадження у експлуатацію сульфідних родовищ з великими запасами, хоча й бідних руд.

З десятків компаній, що займаються видобутком й переробкою нікелевих та нікельвмістних руд, домінуючих небагато: в горнодобуваючій промисловості їх не більш 6...7, в металургійній 10...11 (в основному це одні й ті ж компанії). Найкрупнішими компаніями, частка яких у світовій здобичі нікелю становить близько 2/3, є: російська «Норільський нікель», канадська «Inco Ltd», бразильська «Vale» з дочірньою індонезійською структурою «PT Inco», австрало – англійська «BHP Billiton Group», швейцарська «Xstrata Plc» з домініканською дочірньою фірмою «Falcondo», китайська «Jinchuan Group Ltd», кубінська «General Nickel», французька «Eramet» з новокаледонською «SLN», індонезійська «P.T. Aneka Tambang». У 2006 році ними вироблено 64,3 % світової горнорудної нікелевої продукції.

У Росії основу мінерально-сировинної бази нікелевої промисловості складають сульфідні мідно-нікелеві родовища Норільського району (Норильськ-1, Талнахське й Октябрьське). На їх частку приходить не менш 85 % підтверджених запасів нікелю країни, 10 %

запасів – у сульфідних родовищах Мурманської області, останні 5 % - у силікатних рудах Уралу. Світовим лідером у виробництві нікелю та основним продуцентом його у Росії є РАО “Норильський нікель”, яке здобуває й виплавляє біля 95 % металу країни. Основний об’єкт розробки в останні роки - багаті руди Норильську з середнім вмістом нікелю 3,12...3,65 %.

У Канаді усі підтверджені запаси нікелю знаходяться у сульфідних родовищах, більша частка яких розташована в провінціях Онтаріо й Манітоба. Найбільш багаті за вмістом нікелю руди мають до 9 % нікелю, рядові – до 1,5 %. У рудному районі Томпсон (Манітоба) відкрито 19 родовищ, розробляються поки тільки три. Середній вміст нікелю в рудах – 2,77 %. Ряд мідно - нікелевих родовищ розшукано на півночі Канади (Квебек й Ньюфаундленд): 5 родовищ рудного району Реглан з сумарними підтвердженими запасами 14,4 млн. т руди з вмістом 3,17 % нікелю й родовище Войси-Бей, ресурси якого оцінюють у 116 млн. т руди, з них 31,7 млн. т – підтверджені запаси зі середнім вмістом 2,83 % Ni. Виробництвом нікелю у Канаді займаються компанії Inco Ltd. и Falconbridge Ltd., Sherritt International Corp. Частка Inco Ltd. становить більш 70 % здобутого в країні нікелю й до 2/3 виробництва первинного нікелю.

На Кубі відомо декілька великих родовищ, які локалізовано в основному у південно-східній частині країни у провінції Ольгин. Найбільш розповсюджений тип руд – окислений з відносно низьким вмістом нікелю (у середньому біля 1,3 %) та підвищеним – кобальту (до 0,2 %). Усі родовища, за винятком одного, яке розробляє канадська компанія Sherritt International Corp., належать та розробляються державною кубинською компанією La Compania General de Niquel S.A. (General Nickel).

У Новій Каледонії міцність розробляемих рудних тіл коливається від 1,8 до 9,0 м. Найбільшою нікелевою компанією країни є Ste le Nickel (SLN), філіал французької компанії Eramet. Компанія контролює до 55...60 % здобичі нікелю в Новій Каледонії й переплавлює більшу частку руд у феронікель. Інші родовища розробляють декілька невеликих місцевих компаній. Середній вміст нікелю 2,5...3,0 %. Біля половини здобутого нікелю ввозиться з країни у вигляді руд.

В Австралії біля 40 родовищ мідно-нікелевих руд утворюють Західно - Австралійську нікелевмісну провінцію. Середній вміст нікелю складає 2,1 %, але у декількох родовищ досягає 9,5 %. Більша частка родовищ належить та розробляється однією з найбільших горнорудних компаній світу – Western Mining Corp. Holdings Ltd. (WMC), на частку якої надходить до 85 % здобутого нікелю. Первинний нікель у країні виробляють на трьох заводах, які належать компаніям WMC и Queensland Nickel Inc.

В Індонезії відкрито 11 родовищ силікатних нікелевих руд. Середній вміст нікелю в рудах 1,5...1,8 %. З трьох родовищ, які розробляють в країні, два належать державній компанії P.T. Aneka Tambang, одне - канадській Inco Ltd.

У Китаї практично всі підтверджені запаси нікелю пов'язані з сульфідними родовищами, серед яких відоме одне з найбільших у світі – Цзиньчуань (провінція Ганьсу), загальні запаси якого на початок 1998 р. перевищують 4,9 млн. т нікелю при його вмісті в рудах 1,06 %. Понад 80 % нікелю, що добувається в Китаї, надходить з цього родовища, промислове освоєння якого дозволило країні позбутися експортної залежності. Провідним виробником нікелю й кобальту у Китаї є корпорація Jinchuan Group

Окрім окислених нікелевих та сульфідних мідно-нікелевих руд, сировиною для виробництва нікелю можуть бути миш'якові кобальт – нікелеві руди, які є жильними утвореннями. В цих рудах арсеніди нікелю тісно асоційовані с арсенідами кобальту, сульфідами міді й іншими металами. Найбільші запаси миш'якових руд є в Марокко, Ірані, Франції, Канаді та М'янмі. Миш'якові руд не мають суттєвого значення у виробництві нікелю у зв'язку з їх малими запасами.

2.3. Окислені нікелеві руди

2.3.1. Походження руд і класифікація родовищ

Іонні радіуси магнію, заліза і нікелю дуже близькі. Тому середній вміст нікелю в ультраосновних гірських породах на порядок вищий, ніж його кларк (А. П. Віноградов). У кислих породах - на-

впаки - на два порядки менше нікелю.

Найважливішими мінералами ультраосновних порід є ортосилікати - олівіни R_2SiO_4 і метасилікати - ромбічні піроксени $R_2Si_2O_6$, де $R=Mg, Fe^{2+}$. У зовнішніх ділянках ультраосновних масивів ці мінерали під дією пари води, газів і водних розчинів, що утворюються при кристалізації магми, перетворюються на мінерали серпентінової групи, склад яких приблизно відповідає формулі $H_4Mg_3Si_2O_9$. Кремній може частково заміщатися алюмінієм, а магній – алюмінієм і залізом (II) і (III). Під дією коливань температури, поверхневих і ґрунтових вод, атмосфери, інших чинників гірська порода зазнає перетворення, так зване «вивітрювання». Серпентініти вивітрюються в першу чергу через утворення «вилуженого» серпентініту, основний мінерал якого α -кероліт $MgO-SiO_2-H_2O$, потім – нонтронітів $(Mg, Ni, Fe^{2+}, Al, Fe^{3+})_{2+3}[(Si, Al)_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$ і, нарешті, на завершальній стадії – охри (породи, що складається з оксидів і гідрооксидів заліза).

Вивітрювання супроводжується винесенням значної кількості оксидів магнію і кремнію. Тому залишкові продукти вивітрювання збагачені нікелем, хромом, алюмінієм, кобальтом та ін.

Найбільш багаті нікелем ділянки в корі вивітрювання серпентінітів утворюють промислові нікелеві або кобальт - нікелеві родовища. У металургійній літературі руди цих родовищ називаються окисленими нікелевими рудами.

Найбільші запаси окислених нікелевих руд є в Австралії, Новій Каледонії, Індонезії, Домініканській республіці, на Філіппінах, Пуерто-Ріко, Кубі, Колумбії. Промислові родовища окислених нікелевих руд є в Росії (на Уралі і в передгірній частині Алтаю), КНР, Бразилії, Венесуелі. Експлуатуються невеликі родовища в Чехії, Польщі, Греції; відомі родовища в Казахстані, США, Македонії, Албанії.

В Україні промислові родовища зосереджені в двох районах: Середньому Побужж'ї (Кіровоградська область) і Середньому Придніпров'ї (Дніпропетровська область). У Побужж'ї активні запаси нікелю складають близько 60 тис. т з середньою масовою часткою 0,8...1,7 % Ni. Виявлено декілька нових рудних місць з ресурсами близько 52 тис. т нікелю. У Придніпров'ї нікелеві руди залягають на

глибині 30...40 м на території орних земель, їх експлуатація в даний час недоцільна.

Класифікація з генетичних ознак родовищ окислених нікелевих руд, яка запропонована І.І. Гінзбургом і розроблена геологами інституту «Гіпронікель», полегшує формулювання раціональних вимог до відробітку родовищ і сприяє визначенню якнайкращого способу усереднювання руд, дозволяє передбачати зміни у вмісті основних компонентів в руді у процесі відробітку. Така класифікація необхідна не тільки геологам і гірникам, але і металургам.

По цій класифікації всю кору вивітрювання ділять на дві групи: групу залишкової кори і групу інфільтраційних кор. Родовища групи, що пов'язана з залишковою корою вивітрювання, підрозділені на три типи (I...III).

Перший тип родовищ пов'язаний з первинною, стародавньою корою вивітрювання площадкової будови. До цього типу, зокрема, відносяться родовища Побужської групи в Україні. Головною особливістю будови цих рудних покладів є зональність, у вертикальному напрямі зверху-вниз, наступними породами: охра, нонтроніти і нонтронізовані серпентиніти і, нарешті, слабо вилужені серпентиніти.

Горизонт нонтронітів і нонтронізованих серпентинітів - основна частина рудних тіл. На нього доводиться 70...80 % запасів всіх руд даного типу. У охрі понижений вміст нікелю (0,5...0,7 %). Нижня частина охриомарганцована і має підвищений вміст кобальту. Проте в цілому вміст кобальту в рудах невисокий, в діапазоні 0,05...0,06 %, Нонтроніти відрізняються досить постійним середнім вмістом нікелю 1,0...1,2 %. У зоні вилужених серпентинітів зустрічаються нікелеві силікати, які визначають порівняно високу концентрацію нікелю в окремих ділянках. Кобальт в цій зоні практично відсутній.

Другий тип родовищ пов'язаний з перетвореною корою вивітрювання. Характерна особливість родовищ цього типу - інтенсивна обохренність й силіцифікація. Більше половини запасів руд у цьому типі пов'язано з охрою і охристо-крем'янистими утвореннями. Зона нонтронітів відсутня, нонтроніти збереглися як релікти. Нижні зони представлені слабо нонтронізованими серпентинітами, які части-

ною входять в контур рудних тіл. Рудні тіла мають площадкову пласто- і лінзовидну форму у розрізі. Середній вміст нікелю в рудах невисокий (0,65...0,90 %), вміст кобальту - підвищений (0,07...0,10 %).

Третій тип родовищ пов'язаний з відносно молодою перетвореною корою вивітрювання площадкової будови. Родовища цього типу широко поширені в країнах тропічного і субтропічного поясу – Кубі, Індонезії, Філіппінах. Інтенсивний розвиток в цьому поясі процесів латерітизації (латеріти – кінцеві продукти вивітрювання ультраосновних порід в умовах вологого тропічного клімату) привів до освіти на ультраосновних масивах залізистої нікеленосної кори вивітрювання. Родовища цього типу складені двома виразними зонами: вгорі – зоною червоно-бурих і жовтих латерітів, знизу – зоною світлих, зеленувато-сірих вилужених серпентинітів. Нонтроніти зустрічаються у вигляді реліктів. Середній вміст нікелю в латерітах 1,2 %, кобальту 0,09 %, вміст заліза - дуже високий (40...50 %). Серпентиніти значно збагачені нікелем (в середньому до 1,8...2,0 %) і бідні кобальтом.

Родовища інфільтраційної групи сформувалися в особливих геологічних і фізико-хімічних умовах. На денній поверхні вони виявляються тільки на сильно еродованих ділянках кори вивітрювання. Інфільтраційні родовища можна було б розглядати як «коріння» цієї еродованої кори; проте у ряді випадків, навіть при широкому розвитку площадкової кори вивітрювання, вони утворюються не завжди. Будова родовищ цієї групи значно складніше, чим у першої групи, пов'язаної із залишковою корою вивітрювання.

Родовища інфільтраційної групи підрозділені на чотири типи (IV...VII).

Тип IV – інфільтраційний – родовища тріщин, приурочені до регіональних тектонічних зон, через які й проникали нікеленосні розчини в масиви порід. Для цих руд характерна значна частка крем'янистих мінералів: крем'янистої охри з прошаруваннями серпентинітів з нікелевими керолітами – магнезійними силікатами складного складу. Масова частка нікелю в рудній товщі у край нерівномірна: від 0,6...1,0 до 3...4 %. У верхній частині родовищ міститься 0,06...0,10 % кобальту, а в глибоких зонах - всього 0,02...0,03 %.

Тип V – контактний – карстові родовища, переважно поширені на Уралі. Приурочені до дрібних і середніх ультраосновних масивів з великою протяжністю контактів з вміщаючими породами (вапняками, мармурами, сланцями). Вміст нікелю високий, але украй непостійний. Кобальту дуже мало (0,02...0,04 %).

Тип VI – осадковий – інфільтраційні (депресивні) родовища, які розташовуються в депресіях (пониженнях рельєфу, западинах) ультраосновних масивів, заповнених різноманітними осадковими утвореннями. Наприклад, ряд невеликих родовищ Дніпропетровської області. Верхні зони – це звичайно родовища залізняку, нижні, – нікелеві. Хімічний склад нікелевих руд в таких родовищах відрізняється високим вмістом заліза (причому значна частина заліза має форму FeO), високим вмістом оксиду магнію і сірки. Нікель в рудах, в основному, адсорбований лептохлорітами, які мають наступне визначення: $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Тип VII – залишковий – інфільтраційні родовища, до яких відносяться родовища Нової Каледонії. Для них характерна наявність двох зон: охристо-лімонітова верхня і нижня – серпентинізованих перідотитів і дунітів¹ з нікелевими силікатами. Саме ці серпентинізовані руди і є об'єктом здобичі. Промислові рудні тіла відрізняються складною конфігурацією і украй мінливою потужністю. Руди, що здобуваються, містять 2,0...2,5 % Ni і 0,05...0,08 % Co.

Основні світові запаси нікелю зосереджені в родовищах, приурочених до залишкової площадкової кори вивітрювання. Родовища інфільтраційного генезису мають підлегле значення. Проте завдяки вищому вмісту нікелю в рудах інфільтраційних родовищ останні більш охоче вводять в експлуатацію.

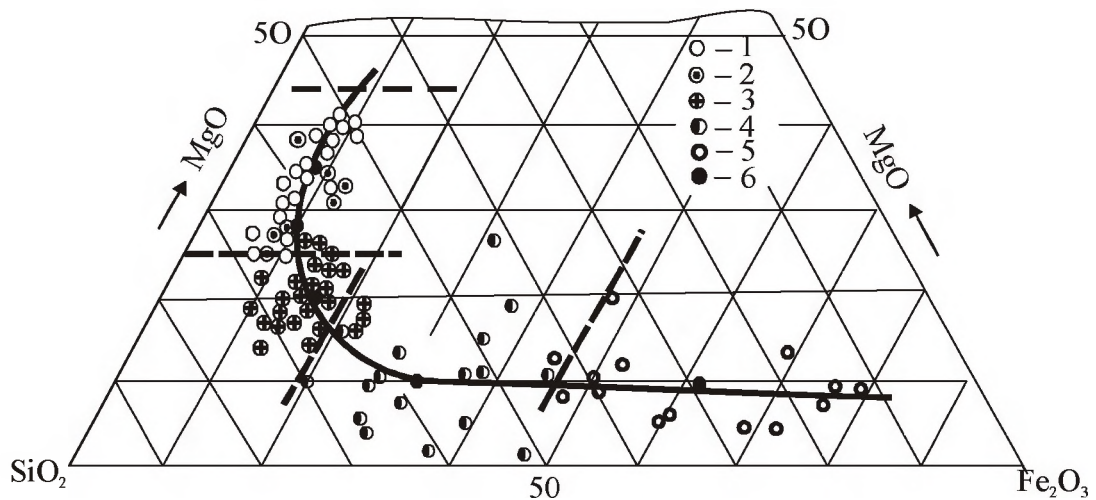
2.3.2. Хімічний і мінеральний склад руд

Вибір технологічного процесу для переробки тієї або іншої руди значною мірою залежить від вмісту в ній головних шлакотворних компонентів. У окислених нікелевих рудах такими компонен-

¹ Дуніти й перідотити – гірські породи, що складаються з олівінів $(\text{Mg}, \text{Fe})_2 \cdot \text{SiO}_4$ і піроксенів $(\text{Mg}, \text{Fe})_2 \cdot \text{Si}_2\text{O}_6$.

тами є оксиди кремнію, заліза і магнію. Сума їх становить 70...80 % і більше.

Л.К. Красильниковим запропонована промислова класифікація окислених нікелевих руд, в основу якої покладено співвідношення між вмістом цих компонентів. На рис. 2.17 представлено співвідношення молярних кількостей кремнезему, оксиду заліза і оксиду магнію в окислених нікелевих рудах, яке було визначено за допомогою аналізу великої кількості проб руд вітчизняних і зарубіжних родовищ.



1 – магнезійного; 2 – глинозем-магнезійного; 3 – залізо - магнезійного; 4 – залізо-кремнистого; 5 – залізистого; 6 – середнє співвідношення у перелічених типах

Рисунок 2.17 – Діаграма співвідношення молярних кількостей оксидів кремнію, заліза й магнію у окислених нікелевих рудах типів

Як видно з діаграми, крапки, що відповідають складам руд, групуються у вигляді смуги, що нагадує по своїх контурах параболу. В межах цієї смуги виділені площі, що представляють наступні промислові типи руд: магнезійний, залізо-магнезійний, залізо-крем'янистий, залізистий. У полі руд магнезійного типу на графіці розміщуються також крапки, що відповідають складам руд глинозем - магнезійного підтипу. Ці руди, будучи практично аналогічні магнезійним рудам по співвідношенню $\text{SiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$, відрізняються підвищеним вмістом глинозему. Руди магнезійного типу в промислових родовищах складають до 20...30 % загальних запасів. Вони складаються з найменш змінених порід рудної товщі - різ-

новидів до того або іншого ступеня вилужених, дезінтегрованих, іноді слабо нонтронізованих серпентинітів. Залізо-магnezійні руди представлені нонтронітовими породами.

Залізо-крем'янисті і залізисті руди представлені найбільш зміненними кінцевими продуктами вивітрювання серпентинітів. Залізо-крем'янисті руди складають від 20 до 50 % врахованих запасів руд в російських родовищах. Вони представлені окремненними, озаліженними, обохренними, без остачі вилуженими серпентинітами.

Залізисті руди широко поширені за кордоном і складають від 20 до 50 % врахованих запасів. Ці руди представлені а основному різною охрою.

Молярні співвідношення $\text{SiO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{MgO}$ у середніх складах типів руд, межі вмісту головних компонентів і їх середній вміст, за даними Н.І. Граню із співавторами, представлені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Молярні співвідношення, межі вмісту і середній вміст головних шлакотворних компонентів в промислових типах окислених нікелевих руд

| Руда | Молярне співвідношення $\text{SiO}_2:$ $\text{Fe}_2\text{O}_3:$ MgO | Межі вмісту головних компонентів % (по масі) | | | Середній вміст головних компонентів % (по масі) | | | Сума головних компонентів в середньому складі % (по масі) |
|---------------------|---|--|-------------------------|--------------|---|-------------------------|--------------|---|
| | | SiO_2 | Fe_2O_3 | MgO | SiO_2 | Fe_2O_3 | MgO | |
| Магnezійна | 57:8:35 | 38...48 | 13...23 | до 20 | 44 | 17 | 18 | 79 |
| Глинозем-магnezійна | 62:10:28 | 38...44 | 14...20 | 11...20 | 41 | 18 | 13 | 72 |
| Залізо-магnezійна | 64:16:20 | 37...45 | 23...30 | 6...11 | 41 | 25 | 8 | 74 |
| Залізо-крем'яниста | 58:32:10 | 25...40 | 30...50 | 2...6 | 32 | 44 | 4 | 80 |
| Залізиста | 29:62:9 | 5...15 | більш 50 | 1,5...3,5 | 12 | 63 | 2,5 | 77,5 |

Як видно з цієї таблиці, зміст оксиду магнезю і кремнезему падає, а оксиду заліза – росте від магnezійного типу до залізистого.

Вміст глинозему у глинозем-магnezійному підтипі складає 11...15 %, в решті типів – 4...8 %.

У значно менших кількостях до складу окислених нікелевих руд входить двовалентне залізо (рідко до 1 %, хоча в рудах родовищ депресивного типу вміст FeO складає в середньому 8...14 %).

Межі масової частки марганцю - від 0,44 % MnO в магнезійних рудах до 0,96 % MnO - в залізистих; хрому - від 0,8...0,9 % Cr₂O₃ у магнезійному типі до 1,8 % у залізистому; титану 0,25...0,35 % TiO₂; лугів 0,05...0,30 % (K₂O+Na₂O); сірки і фосфору 0,03...0,05 %; міді до 0,02 %; цинку, свинцю, стронцію, барію, германію, ванадію – тисячні і десятитисячні частини відсотка.

Деякі родовища відрізняються підвищеним вмістом елементів-домішок. Так, у рудах депресивних родовищ вміст сірки доходить до 0,2...0,5 і навіть до 1 %. У рудах Кимперсайського масиву вміст оксиду хрому іноді досягає 2...3 %. Високим вмістом цинку відрізняються руди кубинських родовищ. При переробці окислених нікелевих руд на товарний феронікель детальне знання геохімії хрому, міді, цинку, свинцю, фосфору і сірки в цих рудах особливо важливо, оскільки перераховані елементи є шкідливими домішками і досить трудно видаляються з феронікелю.

Геологами інституту «Гіпронікель» мінерали окислених нікелевих руд підрозділяються на 14 груп. Нижче вони перераховані в порядку убавання їх вмісту в різних типах руд: нонтроніти, оксиди й гідроксиди заліза, серпентиніти, мінерали вільного кремнезему, глинисті мінерали, хлорити і гідрохлорити, нікелеві силікати, марганцеві мінерали, магнезійні гідросилікати і гідрати магнезію, гідрати алюмінію, реліктові мінерали ультраосновних порід, карбонати, сульфати, сульфіді. Вміст мінералів перших восьми груп в окислених нікелевих рудах складає в сумі 93...98 %. Вміст найважливіших мінералів в окислених нікелевих рудах наведений в таблиці 2.2, з якої видно, що магнезійні і глинозем-магнезійні руди переважно є серпентинітовими, залізо-магнезійні, нонтронітовими, залізо-крем'янисті й залізисті, охристими.

Нонтроніти характеризуються значними коливаннями складу за рахунок зміни співвідношення Fe₂O₃:Al₂O₃ (розрізняють алюмо- і феррі-різниці), а також співвідношення суми полуторних оксидів і кремнезему (1:5 - монтморіллоніт; 1:4,5 - бейделіт, 1:4 - сапоніт). У нонтронітах міститься, %: 46...51 SiO₂; 4,0...6,5 MgO, в середньому 20 % H₂O (в основному, це «міжплощинна» вода); у алюморізновидах - 0,04...4,00 Fe і 16...18 Al₂O₃, у феррі-різницях – 10...16 Fe і 1,7...6,2 Al₂O₃.

Таблиця 2.2 – Вміст найважливіших мінералів у промислових типах нікелевих руд

| Мінерали | Магnezійний | Гліноземисто-магnezійний | Залізо-магnezійний | Залізо-кремністий | Залізистий |
|---|-------------|--------------------------|--------------------|-------------------|------------|
| Нонтоніти: $(\text{Mg}, \text{Ni}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_{2-3} [\text{Si}, \text{Al}_4\text{O}_{10}] (\text{OH}) \cdot n \text{H}_2\text{O}$ | 15 | - | 70 | 5 | 5 |
| Оксиди та гідроксиди заліза: Магнетит Fe_3O_4 Гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Маггеміт $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Гетит FeOOH Гідрогетит $\text{FeOOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ Лімоніт $\text{FeO}(\text{OH})\cdot n \text{H}_2\text{O}$ | 5 | 10 | 10 | 40 | 70 |
| Серпентіни: $\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ | 60 | 50 | 10 | 5 | 5 |
| Мінерали вільного кремнезему Кварц, халцедон SiO_2 , опал $\text{SiO}_2\cdot n \text{H}_2\text{O}$ | 10 | 10 | 5 | 30 | 5 |
| Глинисті мінерали Каолініт $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}] (\text{OH})_8$ Галуазит $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}] (\text{OH})_8\cdot n \text{H}_2\text{O}$ Ферігаллуазит $(\text{Al}, \text{Fe})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}] (\text{OH})_8\cdot n \text{H}_2\text{O}$ | - | 20 | - | 5 | 10 |
| Хлоріти та гідрохлоріти Ортохлоріт $(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe})_{4-6} [(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}] (\text{OH})_8\cdot n \text{H}_2\text{O}$ Лептохлоріт $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_3 [\text{Si}_3\text{AlO}_{10}] (\text{OH})_6\cdot n \text{H}_2\text{O}$ | - | - | - | 5...7 | - |
| Нікелеві силікати: гарнієрит, ревідінськит, непуїт $(\text{Ni}, \text{Mg})_{4-6} [\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_{7-8}\cdot n \text{H}_2\text{O}$ | 3...4 | 5...6 | - | - | - |
| Марганцеві мінерали: Асболан $(\text{Co}, \text{Ni})\text{O}\cdot\text{MnO}_2\cdot n \text{H}_2\text{O}$ Піролюзит MnO_2 Псилометан $m\text{MnO}\cdot\text{MnO}_2\cdot n \text{H}_2\text{O}$ | 1...2 | 1...2 | 3 | 3...5 | 3 |

Негідратовані оксиди заліза в рудах присутні у малих кількостях. Найбільш поширений з них магнетит. Гіпергенний магнетит (утворений при інфільтраційних процесах) часто містить домішки Al_2O_3 , MgO , Cr_2O_3 і нікелю. Серпентіни є майже чистими магnezійними силікатами із структурною формулою, відповідною молярним співвідношенням $3\text{MgO}:2\text{SiO}_2:2\text{H}_2\text{O}$. Невивітрені серпентіни містять ~44 % SiO_2 , 40...43 % MgO , 12...13 % H_2O . Вилужені серпентіни містять 38...40 % MgO .

Мінерали вільного кремнезему розрізняються ступенем крис-

талічності. Кварц – повнокристалічна форма, халцедон – приховано кристалічна, опал – аморфний водний різновид. Кварц характерний для зони охри, халцедон і опал – для вилужених і нонтронізованих серпентинітів. Глинисті мінерали включають різноманітні силікати алюмінію. Найбільш поширені каолін і галуазит. Сюди ж можна віднести і нонтроніти, але зважаючи на їх важливе самостійне значення як рудоутворюючих і нікельвмістних мінералів вони виділені в окрему групу. Галуазит головним чином визначає майже весь вміст Al_2O_3 в рудах. Гідрохлоріти, крім конституційної води, властивої хлорітам, містять значну кількість адсорбційної води.

Нікелеві силікати об'єднують групу близьких по складу і властивостям мінералів. Вони є не чисто нікелеві, а магнезійно-нікелеві гідросилікати з високим вмістом нікелю, що досягає деколи 30...40 %. Тому навіть незначна присутність їх в руді сильно підвищує в ній вміст нікелю. Проте, як видно з табл. 2.2, нікелеві силікати зустрічаються далеко не у всіх рудах. У групі нікелевих силікатів виділяються різновиди, що відрізняються зовнішнім виглядом, будовою і складом: гарнієрит, непуїт, ревдінськит, нікелеві кероліти. Сумарна масова частка NiO і MgO в цих силікатах відносно постійна (40...45 %), але співвідношення може істотно мінятися, так що вміст NiO коливається в межах 10...40 %. Масова частка SiO_2 коливається в межах 30...43 % (нікелеві кероліти відрізняються найбільш високим вмістом кремнезему (близько 50 %)). Вміст Fe_2O_3 і Al_2O_3 в них - менше 2 %. Вода в нікелевих силікатах присутня у вигляді адсорбційної молекулярної і конституційної (у вигляді гідроксилу). Загальна кількість води складає 11...13 %.

Марганцеві мінерали, що містять нікель і кобальт, називаються асболанами. Асболани містять, %: до 75 Mn; 0,8...1,0 Ni; 0,6...8,0 Co; 0,7...22,0 Al_2O_3 ; 0,6...16,0 Fe, а також воду у формі гідроксилу. Крім асболанів в окислених нікелевих рудах зустрічаються пиролозит і псиломелан.

Магнезійні гідросилікати відрізняються від серпентинів іншим співвідношенням $MgO:SiO_2:H_2O$ (2:3:4, або 4:3:3, замість 3:2:2). Серед них розрізняють такі мінеральні різновиди, як сепіоліти, магнезійні кероліти, палигорськіти і ін. Гідрати магнезії представлені бруситом $Mg(OH)_2$, який дуже рідкісний і зустрічається в помітних кі-

лькостях тільки в окремих родовищах. Гідрати алюмінію характерні для зарубіжних латеритових родовищ. Найчастіше зустрічається гіббсит $\text{Al}(\text{OH})_3$. Реліктові мінерали успадковані від первинних ультраосновних порід. Це – амфіболи (складні Ca , Mg , Fe , Al – метасилікати), піроксени, олівін, тальк $\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, хромшпінеліди – складні оксиди заліза, магнію і алюмінію із загальною формулою $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}) \cdot (\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_4$. Кількість цих мінералів вельми невелика. З них тільки хромшпінеліди роблять помітний вплив на технологію переробки окислених нікелевих руд.

У всіх рудах зерна хромшпінелідів в значній мірі метаморфізовані. На поверхні зерен кристалічна структура заміщена колоїдом. Колоїдна форма хромшпінелідів має нижчу температуру плавлення, чим кристалічна, легше розчиняється в розплавлених шлаках, а при їх охолодженні утворює настили в металургійних печах. Співвідношення «розчинного» і «нерозчинного» хрому в рудах зазвичай близько до 2:1.

Карбонати (магнезит MgCO_3 , кальцит и арагонит CaCO_3 , доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, сидерит FeCO_3 , родохрозит MnCO_3 – характерні продукти вивітрювання ультраосновних порід. Особливо широко поширені вони в площадковій корі вивітрювання. Проте в рудних тілах карбонатів мало. Представлені вони в основному кальцитом і доломитом. Більше карбонатів міститься в рудах депресивних родовищ, де вони представлені сидеритом і родохрозитом.

Сульфати в окислених рудах вельми рідкісні і представлені зазвичай гіпсом $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Гіпс – одне з джерел сірки в окислених нікелевих рудах.

2.3.3 Розподіл нікелю і кобальту в окислених рудах

Середня масова частка нікелю в промислових типах окислених нікелевих руд знижується від 1,57 % у глинозем-магнезійному підтипі до 0,87 % у залізистому, а кобальту, навпаки, росте від 0,032 % до 0,104 %. Масова частка заліза підвищується від 12 % у магнезійному типі до 44 % у залізистому. За даними геологічної служби інституту «Гіпронікель» (табл. 2.3) зростання вмісту заліза в рудах супроводжується збільшенням відношення масової частки

заліза до нікелю і заліза до кобальту, а також зменшенням відношення вмісту нікелю і кобальту.

Таблиця 2.3 – Середні масові долі і відношення вмісту заліза, нікелю й кобальту в промислових типах окислених нікелевих руд

| Руди | Масові долі, % | | | Fe/Ni | Ni/Co | Fe/Co |
|---------------------|----------------|------|-------|-------|-------|-------|
| | Fe | Ni | Co | | | |
| Магnezийні | 11,9 | 0,99 | 0,037 | 12 | 27 | 324 |
| Глинозем-магnezийні | 12,6 | 1,57 | 0,032 | 8 | 50 | 400 |
| Залізо-магnezийні | 17,5 | 1,03 | 0,064 | 17 | 16 | 272 |
| Залізо-крем'янисті | 30,8 | 0,94 | 0,072 | 33 | 13 | 429 |
| Залізисті | 44,2 | 0,87 | 0,104 | 51 | 8 | 408 |

Відділення нікелю і кобальту від заліза в пірометалургійних схемах переробки окислених нікелевих руд є складним завданням. У цьому сенсі найбільш сприятливі для переробки руди залізо-магnezійного, глиноземисто-магnezійного і магnezійного типів.

Для окислених руд, зовні схожих на глини, характерні пористість, рихлість, гігроскопічність і, що особливо важливе, непостійність вмісту нікелю майже по всім мінералам, а також дуже тісне проростання одних мінералів іншими, наявність ізоколоїдних сумішей, твердих розчинів і багатошарових структур. Це робить неможливим розтин індивідуальних нікелевих мінералів і застосування будь-яких традиційних методів механічного збагачення без попередньої обробки руд. Одним з шляхів збагачення окислених нікелевих руд є метод попереднього пірометалургійного сульфідкування в трубчастих печах, що обертаються, з подальшою флотацією сульфідів, що утворилися. Цей метод пройшов перевірку у виробничих умовах, дав позитивні результати, але промислового застосування не знайшов.

Отримано позитивні результати також по збагаченню руди з попереднім її випалом у суміші з хлоридами металів і дрібним коксом, але в промисловості цей метод не впроваджено. Невелика частина крупних глиб (не більше 5... 10 % всього об'єму руд), може бути відсіяна без істотних втрат нікелю в тих родовищах, де кобальт

займає підлегле місце (крупні крем'янисті глиби часто збагачені кобальтом). В порядку убування масової частки нікелю мінерали окислених нікелевих руд можна розташувати в наступний ряд: нікелеві силікати (до 30...40 %), хлорити (до 10...20 %), оксиди й гідроксиди заліза (до 1,5 %), нонтроніти (до 1,5 %), серпентіни (до 0,6 %). Високим вмістом нікелю відрізняються його сульфіді (наприклад, міллеріт NiS, що зустрічається у рудах депресивного типу). У невеликій кількості нікель присутній і в інших мінералах окислених нікелевих руд.

Кобальт концентрується головним чином в марганцевих мінералах (абсолютний вміст кобальту досягає 6...7 %). Тільки у рудах родовищ депресивного типу кобальт входить до складу залізистих лептохлоритів. Форми знаходження нікелю і кобальту в мінералах окислених нікелевих руд вельми різні: це і адсорбований гідроксид, і обмінні катіони, і ізоморфна домішка в кристалічній решітці і т. д.

Розподіл нікелю по мінералах промислових типів руд представлено у табл. 2.4, яка свідчить, що головними нікельовмісними мінералами є нонтроніти, гідроксиди заліза, нікелеві силікати та серпентіни.

Таблиця 2.4 – Розподіл нікелю по мінералах промислових типів окислених нікелевих руд (у відносних відсотках)

| Руда | Нонтроніти | Гідроксиди заліза | Хлорити | Нікелеві силікати | Серпентіни | Інші матеріали |
|---------------------|------------|-------------------|---------|-------------------|------------|----------------|
| Магnezійні | 30...40 | - | - | 20 | 30...40 | 5 |
| Глінозем-магnezійні | - | 10 | - | 70 | 20 | - |
| Залізо-магnezійні | 70...80 | 10 | 5...10 | - | - | 5 |
| Залізо-крем'янисті | 10 | 70...80 | 10 | - | - | 5...10 |
| Залізисті | 5...10 | 80 | 5 | - | - | 5...10 |

Розподіл нікелю по фракціях як при сухому, так і при мокрому розсіванні підкоряється єдиній закономірності: вміст нікелю зростає із зменшенням крупності фракцій.

Проте вміст нікелю в найбільш багатому класі - 0,074 мм для всіх типів руд всього в 1,6...1,9 разів вище, ніж в найбільш бідному

класі + 25 мм. Вміст кобальту по фракціях сухого розсівання змінюється майже аналогічно нікелю.

2.3.4 Характеристика руд родовищ Побужської групи

Ці родовища виявлені в 40-50-х роках ХХ століття на території Кіровоградської і Миколаївської областей України. Найбільш великі у Побужській групі родовища: «Деренюха», «Ліповеньки» і «Капітанівка». По генетичній класифікації родовища належать до І типу. До складу руд Побужських родовищ входять: охра і бурі залізняка, нонтроніти нормальні і озалізнені, серпентіни нонтронізовані і карбонатизовані. На родовищах «Капітанівка» і «Ліповеньки» зустрічаються забалансові хромітові руди. Окислені нікелеві руди Побужжя представлені двома промисловими типами: залізо-крем'янистим і залізо-магnezійним. Перший тип в запасах більшості родовищ не перевищує 30 % і лише на родовищі «Капітанівка» складає 55 %. Середній вміст нікелю в сухій руді Побужських родовищ складає 0,92 %. Хімічний склад руди по ділянках найбільш крупних родовищ Побужської групи наведено в табл. 2.5. Там же вказано середній склад руди цих родовищ. При цьому прийнято, що руда буде розріджена 7 % порід, що містять 0,3 % Ni.

Таблиця 2.5 – Гранулометричний склад генеральної проби руд Побужської групи родовищ, %

| Фракція, мм | Партія 2 | Партія 3 |
|-------------|----------|----------|
| +10 | 24,1 | – |
| –10... +5 | 18,7 | 20,6 |
| –5... +3 | 11,3 | 20,6 |
| –3... +1 | 16,2 | 31,2 |
| –1 | 29,7 | 33,6 |
| Сума | 100,0 | 100,0 |

Як видно з табл. 2.5, руда Центральної ділянки Капітанівського родовища помітно відрізняється за складом від руд інших родовищ підвищеним вмістом оксидів заліза та хрому і зниженим - кремнезему. Склади руд родовищ Ліповеньки, Деренюха і ділянки Бурти родовища Капітанівка мало відрізняються один від одного і близькі до середнього складу руди всіх чотирьох ділянок.

У табл. 2.6 наведено гранулометричний склад другої і третьої партій генеральної проби усередненої руди масою близько 3 тис. т, що приготована для технологічних досліджень. Як видно з таблиці, на 65...75 % Побужські руди складаються з матеріалу фракції мінус 10 мм.

2.4 Сульфідні мідно-нікелеві руди і концентрати

2.4.1 Класифікація, хімічний і мінеральний склад руд

Родовища магматичних сульфідних мідно-нікелевих і силікатних нікелевих руд кори вивітрювання генетично і просторово тісно пов'язані з масивами основних і ультраосновних порід. Проте з-за різних умов утворення вони майже не зустрічаються в межах однієї і тієї ж території.

За даними акад. РАН В.І. Смирнова, утворення сульфідних мідно-нікелевих родовищ приурочене до завершуючих етапів тектоно-магматичних циклів - періодів завершення складчастості і перетворення орогенів в платформи, а також до періодів тектоно-магматичної активізації на платформах. Найбільш продуктивними епохами їх формування були середні і верхні протерозой і мезозой.

Магматичні сульфідні мідно-нікелеві родовища, з яких здобувається близько 65 % нікелю, формуються і розміщуються головним чином в межах самих інтрузивів основних і ультраосновних порід і в примикаючих породах з боку лежачого боку інтрузивів. Для магматичних сульфідних мідно-нікелевих родовищ рудоутворення (первинне накопичення і відособлення сульфідів) відбувається в процесі впровадження, диференціації і ліквідації початкового однорідного нікеленосного розплаву на дві рідини: силікатну і сульфідну складові. Сульфідний розплав, завдяки більшій вазі опускається і концентрується в придонних частинах інтрузивів і кристалізується після кристалізації силікатного розплаву. Підняття нікеленосної магми здійснюється по глибинних розломах, глибоко проникаючих в мантію, які і визначають геологічну позицію рудних районів і полів мідно-нікелевих родовищ.

Таблиця 2.6 – Повний хімічний склад руд найбільш крупних родовищ Побужської групи

| Родовища | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | FeO | MgO | CaO | Al ₂ O ₃ | Cr ₂ O ₃ | MnO | K ₂ O + Na ₂ O | TiO ₂ | Ni | Co | S | P | H ₂ O | Втрати при про- жарю- ванні |
|---|------------------|--------------------------------|------|------|------|--------------------------------|--------------------------------|------|--|------------------|------|-------|-------|-------|------------------|---|
| «Ліповеньки»- західна ділян- ка | 36,38 | 30,01 | - | 5,65 | 1,40 | 7,84 | 2,16 | 0,59 | 0,25 | 0,39 | 0,86 | 0,047 | 0,076 | 0,021 | 7,24 | не відо- мо |
| «Капітанівка»- центральна ділянка | 23,3 | 34,5 | 3,03 | 6,59 | 1,44 | 8,89 | 7,16 | 0,60 | 0,04 | 1,46 | 0,94 | 0,048 | Сліди | 0,061 | 4,12 | 7,75 |
| «Капітанівка»- ділянка Бурти | 31,22 | 23,34 | 1,34 | 3,93 | 0,91 | 4,92 | 1,28 | 0,36 | 0,12 | 0,19 | 0,96 | 0,089 | 0,072 | 0,030 | 4,35 | 6,74 |
| «Деренюха»- ділянка центральна | 36,59 | 30,64 | 0,22 | 5,59 | 1,44 | 5,13 | 1,35 | 0,76 | 0,20 | 0,36 | 0,86 | 0,055 | 0,017 | 0,038 | 7,94 | 8,84 |
| Середній склад | 34,34 | 32,42 | 0,89 | 5,3 | 1,36 | 5,41 | 2,24 | 0,64 | 0,18 | 0,48 | 0,88 | 0,050 | 0,04 | 0,035 | 6,60 | 7,52 |

Родовища сульфідних мідно-нікелевих руд пов'язані з лополітоподібними або плитоподібними масивами розшарованих габроїдів, що примикають до зон глибинних розломів на стародавніх щитах і платформах. Форма рудних тіл найбільш крупних родовищ - пластоподібна (Фруд-стобі, Томпсон і ін. в Канаді; Норільськ - 1, Талнахське і Жовтневе в СНД; Камбалда в Австралії і ін.), часто співпадаюча з напрямом розшарування інтрузивних масивів. Багато родовищ (Мончегорське, Каула в СНД; Лінн-лейк в Канаді; Пілансберг в ЮАР; ряд родовищ Австралії) мають жильну, стовпоподібну або складнішу форму рудних тіл, визначувану розривними порушеннями. Хімічний склад сульфідних мідно-нікелевих руд наступний, (масова частка, %): 0,3...5,5 Ni; 0,2...4,5 Cu; 0,01...0,2 Co; 30...40 Fe; 17...28 S; 10...30 SiO₂; 1...10 MgO; 5...8 Al₂O₃.

У сульфідних рудах нікель присутній головним чином у вигляді пентландиту (Fe,Ni)₉S₈, що є ізоморфною сумішшю сульфідів нікелю і заліза змінного співвідношення, і частково у формі твердого розчину у пірротині Fe_{1-x}S. Значно рідше в природі зустрічається чистий нікелевий сульфід - міллеріт NiS. З інших природних сульфідів можна відзначити дуже рідкісні мінерали - полідиміт Ni₄S₃ і природний феронікель FeNi. Основним супутником нікелю в сульфідних рудах є мідь, що міститься головним чином в халькопіриті CuFeS₂, кубаніті CuFe₂S₃ і талнахіті Cu₉Fe₈S₁₆. З урахуванням високого вмісту міді в цих рудах їх і називають мідно-нікелевими. Окрім нікелю і міді, в мідно-нікелевих рудах обов'язково присутні кобальт (до 3 % від вмісту нікелю), а також метали платинової групи (платина, паладій, родій, рутеній, осмій і іридій), золото, срібло, селен і телур. Відношення Ni:Cu=(1,5...2,5):1, але може бути і іншим. Відношення Ni:Co=(20...40):1.

Характерною особливістю мідно-нікелевих родовищ всього світу є витриманий мінеральний склад руд: пірротин, пентландит, халькопірит, магнетит Fe₃O₄; окрім них в рудах зустрічаються пірит FeS₂, кубаніт, полідиміт Ni₃S₄, нікелін NiAs, міллеріт NiS, віоларіт FeNi₂S₄, мінерали групи платини, зрідка хроміт Cr₂O₃, арсеніди нікелю і кобальту, галеніт PbS, сфалерит ZnS, борніт Cu₅FeS₄, халькозин Cu₂S, макінавіт FeS, валлеріт 4(Fe,Cu)S·3(Mg,Al)(OH)₂, графіт, саморідне золото.

Залежно від глибини залягання рудних тіл їх здобувають як відкритим, так і підземним способом. По особливостях структури й текстури, якості і технологічним властивостям розрізняють три головні промислові типи: багаті суцільні, вкраплені в інтрузиві і вкраплені руди у вмещаючих породах. Суцільні сульфідні руди утворюють плито- і линзоподібні тіла, залягають у нижнього контакту інтрузиву. Головними мінералами цих руд є пірротин, халькопірит пентландит, кубаніт, талнахіт. Другорядне значення мають магнетит борніт, халькозин, валлеріт, в незначних кількостях зустрічаються галеніт і сфалерит. Вкраплене зруденіння в інтрузії приурочене до габро-долеритів. Вміст рудоутворюючих мінералів в них коливається від 2...3 до 15...30 %, основними з них є: пірротин, халькопірит і пентландит; другорядне значення мають кубаніт, талнахіт, пірит, магнетит. Прожилково-вкраплені руди в породах екзоконтакту інтрузії відрізняються підвищеним вмістом міді при відносно невеликому вмісті нікелю. Головними рудними мінералами є халькопірит, пірротин, пентландит; другорядне значення мають: пірит, борніт і магнетит.

2.4.2 Особливості руд Норільського рудного району

По мінеральному складу норільські руди відрізняються від схожих руд інших родовищ світу незвичайно великою кількістю мінеральних видів. Особливість цих руд полягає в різноманітні мінеральних форм і тонкому взаємному проростанні сульфідів. Найбільш тісний зв'язок спостерігається між пентландитом і піротином, які частково створюють твердий розчин – нікелевмісний пірротин, в основному, немагнітний. Співвідношення між кількістю мінералів міді, нікелю і пірротину коливається в широких межах при загальній тенденції цінних компонентів до убавання з відпрацюванням родовища. За перевагою в рудах тих або інших мінералів виділені наступні типи руд: піротинові, кубанітові, халькопіритові і талнахітові. Середній вміст нікелю в цих типах руд декілька збільшується в ряду від 3,81...4,64 % у піротинових рудах до 5,08...5,09 % у талнахітових. Вміст міді значно зростає в ряду від піротинових руд (3,14...4,94 %) до кубанітових (8,69...15,75 %), халькопіритових (24,98 %) і талнахітових (25,05 %). Відношення Ni:Cu міняється від

0,9...1,2 у пірроотинових рудах до 0,2 у талнахітових (О.С. Додін і ін.). З благородних металів найбільше значення в рудах мають паладій і платина. Вміст паладію змінюється від десятих частин до десятків, іноді сотень грамів на тону, платини – від десятих частин до іноді десятків грамів на тону. Максимальний вміст платини (десятки грамів на тону) і паладію (сотні грамів на тону) встановлено у пентландит-халькопіритових рудах родовища Норильськ-1 при відношенні Pt:Pd = 0,4. Суцільні сульфідні руди схильні до самозагоряння. Процес їх окислення йде безперервно і супроводжується виділенням тепла, окислювальна активність руди зростає в 1,4...1,6 рази при підвищенні температури на кожні 10 °С. Об'ємна вага суцільних руд рівна 4,4 т/м³. Насипна вага товарної руди складає: 2,9...3,0 т/м³. Породи і руди цього родовища, за даними А.Н. Ліхачева, мають фізико-механічні властивості, наведені в табл. 2.7.

Таблиця 2.7 – Фізико-механічні властивості руд і порід Норильського рудного району

| Найменування руд і порід | Об'ємна вага, т/м ³ | Коефіцієнт міцності | Межа міцності при одноосному стисненні, МН/м ² | Межа міцності при розтягуванні, МН/м ² | Модуль пружності, кг/см ² | Коефіцієнт Пуассону |
|--------------------------------|--------------------------------|---------------------|---|---|--------------------------------------|---------------------|
| 1. Скарн | 2,6...3,1 | 10 | 84...124 | 6,0 | – | – |
| 2. Мармур доломітовий | 2,5...2,8 | 8 | 49...160 | 8,0 | – | – |
| 3. Вапняк | 2,73 | 7 | 45...94 | 5,0 | 7,1 | 0,23 |
| 4. Габродолерит такситовий | 2,9...3,0 | 10...14 | 95...160 | 9,0 | 8,7 | 0,30 |
| 5. Габродолерит пікритовий | 2,8...3,0 | 10 | 92...175 | 8,0 | 8,3 | 0,25 |
| 6. Габродолерит контактний | 2,8 | 8...16 | 91...152 | 8,0 | 7,8 | 0,30 |
| 7. Халькопірит-піротинова руда | 4,2...4,6 | 7...8 | 66...115 | 4,0 | 2,7...7,6 | 0,25 |
| 8. Піротинова руда | 4,0...4,6 | 7...10 | 68...120 | 4,5 | 8,5 | 0,27 |

2.4.3. Концентрати

Мідно-нікелеві руди, як видно з вищевикладеного, є комплексними і містять нікель, мідь, кобальт, благородні метали (золото, срібло і елементи платинової групи) селен, телур, сірку. Бідні руди (масова частка нікелю до 1,5 %) - це, в основному, вкраплені руди, піддаються збагаченню. Багаті руди (більш 1,5 % Ni) можуть йти у плавку без збагачення. Основним способом збагачення сульфідних мідно-нікелевих руд є флотація. Іноді збагаченню методом флотації передує магнітна сепарація, направлена на виділення піротину в самостійний концентрат. Можливість проведення магнітної сепарації обумовлена відносно високою магнітною сприйнятливістю піротину. Отримання піротинового концентрату, що містить до 1,5 % нікелю, не завжди виправдано, оскільки виникає необхідність в організації його спеціальної переробки з метою витягання нікелю, сірі і платиноїдів.

Збагачення флотації може бути колективним або селективним. При колективній флотації ставиться завдання відокремити порожню породу і отримати збагачений продукт – мідно-нікелевий концентрат. При низькому вмісті в руді кольорових металів і високому вмісті порожньої породи колективна флотація переважає селективну, оскільки дозволяє понизити витрати на подрібнення і скоротити безповоротні втрати цінних компонентів.

Також можлива сумісна переробка декількох сортів руд, без попереднього їх сортування. Селективна флотація дозволяє не тільки звільнитися від порожньої породи, але і виділити велику частину нікелю і міді в самостійні концентрати. Збагачення жильних руд можна вести за технологією селективної флотації з послідовним виділенням мідного, нікелевого і піротинового концентратів. Застосування селективної флотації засновано на помітній різниці у флотуємості мідних і нікелевих мінералів, а також відносно невеликій кількості породоутворюючих складових.

Повного розділення міді і нікелю при селективній флотації провести не вдається, і другий продукт селекції істотно є мідно-нікелевим концентратом, що відрізняється від руди значно вищим відношенням Ni:Cu. На практиці такий концентрат зазвичай називають

вають просто нікелевим.

Однією з проблем при збагаченні мідно-нікелевих руд Норільського району є очищення селективних, мідного і нікелевого, концентратів від піротину. З одного боку необхідне підвищення вмісту в концентратах основних компонентів, з іншого - витягання цінностей, що містяться в піротині. В порівнянні з зарубіжними, руди родовищ Норільську є важко збагачуваними.

Процеси мінералізації в них пройшли неповно, що підтверджується гексагональною кристалізацією піротину і наявністю в ньому значних кількостей асоційованого нікелю і благородних металів. На відміну від цих руд крупна кристалізація мінералів і наявність магнітних форм піротину у рудах зарубіжних родовищ легко дозволяють отримувати якісні мідний і нікелевий концентрати і виділяти малонікелевий моноклінний піротин магнітною сепарацією.

Таким чином, при збагаченні сульфідних мідно-нікелевих руд залежно від прийнятої схеми збагачення можуть виходити колективні мідно-нікелеві, мідні, нікелеві та піротинові концентрати, склад яких за даними А. В. Ванюкова і Н.І. Уткіна, наведено в табл. 2.8.

Таблиця 2.8 – Склад концентратів збагачення сульфідних мідно-нікелевих руд

| Концентрат | Ni | Cu | Fe | S | SiO ₂ |
|-------------|-------------|-------------|---------|---------|------------------|
| Колективний | 3,6...6,5 | 3,0...6,0 | 38...40 | 28...30 | 12...14 |
| Мідний | 1,5...1,6 | 25...30 | 40...45 | 32...34 | 2...4 |
| Нікелевий | 6...11 | 4...6 | 37...40 | 25...29 | 14...20 |
| Піротиновий | 0,10...1,55 | 0,05...0,17 | 55...60 | 36...37 | 1...3 |

З табл. 2.8 витікає, що співвідношення нікелю і міді в мідно-нікелевих і нікелевих концентратах змінюється приблизно від 2:1 до 1:2. Такі концентрати можна переробляти за однією і тією ж технологією.

Мідні концентрати з високим співвідношенням міді і нікелю, рівним приблизно 20:1, переробляють на мідеплавильних заводах. Кобальт в процесі збагачення перерозподіляється по концентратах.

Шкідливими домішками в сульфідних мідно-нікелевих рудах є цинк, свинець і миш'як; їх граничний зміст встановлюється технічними умовами.

2.4.4 Комплексний характер мідно-нікелевої сировини

Як випливає з розділів 2.3.1-2.3.3, сульфідні мідно-нікелеві руди є поліметалічною сировиною дуже складного хімічного складу. Разом з основними металами (міддю і нікелем) вони можуть містити платинові метали, золото, срібло, цинк, свинець, кобальт, молібден, реній, германій, селен, телур і ряд інших цінних елементів.

До цінних складових слід віднести і залізо, вміст якого в мідно-нікелевих рудах іноді досягає 40...50 % і більш. Ціннісна структура деяких типів мідних і нікелевих руд наведена в табл. 2.9 (А.В. Ванюков і Н.І. Уткін).

Таблиця 2.9 – Порівняльна ціннісна структура мідних і нікелевих руд (без урахування наявності рідкісних металів)

| Тип руди | Cu | Zn | Pb | Ni | Co | Fe | S | Благородні метали |
|--------------------------|------|------|------|------|------|-------|------|-------------------|
| Мідна (піритова) | 2,58 | 1,09 | – | – | – | 40,0 | 46,0 | – |
| | 17,3 | 5,20 | | | | 20,4 | 42,1 | 15,0 |
| Мідно-цинкова | 2,50 | 2,50 | 0,5 | – | – | 37,0 | 40,0 | – |
| | 15,4 | 11,0 | 2,5 | | | 17,3 | 33,8 | 20,0 |
| Поліметалева | 0,5 | 13,0 | 9,0 | – | – | 8,50 | 18,0 | – |
| | 1,9 | 34,6 | 27,0 | | | 2,40 | 9,1 | 25,0 |
| Мідно-нікелева сульфідна | 2,50 | – | – | 1,50 | 0,05 | 27,0 | 25,0 | – |
| | 14,7 | | | 32,6 | 0,60 | 12,0 | 20,1 | 20,0 |
| Нікелева окислена | 0,01 | – | – | 1,20 | 0,10 | 35,00 | – | – |
| | 0,14 | | | 60,2 | 2,81 | 36,85 | | |

Примітки: 1. У чисельнику – масові долі компонентів в руді, %, в знаменнику – відносна вартість компоненту, %. 2. Відносна вартість металів прийнята з урахуванням цін преїскуранту № 02-01 для марок з цифровим індексом «1», вартість заліза й сірки прийнята умовно.

При сьогоdnішньому рівні металургійної техніки з поліметалевих руд успішно витягують 10...20 цінних компонентів. Багато сучасних мідних і нікелевих підприємств випускають 20 і більш товарних продуктів у вигляді металів, солей, сірковмісних продуктів (сірчаної кислоти, мінеральних добрив, елементарної сірки) і інших побічних видів продукції. Проте витягування багатьох природних супутників міді і нікелю в даний час недостатньо високе.

2.5. Одержання нікелю з окислених руд

2.5.1. Сучасний стан переробки окислених нікелевих руд

Промислове виробництво нікелю почалося у кінці ХІХ віку практично водночас з окислених руд Нової Каледонії та сульфідних руд Канади. Специфічні особливості руд обумовили різницю у технологічних схемах їх переробки й фактично зробили ці два виробництва майже самостійними підгалуззями кольорової металургії. За відсутності раціональних методів збагачення окислені нікелеві руди безпосередньо потрапляють на металургійну переробку після попередньої підготовки згідно з вимогами металургійної операції.

У окислених нікелевих рудах зосереджено близько 80 % світових запасів нікелю, але з них виробляють близько 45 % товарної нікелевої продукції.

Переробка окислених нікелевих руд можлива різними способами. У практиці склалися 3 напрями: виробництво феронікелю, виробництво нікелю і кобальту з отриманням штейну, гідрометалургійний шлях.

При виробництві товарного феронікелю з початкової руди вистягується 85...90 % Ni і Co та до 50 % Fe. У сталеварінні і в інших процесах корисно використовуються тільки нікель і залізо. Кобальт як хімічний елемент, з цінними легуючими властивостями, не використовується і у вартісному виразі в кращому разі розглядається як замітник нікелю, гіршому – заліза. Обґрунтуванням такої схеми може бути те, що нікелеві комбінати, які переробляють сульфідну сировину, на даний час видають чистий електролітний нікель, що задовольняє будь-яких споживачів, та переробляють більш багаті руди з підвищеним вмістом кобальту.

Феронікель має своїх споживачів, головним чином в чорній металургії, і дозволяє додатково використовувати значну частину заліза руди. Переважну кількість нікелевої продукції, виробленої з окислених нікелевих руд, представлено феронікелем, який широко використовується для виробництва жароміцних і корозійностійких сталей. Феронікель отримують приблизно на 30 підприємствах світу. Обсяг виробництва нікелю у феронікелі – близько 300 тис т. За

даними Macquarie Bank Research, основні виробники феронікелю - ВНР/Billiton (Англія-Австралія), французська Eramet, японська Ramco, канадська компанія Falconbridge, та інші (табл. 2.10).

Основний український виробник феронікелю - Побужський феронікелевий комбінат (ПФК) має потужність біля 100 тис. т феронікелю на рік. Нікелеву продукцію в Україні, крім цього комбінату, у незначних об'ємах виробляють Артемовський завод з обробки кольорових металів й донецький «Укрсплав» (обидва входять у групу «Укрпідшипник»), які мають достатньо великі потужності з виробництва 30...40 тис. т вторинного нікелю

Таблиця 2.10 – Виробництво феронікелю провідними світовими виробниками у 2006 році (тис. тонн вмісту нікелю)

| Компанія | Підприємство | Країна | Виробництво |
|--------------------------|--------------|--------------------------|-------------|
| BHP Billiton | Cerro Matoso | Колумбія | 50,0 |
| Eramet/SLN | Doniambo | Нова Каледонія | 54,0 |
| Pacific Metals (Ramco) | Nachinohe | Японія | 41,5 |
| Falconbridge | Bonaco | Домініканська республіка | 33,0 |
| Sumitomo Metal Mining | Nyuga | Японія | 20,5 |
| Larco | Laryma | Греція | 19,0 |
| Anglo American | Caracas | Венесуела | 19,0 |
| 5 офшорних компаній | ТОВ «ПФК» | Україна | 15,0 |
| PT Aneka Tambang (Antam) | Pomala | Індонезія | 14,0 |
| Nippon Yakhm | Oheyama | Японія | 12,5 |
| Anglo American | Codemin | Бразилія | 10,5 |
| Ferimak | Kavadarci | Македонія | 10,0 |

При необхідності витягання з рудної сировини як нікелю, так і кобальту у вигляді самостійних продуктів застосовують або пірометалургійний метод з сульфидуванням металів і концентрацією їх у штейні, або гідрометалургійні способи.

У 30-х рр. ХХ століття, коли йшло проектування і будівництво уральських нікелевих підприємств - комбінатів «Южуралнікель» (ЮУНК), «Уфалейнікель» (УНК) й Режського нікелевого заводу (РНЗ), було поставлене завдання отримання з окислених нікелевих

руд металевого нікелю. Це завдання вирішувалося шляхом застосування технологічної схеми з плавкою на штейн і повному перекладі заліза в шлак при конвертуванні. При цьому попутно витягувалася частина кобальту, хоча вміст його в руді дуже низький (2...4 % від вмісту нікелю).

Технологічна схема з шахтною плавкою на штейн не тільки екологічно шкідлива і створює важкі умови праці в пірометалургійних цехах з-за загазованості, але і дає низьке витягування нікелю і, особливо, кобальту, та має і інші недоліки.

Виробництво штейну налагоджено на заводах Куби, Ботсвани, Нової Каледонії, Австралії

Гідрометалургійні схеми використовують на Кубі, в Індонезії, Філіппінах, Австралії, Бразилії. У гідрометалургійних схемах застосовують аміачно - карбонатне або сірчаноокисле вилуговування, зазвичай з попереднім відновним випалом. Товарною продукцією є електролітний нікель і кобальт, металеві порошки, оксид нікелю, сульфідні концентрати.

2.5.2. Способи отримання феронікелю

Переробка окислених руд плавленням на феронікель найбільш поширена у світі, а серед способів, які використовуються для цього, переважаюче значення має електроплавлення з попереднім прожаренням руди в трубчастій печі, що обертається (спосіб «ЕЛ-КЕМ»). Він не вимагає попереднього кускування руди, придатний для руд з різним вмістом тугоплавких шлакотворних компонентів, видає зручний для рафінування чорновий феронікель. Плавка характеризується високим витягуванням нікелю і кобальту і отриманням шлаків, що майже не містять цих металів, що дозволяє використовувати шлаки як щебінь і пісок, тобто здійснювати безвідходну технологію. В той же час, цей процес не відрізняється високою продуктивністю, споживає багато електроенергії, малопридатний для залізистих бідних нікелевих руд, бо видає з них бідний феронікель.

Хімічний склад товарного феронікелю, отримуваний на більшості заводів світу, відповідає міжнародному стандарту ІСО 6501.

У цьому стандарті є п'ять основних груп, визначуваних вмістом домішок (табл. 2.11).

Таблиця 2.11 – Масова частка (%) домішок у феронікелю за стандартом ISO 6501

| Марки феронікелю | C | | Si | P | S | Cu | Cr |
|---|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | більше | до | менше | менше | менше | менше | менше |
| LC (низьковуглецевий) | – | 0,030 | 0,20 | 0,030 | 0,030 | 0,20 | 0,10 |
| LCLP низьковуглецевий і низькофосфористий | – | 0,030 | 0,20 | 0,020 | 0,030 | 0,20 | 0,10 |
| MC (середньовуглецевий) | 0,030 | 1,0 | 1,0 | 0,030 | 0,10 | 0,20 | 0,50 |
| MCLP (середньовуглецевий і низькофосфористий) | 0,030 | 1,0 | 1,0 | 0,020 | 0,10 | 0,20 | 0,50 |
| HC (високовуглецевий) | 1,0 | 2,5 | 4,0 | 0,030 | 0,40 | 0,20 | 2,0 |

У кожній групі феронікелю у свою чергу є п'ять марок: 20, 30, 40, 50 і 70, що регламентуються концентрацією нікелю. Наприклад, марка 20 передбачає коливання концентрації нікелю від 15 до 25 %, в решті марок масова частка нікелю повинна змінюватися в межах %: марка 30 – 25...35; марка 40 – 35...45; марка 50 – 45...60 і марка 70 – 60...80. Усі марки мають відношення Ni:Co від 20:1 до 40:1.

Вміст нікелю зазвичай варіюється від 20 % для матеріалу індонезійського виробництва (Antam), 28 % - в матеріалі виробництва французької Eramet, до 38,5 % у феронікелю виробництва канадської Falconbridge..

2.5.2.1 Спосіб «ЕЛКЕМ»

Цей спосіб розроблено компанією ЕЛКЕМ і впроваджено вперше на одному з крупніших заводів світу Доніамбо (Нова Каледонія) у 1958 році. Принципова технологічна схема переробки окислених нікелевих руд на феронікель за способом «ЕЛКЕМ» представлена на рис. 2.18.

Руда після дроблення і усереднювання подається в трубчастій печі, що обертаються, разом з відновником. Крім того, відновник на деяких заводах подається також під шар шихти через спеціальні живильники, розташовані по довжині печі. Передбачалося, що при такому способі випалу здійснюватиметься відновлення оксидів нікелю і кобальту і 40...65 % оксидів заліза.

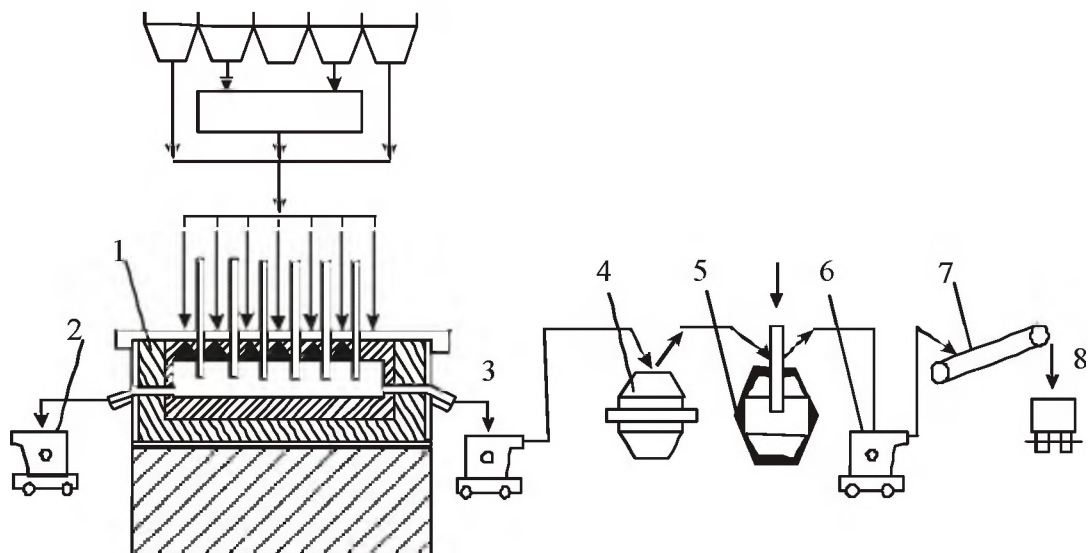


Рисунок 2.18 – Принципова технологічна схема виробництва феронікелю за способом «ЕЛКЕМ»

Проте практично в трубчастій печі, що обертається, відбувається лише відновлення вищих оксидів заліза до нижчих і, в дуже незначному ступені, до металевих нікелю, кобальту і заліза. Гарячий недогарок потім плавиться в руднотермічних печах (РТП) у суміші з відновником і, з потреби, з флюсами. Чорновий феронікель, що отримується, забруднений домішками кремнію, вуглецю, хрому, сірки і фосфору і потребує рафінування. Ці операції проводяться різними методами і в різних агрегатах. Переробка окислених нікелевих руд за способом ЕЛКЕМ в подальшому була освоєна на заводах багатьох країн (Греція, Японія, Бразилія, Колумбія, Індонезія та ін.).

За аналогічною технологією працює і український ПФК (рис.2.19). Істотною відмінністю між переробкою сировини на ПФК і способом ЕЛКЕМ є якість рудної сировини. Так, в руді, що переробляється на ПФК, міститься < 1 % Ni, а відношення Ni:Co знаходиться на рівні (16...18):1. Заводи, що працюють за технологією ЕЛКЕМ, переробляють більш багату сировину із вмістом нікелю 1,2...2,8 % при відношенні Ni:Co=(20...40):1 і більш. Крім того,

відмінністю є руднотермічні печі: на ПФК використовуються прямокутні печі з вуглецьграфітовою футеровкою замість круглих печей з керамічною вогнетривкою футеровкою. Відповідно, в чорновому феронікелю ПФК міститься 4...6 % Ni замість 14...20 %.



1 – РТП; 2 – ківш зі шлаком; 3 – ківш з феронікелем; 4 – «кислий» конвертер; 5 – «основний» конвертер; 6 – ківш з рафінованим сплавом; 7 – розливка у злитки на конвеєрній машині; 8 – товарна продукція

Рисунок 2.19 – Спрощена апаратурно-технологічна схема процесу ЕЛКЕМ на ПФК

Середня температура відновного випалу на підприємствах, що працюють за технологією ЕЛКЕМ, коливається від 800 до 1000 °С, витрата палива 50...70 кг/т недогарку.

Плавку на феронікель здійснюють в електрочах ЕЛКЕМ різної потужності: від 11 до 51 кВА. Вони обладнані підвісними склепіннями і мають центральне навантаження. Витрата електроенергії, залежно від якості руди, умов попередньої підготовки і, особливо, випалу в трубчастих печах, що обертаються, змінюється від 480 (Ларімна, Греція) до 650...750 кВт-год/т (Хіюга, Японія), а витрата електродної маси - від 1 до 3 кг/т сухої руди.

Дані по витягуванню металів в літературі наводяться рідко. Відомо, що на заводі Пратополіс, що експлуатує електрочах невеликої потужності (4,8...11,0 МВА), витягування нікелю при випалі складає 98 %, при електроплавленні – 92 % і при рафінуванні – 95 %. Крізне витягування нікелю з руди (1,66 % Ni) до товарного фе-

ронікелю (25 % Ni), відповідає 85,6 %. Для порівняння слід зазначити, що кризне витягування нікелю на ПФК з руди з масовою часткою 0,76...0,79 Ni % до товарного феронікелю з 7,5...9,0 % Ni коливається від 86,8 до 88,5 %.

2.5.2.2 Спосіб «Фолконбрідж»

Досконаліший процес, який розроблено канадською компанією «Фолконбрідж», упроваджено на заводі Бонао. У його основі лежить глибоке відновлення оксидів кольорових металів. Перед випаленням руду ретельно усереднюють і брикетують. Сирі брикети обпалюють у відновній атмосфері в прямокутній шахтній печі. Відновний газовий агент, що отримується в результаті повітряної конверсії нафтових дистилатів, проходить через шар брикетів знизу назустріч їх руху. Витрата палива на відновлення становить 62 кг/т окатишів.

Відновлений гарячий матеріал, що має температуру 800...850 °С, плавлять в електropечax Хетч потужністю 55,5 МВА. Завдяки плавці заздалегідь відновленого матеріалу питома витрата електроенергії на цьому заводі знижена до 440 кВт·годин/т, а чорновий феронікель відрізняється високим вмістом нікелю (32...40 %) і у меншій мірі забруднений домішками. У нім міститься, %: 0,26 Si; 0,15 S; 0,02 C і 0,01...0,03 P.

2.5.2.3 Крична плавка

На заводах Оеяма (Японія), Шкляри (Польща), Сант-Егидієн (Германія) головною металургійною операцією є крична плавка. Суть цього процесу полягає в нагріві і прожаренні в трубчастій печі, що обертається, шихти, яка складається з руди, відновника і флюсу, і доведенні її до тістоподібної консистенції, коли оксиди нікелю, кобальту і заліза, відновлюючись, формуються в напіврідкі металеві включення – крицю. Отриманий матеріал вивантажують з печі, охолоджують, дроблять, після чого з нього магнітною сепарацією витягують феронікелеві частинки. Магнітний концентрат переплавляють з метою відділення шлакових включень і піддають рафінуванню, головним чином, від сірки і фосфору.

Процес характеризується низьким витягуванням нікелю і наявністю в криці великої кількості шлаку, в той же час він не вимагає великої витрати електроенергії. Внаслідок цього даний процес застосовується тільки на старих заводах.

Кричний процес можна вважати застарілим і таким, що не має перспектив вживання, оскільки він споживає багато палива, має малу продуктивність, непридатний для руд з малим вмістом діоксиду кремнію, важкий в експлуатації.

2.5.2.4 Спосіб «Ріддл»

Оригінальна технологія виробництва феронікеля застосовується на заводі Ріддл (США). Її особливістю є проведення плавки руди і відновлення оксидів в окремих пічних агрегатах. Руду після дроблення, усереднювання і випалення в трубчастій печі, що обертається, в суміші з деревною тирсою плавлять в електропечах потужністю 14 МВА. Рудний розплав потім обробляють в реакційних ковшах феросиліцієм, роздробленим до крупності - 16 мм шляхом 5-ти кратного переливу маси з одного ковша в інший. Для цієї мети є спеціальний пристрій кантування. Раніше феросиліцій виплавляли на заводі в окремій електропечі. З 1990 р. з метою здешевлення виробництва почали використовувати феросиліцій від сторонніх постачальників.

Достоїнством способу «Ріддл» є те, що чорновий феронікель відрізняється низьким вмістом домішок (сліди Si; до 0,01 % С; 0,007 % S і 0,2 % P і Cr, кожного) та високою концентрацією нікелю (47 %). Застосування даної технології в більшому масштабі обмежується великою витратою електроенергії і вартістю феросиліцію.

2.5.2.5 Шахтна плавка

Шахтна плавка на феронікель в енергетичному відношенні найбільш економічна, має високу продуктивність, придатна для руд будь-якого складу, у тому числі для залізистих руд, шахтною плавкою можна отримувати багатий феронікель з бідних руд, проте обов'язково потрібне попереднє кускування. Головною перешко-

дою для збереження шахтної плавки і переведення шахтних печей на виплавку феронікелю є висока вартість коксу.

Плавка окисленої нікелевої руди в доменній печі можлива, але нераціональна: вона відповідає плавці бідного залізняку, що містить в 2...3 рази менше заліза, але що витрачає стільки ж коксу. Вартість нікелю, що витягується в так званий природнолегований чавун, не окупає збільшену питому витрату коксу. Доменна плавка передбачає повне відновлення оксидів заліза і здобуття беззалізного шлаку (до 1...2 % FeO), в результаті чавун виходить з низьким вмістом нікелю..

Процес доменної плавки може бути виправданий у варіанті спільної плавки нікелевою і хромітової руди. Досліди, проведені в Чехії, показали можливість здобуття хромистого чавуну з вмістом до 20 % Cr, 12 % Ni, 4% C, 2 % S. При конвертації такого чавуну з присадками нікелю можна отримати корозійностійку сталь високої якості. Деякі сорти такої сталі можуть використовувати кобальт, що міститься в руді.

2.5.2.6 Методи підготовки руд до плавки на феронікель

Усі розглянуті процеси визначаються якістю початкової сировини і вживаних технологій і відрізняються один від одного лише окремими деталями і устаткуванням. На деяких заводах проводиться збагачення початкової сировини за рахунок вибирання крупнокускових фракцій, збіднених нікелем. Так, на заводі Доніамбо після сушки і грохочення верхній продукт крупністю +50 мм поступає у відвал.

На заводі Пратополіс (Бразилія) у результаті розбирання крупнокускової, так званої «кислої», руди крупністю +70 мм виділяють збіднені нікелем шматки. У відвал виводять також клас +5 мм після віброгрохочення і нижній продукт класифікації після гідроциклону. За рахунок цього вихід «кислої» рудної маси скорочується до 27 %, але при цьому в ній концентрується 50 % нікелю. На металургійну переробку поступає рудна суміш, що містить в середньому 1,62 % Ni, тоді як в початковому «кисломому» різновиді руди міститься 0,8...1,1 % і в «нормальному» різновиді 1,0...1,5 %.

Виділення крупних рудних складових проводиться також на заводах Бонао і Ріддл.

На заводах Доніамбо, Серра-Матосо (Колумбія), Бонао, Ріддл, Оеяма, Хатінохе і Саганосекі (Японія) перед прожаренням руди в трубчастих печах, що обертаються, або перед іншими операціями проводиться підсушення сировини в сушильному барабані, що обігривається. Вміст вологи в результаті сушки знижується зазвичай з 24...30 % до 10...22 %. На заводі Ріддл в руді після сушки залишається 3...4 % вологи.

На заводі Ларімна використовується спосіб сушки руди, розроблений компанією «Полізіус». Дробильне устаткування і грохоти обігриваються гарячими пічними газами, що відходять, і одночасно з основними операціями (дроблення, грохочення) здійснюється сушка руди.

На заводах Хатінохе, Кодемін (Бразилія) і ФЕНІ (Сербія) руду перед випалом в трубчастих печах, що обертаються, піддають окатуванню, а на заводі ФЕНІ окатиші, крім того, піддають випалу на агломераційній машині для зміцнення.

На заводі Хатінохе протягом декількох років застосовується утилізація тепла відвальних шлаків. Суть його зводиться до вдуння повітря високого тиску у шлак. Отриманий розжарений гранулят рухається в сушильному барабані назустріч потоку холодного повітря. Повітря таким шляхом нагрівається до 500...750 °С. Його використовують для сушки, що забезпечує економію мазуту.

2.5.2.7 Різновиди рафінування чорного феронікелю

Способи рафінування визначаються вмістом домішок в чорному феронікелю. На більшості заводів застосовується 2-ох ступеневий процес. На початку ведеться обробка позапічними методами в ковшах різними реагентами з метою десульфуратії, а потім в конвертері типу ЛД з верхнім кисневим дуттям окисляють і видаляють з металу кремній, хром, вуглець і фосфор. Як десульфуратор зазвичай використовують кальциновану соду (при температурі феронікеля до 1450 °С), карбід кальцію, обпалене вапно (при вищих температурах). Вказані способи рафінування використовуються на за-

водах Пратополіс, Хіюга, Саганосекі.

На заводі Доніамбо проводиться практично 2-х ступінчасте рафінування: двічі в ковшах кальцинованою содою з підігрівом перед 2-ою обробкою шляхом продування киснем безпосередньо в ковші і лише потім у вертикальному кисневому конвертері з бічним дуттям. 3 - за низького вмісту домішок в чорновому феронікелю (сліди Si, P; 0,015 % C; 0,25 % S; 0,20 % Cr) на заводі Ларімна рафінування зводиться тільки до продування в кисневому конвертері і видалення сірки і хрому із залізистими шлаками. Частина феронікелю піддають глибокому продуванню з неодноразовим набором свіжих порцій чорнового феронікелю з метою окислення і перекладу в шлак більш 90 % Fe і отримання сплаву, що містить до 90 % Ni. Аноди, які відливають з такого феронікелю, електролізом переробляють у катодний нікель.

У інших випадках рафінування ведеться тільки в електропечах шляхом наведення вапнякових або вапняно-залізистих шлаків для десульфурації і дефосфорації. При необхідності окислення невеликих кількостей кремнію, вуглецю і хрому електропечі обладнують верхніми кисневими фурмами для продування (Кодемін).

Цікавий спосіб рафінування, розроблений шведською компанією ASEA для чорної металургії, використовується на заводах Бонао і Серра-Матосо. Рафінування здійснюють у вакуумних ковшах із склепіннями, що знімаються: один ковш - з електродами для підігріву металу, інший - для створення вакууму. При підігріві феронікелю і завантаженню обпаленою і гашеного вапна з польовим шпатом і донному перемішуванні азотом наводять вапняні шлаки і здійснюють десульфурацію, а при накладенні вакууму з присадкою вапна і невеликій подачі кисню видаляють залишки кремнію і вуглецю. Такий спосіб рафінування забезпечує високу якість феронікелю, але при цьому збільшуються втрати нікелю.

Необхідно відзначити, що спосіб 3-х ступінчастого рафінування чорнового феронікелю застосовується тільки на Побужському нікелевому заводі: десульфурація в ковші кальцинованою содою - продування киснем у вертикальному конвертері з кислою футеровкою - продувка киснем в аналогічному конвертері з основною футеровкою.

2.5.3 Пірометалургійне отримання нікелю й кобальту

На даний час усі нікелеві підприємства Уралу - ЮУНК, УНК і (РНЗ) - застосовують шахтну плавку на штейн і витягують в нього лише 70...80 % нікелю і 35...40 % кобальту з руди, що містить близько 1 % Ni і 15...20 % Fe. Для утворення штейну в шихту шахтної плавки вводять сульфідизатор - пірит. При плавці до 60 % сірки віддаляється з колошниковими газами, що містять 0,1...0,2 % SO₂. Ще 15...30 % сірки переходить в газу конвертерів і збіднювальних електропечей із вмістом 2...3 % SO₂, а 5...8 % сірки видаляється з багатими газами обпалювальних печей. В цілому в атмосферу щорічно викидається 340 тис. т сірчаного ангідриду.

Низький вміст двооксиду сірки в газах робить нерентабельним уловлювання і виробництво сірчаної кислоти. Отримання в'язучих матеріалів на основі утворення гіпсу з бідних газів не освоєне.

За такими технологіями в даний час, окрім уральських підприємств, діють заводи в Індонезії, Австралії, Новій Каледонії та ін.

На заводі Доніамбо в 1972 р. був освоєний 2-стадійний процес сульфидування частини феронікелю в конвертері з отриманням файнштейну. З цією метою в горизонтальному 60-ти тонному конвертері Пірс-Сміту в шар заздальгідь рафінованого від кремнію і вуглецю феронікелю вдувають сірку і повітря. В результаті отримують металізований штейн з 8...10 % S. Ні другій стадії в 20-ти тонному горизонтальному конвертері здійснюють варку файнштейну за відомою технологією, що вживається на уральських заводах.

Отриманий файнштейн, що містить 78 % Ni; 2 % Co і 3 % Fe, направляють до Франції на завод Сенувіль, де з нього отримують електролітний нікель і хлорид кобальту.

На витягання кобальту в самостійний продукт направлений також і процес, розроблений компанією ІНКО і упродовжений на заводах Сороако у Індонезії і компанії «Ексмибаль» у Гватемалі.

На заводі Сороако руду піддають подвійному грохоченню з виведенням верхніх класів +430 мм і +130 мм, які збіднені нікелем, з виробничого циклу. Після сушки і грохочення з виводом класів +50 і +38 мм ведуть відновно-сульфідуючий випал в трубчастій пе-

чі, що обертається. Для цього в шар шихти і область розвантажувального кінця печі подають елементарну сірку і мазут.

Гарячий недогарок, що сульфідуються, плавлять в руднотермічній електропечі ЕЛКЕМ з отриманням штейну і потім піддають продуванню повітрям в конвертері Пірс-Сміт. Файнштейн гранулюють водою, сушать і розділяють на класи +2 і -2 мм. Фракцію -2 мм направляють споживачам.

2.5.4 Гідрометалургійні способи

За гідрометалургійною технологією зараз діють заводи Сурігао (Філіппіни), Ябулу (Австралія), Сан-Пауло (Бразилія), Нікаро, ім. Педро Сотто Альба, ім. Че Гевара (усі - Куба) та ін. На всіх цих підприємствах, окрім заводу ім. Педро Сотто Альба, застосовується спосіб Карона. Суть процесу зводиться до попереднього відновного випалення руди з селективним відновленням нікелю і кобальту, вилуговуванню недогарку аміачним розчином у присутності кисню з утворенням розчинних амонієвих комплексів нікелю і кобальту та осадженню нікелю у вигляді карбонату.

Спочатку технологія була освоєна на заводі Нікаро, товарною продукцією якого є оксид нікелю.

Компанії Фріпорт і Шеррит-гордон вдосконалили аміачно-карбонатну технологію і упродовжили її на заводах Ябулу і Сурігао.

На заводі Ябулу подрібнену руду змішують з мазутом і потім подають на випал, а на заводі Сурігао як відновний агент використовують водень.

Після вилуговування недогарку з розчину осаджують змішані сульфідні нікелю і кобальту сірководнем або гідросульфідом амонію. З розчину після осадження сульфідів отримують карбонат нікелю. На заводі Сурігао карбонат нікелю переводять в розчин, з якого в автоклаві під тиском водню отримують порошковий нікель.

Подібна схема, що відрізняється методами очищення електроліту, застосовується на бразильському заводі Сан-Пауло.

Для всіх заводів, що застосовують аміачно - карбонатну технологію, є характерним відносно невисоке витягування кольоро-

вих металів (75...80 % Ni і менш 60 % Co). Витягування нікелю і кобальту більш 90 % досягається в процесі сірчаноокислого вилуговування руди при високому тиску. Цей спосіб застосовується тільки на одному заводі ім. Педро Сотто Альба. Технологія полягає в автоклавном вилуговуванні руди в сірчаній кислоті при температурі 245 °С з подальшим виділенням змішаних нікель-кобальтових сульфідів.

Короткий огляд практики нікелевих заводів світу показує, що окислені нікелеві руди переважно переробляють простим у апаратурному і технологічному виконанні методом плавки на феронікель і без забруднення навколишнього середовища. У товарну продукцію витягується більш 90 % Ni і близько 50 % Fe з окисленої нікелевої руди.

Для витягання кобальту в самостійний продукт застосовують сульфідкування феронікелю або руди з отриманням фінштейну або гідрометалургійні методи. У першому випадку неминуче забруднення навколишнього середовища сірчистими газами, у другому - необхідна велика витрата реагентів. І в тому і в іншому випадках залізо повністю виводиться в шлаки й кеки і втрачається.

Проте остаточне рішення про доцільність застосування якої-небудь з даних технологій може бути прийняте на підставі техніко-економічних розрахунків і з урахуванням місцевих умов.

2.5.5 Теоретичні основи отримання феронікелю з окислених руд

2.5.5.1 Поведінка компонентів шихти при відновному електроплавленні на феронікель.

2.5.5.1.1 Поведінка заліза, нікелю та кобальту

При відновному електроплавленні окислені з'єднання заліза, нікелю і кобальту, відновлюючись, переходять в металеву фазу.

Ортосилікати цих металів, вже при 750 °С можуть помітно відновлюватися вуглецем по загальній реакції:



Чим більше відновника в шихті, тим більше відновлюється залізо і тим бідніше за вмістом нікелю і кобальту буде отримуваний сплав, але тим вище буде їх витягування з руди в цей сплав. Ця закономірність добре ілюструється даними дослідників Гіпронікелю (рис. 2.20).

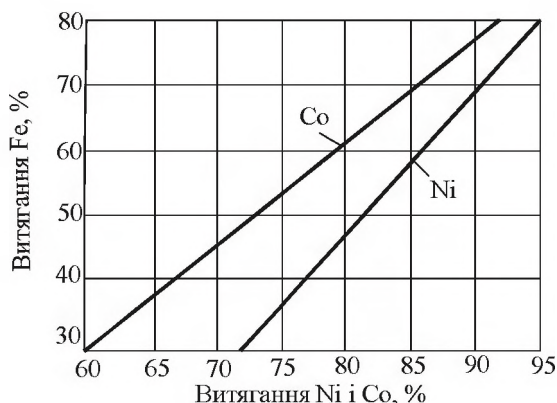


Рисунок 2.20 – Залежність витягування нікелю і кобальту від витягування заліза при відновному електроплавленні окислених нікелевих руд

За даними цих дослідників, електроплавлення окисленої нікелевої руди з безперервним завантаженням її у електропіч не забезпечує зрушення рівноваги реакції

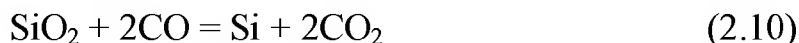


повністю управо до теоретичної рівноваги, оскільки швидкість реакції з наближенням до рівноваги знижується і в шлаку не встигають завершуватися реакції відновлення розчинених в нім силікатів нікелю. Отже, при плавці необхідно створювати умови, що забезпечують підвищення швидкостей відновлення заліза і взаємодії відновленого заліза зі шлаком над швидкістю плавлення шихти. Це можливо при низьких питомих потужностях агрегату. Проте очевидно, що отримання при плавці сплаву з мінімальним вмістом кремнію може забезпечити максимальне витягування нікелю в сплав.

2.5.5.1.2 Поведінка кремнію

Хоча SiO_2 відновлюється значно важче, ніж оксиди заліза, нікелю і кобальту, все ж таки завдяки високій його концентрації в шихті при електроплавленні окислених нікелевих руд утворюється

деяка кількість кремнію, частина якого реагує з оксидами заліза, нікелю і кобальту, відновлюючи їх до металів, що створюють сплав, а частина розчиняється у сплаві, що утворюється. Відновлення кремнезему оксидом вуглецю по реакції



маловірогідно з погляду термодинаміки, оскільки навіть при температурі 1727 °С кремній окислюється до SiO₂ газовою фазою, що містить тисячні долі відсотку вуглекислого газу. Відновлення кремнезему твердим вуглецем по реакції



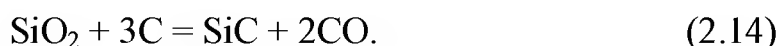
є термодинамічно вірогідним процесом. Для інтервалу температур 1100...1300 °С П. В. Гельд і В. К. Кузнецова знайшли, що

$$\lg P_{\text{CO}} = \frac{15740}{T} + 8,868. \quad (2.12)$$

У присутності заліза, яке є розчинником кремнію, рівновага реакції (2.12) відновлення SiO₂ твердим вуглецем зміщується управо. В цьому випадку константа рівноваги описуватиметься рівнянням

$$K = a_{\text{Si}} \cdot p_{\text{CO}}^2. \quad (2.13)$$

Відновлення SiO₂ в умовах надлишку вуглецю можливо також з утворенням карбїду кремнію:



Проте у присутності заліза процес переважно йде з утворенням кремнію, розчиненого в рідкому залізі.

При відновній плавці окислених нікелевих руд має місце окислення кремнію оксидом заліза шлаку:



Константа рівноваги цієї реакції

$$K_p = \frac{a_{\text{SiO}_2} \cdot a_{\text{Fe}}^2}{a_{\text{Si}} \cdot a_{\text{FeO}}^2} \quad (2.16)$$

визначає рівноважний розподіл кремнію між продуктами плавки - сплавом і шлаком.

Рівноважний розподіл кремнію між продуктами плавки досягається тільки при шлаках, які вміщують менше 50 % молярних часток SiO_2 і 17 % MgO або не більше 55 % молярних часток SiO_2 за великою часткою у них MgO (25...30 %). Подальше збільшення вмісту кремнезему в шлаках приводить до підвищеного (проти рівноважного) переходу кремнію в сплав. Це пов'язано з особливостями кінетики реакцій відновлення і окислення кремнію. Відновний процес не лімітується дифузією SiO_2 і тому швидкість його постійна незалежно від складу шлаку, а визначальною ланкою в кінетиці процесу окислення кремнію є дифузія кисню в зоні реакції. Із зменшенням основності шлаків, коли скорочується число вільних іонів кисню і структура кремнекисневих аніонів помітно ускладнюється, масоперенос кисню в рідких шлаках різко зменшується, а отже, і зменшується швидкість окислення кремнію, що сприяє його підвищеному переходу в сплав.

Враховуючи відмічені особливості поведінки кремнію при відновному електроплавленні, необхідно для отримання чистого по кремнію феронікелю регулювати склад відвального шлаку шляхом шихтовки різних типів руд і завантаження у піч флюсів. Крім того, необхідно міняти кількість відновника при зміні складу руди.

2.5.5.1.3 Поведінка вуглецю

Поведінка вуглецю при електроплавленні окислених нікелевих руд визначається складом сплаву і витратою відновника. За даними Гіпронікеля, чим вище витрата відновника, тим більше розчинність вуглецю в сплаві. Тобто в бідному по нікелю сплаві вміст вуглецю повинен бути більше, ніж в багатому. Разом з тим при збільшенні витрати відновника збільшується вміст кремнію в сплаві, що призводить до зниження розчинності в нім вуглецю. Кремній і нікель знижують розчинність вуглецю у залізі, а хром надає зворотну дію.

2.5.5.1.4 Поведінка хрому

В процесі електроплавлення окислених нікелевих руд присутній в початковій шихті окисел хрому відновлюється по реакції



починаючи з температури приблизно 1100° С. Перехід хрому в сплав в значній мірі визначається витяганням в нього заліза: чим вище витягання заліза, тим вище перехід хрому в сплав. Ця залежність підкоряється емпіричному рівнянню

$$e = -26,307 + 0,943x \quad (2.18)$$

де e - ступінь переходу хрому у сплав, %;
 x - витягування заліза у феронікель, %.

2.5.5.1.5 Поведінка сірки і фосфору

Сірка у процесі електроплавлення вводиться початковою рудою і відновником, а фосфор - в основному рудою. У разі попереднього випалу руди близько третини сірки видаляється з технологічними газами і пилом.

При електроплавленні біля половини сірки переходить у газову фазу, залишок приблизно у рівній частині розподіляється між сплавом і шлаком. Половина фосфору переходить у сплав, решта - у газу.

2.5.5.2 Поведінка домішок при рафінуванні феронікелю в конвертерах

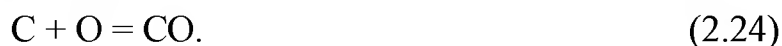
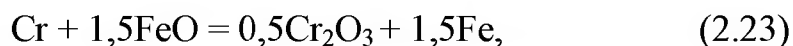
Чорновий феронікель зазвичай містить від 4 до 25 % Ni; до 10 % Si; до 3 % Cr; до 1,5 % C; 0,4 % S і 0,3 % P. Для використання у виробництві легованих сталей сплави заліза з нікелем відповідно до стандартів повинні містити не більше 0,1% C; 0,04% S; 0,1% Si; 0,1 % Cr і 0,05 % P. На більшості світових підприємств чорновий феронікель рафінують від домішок - сірки, кремнію, хрому, вуглецю і фосфору. Залізо, що міститься в рафінованому сплаві, використовують при виробництві сталі. Основним методом очищення сплаву від домішок є окислювальне рафінування, яке засноване на різній

спорідненості металу – основи і домішок до кисню. Ведеться рафінування продуванням чорнового сплаву киснем в конвертері, аналогічно конвертерному отриманню сталі і вогневому рафінуванню міді.

Поведінка елементів, що містяться у феросплаві, в окислювальному процесі визначається спорідненістю їх до кисню і, зокрема, положенням їх по відношенню до заліза. Елементи, що володіють значно меншою спорідненістю до кисню, чим залізо, наприклад мідь і нікель, переходять при рафінуванні в сплав. Елементи з більшою, чим залізо, спорідненістю до кисню (Si, Mn, Cr, C і ін.) частково переходять в сплав, частково окислюються, розподіляючись між металом і шлаком. Проте значення коефіцієнтів розподілу компонентів залежить не тільки від хімічної спорідненості елементів до кисню, але і від інших чинників, головними серед яких є склад шлаку і температура. Присутність у чорновому феронікелю 5...10 % Si обумовлює високу швидкість корозії основних вогнетривів конвертерними шлаками, багатими SiO₂. У зв'язку з цим для рафінування феронікелю використовують конвертерний дуплекс-процес, згідно якому у першій стадії видаляють кремній, хром і вуглець в конвертері з кислою (динасовою) футеровкою, а доведення по сірці і фосфору ведуть у конвертері з основною футеровкою. У першій стадії процесу пряме окислення домішок протікає по наступних сумарних реакціях:



Окислення елементів може відбуватися також непрямим шляхом – за рахунок кисню, що міститься у вигляді оксидів заліза в шлаку або розчиненим в сплаві:



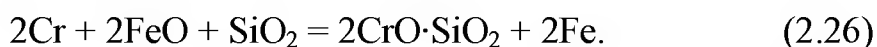
Особливість окислення вуглецю полягає в тому що продуктом цієї реакції є газоподібний CO, який, виділяючись з металеві ванни у вигляді міхурів, створює враження киплячої рідини. Остання реакція протікає в об'ємі ванни та грає велику роль при дегазації ванни, а також у процесах масо - і теплопередачі. Константа рівноваги реакції (2.24):

$$K_p = \frac{P_{CO}}{[C] \cdot [O]}, \quad (2.25)$$

де [C], [O] – концентрація розчинених в металі вуглецю і кисню.

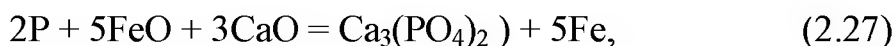
Як впливає з рівняння константи, при заданому значенні P_{CO} добуток концентрації розчинених вуглецю і кисню є величина постійна. Отже, чим вище вміст кисню в металі, тим нижче вміст вуглецю в нім і навпаки.

Кислі шлаки сприяють переходу хрому з металеві у шлакову фазу по реакції:

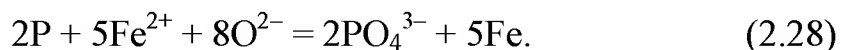


У другій стадії, яку ведуть в конвертері з основною футеровкою, окислення фосфору оксидом заліза протікає ефективно у присутності CaO, що зв'язує фосфор в групи, які міцно утримують його в шлаку. Тому процес ведуть з добавкою вапна або вапняку.

У розплавлених шлаках при достатньо великій основності фосфор, очевидно, має форму аніону PO_4^{3-} . Відомим підтвердженням цьому може служити діаграма стану системи CaO-P₂O₅, згідно якої сполука 4CaO·P₂O₅ плавиться інкогруентно, тобто є менш стійкою в розплаві, ніж Ca₃(PO₄)₂. Таким чином, шлакування фосфору в основному конвертері за наявності шлаків з високою основністю може бути описане рівнянням



або в іонній формі:



Рівняння константи рівноваги реакції (2.27) можна записати в наступному вигляді:

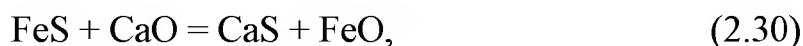
$$K_p = \frac{a_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} \cdot a_{\text{Fe}}^5}{a_{\text{P}}^2 \cdot a_{\text{FeO}}^5 \cdot a_{\text{CaO}}^3}. \quad (2.29)$$

Як видно, для видалення з металу фосфору необхідний високий вміст FeO і CaO в шлаку. Оскільки реакція дефосфорації екзотермічна, тому для її розвитку потрібні порівняно низькі температури.

Видалення сірки з металевого розплаву така ж складна задача, як і фосфору. Відомо, що присутність вуглецю, кремнію і фосфору в сплавах на основі заліза підвищує активність сірки. Тому основну масу сірки доцільно було б видаляти до виведення кремнію, вуглецю і фосфору.

Суть десульфурації сплаву зводиться до скріплення розчиненої сірки у сульфіди CaS і Na₂S, незначна розчинність яких в металевій фазі обумовлює перехід сірки у шлак.

В результаті взаємодії металевого розплаву з основними шлаками сірка видаляється в шлак, наприклад по реакції:



або в іонній формі по реакції



Рівняння константи рівноваги реакції (2.30) має вигляд:

$$K_p = \frac{a_{\text{CaS}} \cdot a_{\text{FeO}}}{a_{\text{FeS}} \cdot a_{\text{CaO}}}. \quad (2.32)$$

З рівняння (2.30) виходить, що підвищення вмісту в шлаку CaO і зниження FeO сприяє десульфурації. Реакція (2.30) екзотермічна, тому підвищення температури металу грає позитивну роль у знесірчуванні. Присутність розкислювачів (C, Si та ін.) у сплаві також сприяє більшій повноті знесірчування, оскільки веде до зниження окисленості металу і шлаку:



Десульфурація металу в печах характеризується низькою швидкістю і високою витратою реагентів. Тому в чорній металургії порівняно давно набули поширення різні методи позапічного знесіччування: перемішуванням металу з реагентами і продуванням порошковими матеріалами. Як десульфуратор застосовують соду, силікати натрію, вапно, їдкий натр, як окремо, так і в суміші з содою, вапняково - глиноземний шлак (53 % CaO і 47 % Al₂O₃), карбід кальцію і так далі. При використанні соди сірка переходить у шлак по реакції



Згідно М.М. Карнаухову, сприятливий вплив соди і подібних ній добавок обумовлений двома обставинами. По-перше, низькою плавкістю і в'язкістю шлаків, що утворюються, і швидким оновленням складу межі метал - шлак. По-друге, застосування вказаних реагентів збільшує коефіцієнт розподілу сірки ($L_S = S_{\text{шлак}}/S_{\text{метал}}$) у зв'язку зі зменшенням коефіцієнту активності γ_{FeS} .

2.5.6 Особливості технології виробництва феронікелю на ПФК

Як слідує з розділів 2.5.1–2.5.3, плавка на феронікель має наступні переваги в порівнянні з плавкою на штейн:

- витягування нікелю та кобальту у феронікель (90...93 та 85...90 %) вище, ніж у штейн (70...80 та 34...40 %, відповідно), у феронікель також витягується частина заліза руди, яке повністю втрачається у технології з отриманням штейну;

- практично повністю вирішується екологічна проблема - не утворюються гази, що містять сірку, а з сульфідизатором окрім сірки, у метал не вносяться небажані домішки міді, миш'яку та ін.

Ці обставини, враховуючи низький вміст кобальту у рудах Побужського родовища, послужили основою для вибору технологічної схеми для проектування заводу в Україні.

У с. Побужське (Кіровоградська обл.) вперше у СРСР було впроваджено прогресивну технологію переробки бідних руд на феронікель на основі способу «ЕЛКЕМ».

Підприємство було запроєктовано інститутом «Гіпронікель» як Побужський нікелевий завод (ПНЗ)¹ на виробництво феронікелю з місцевих окислених нікелевих руд, які у середньому містять, %: 0,87 Ni; 0,06 Co; 22,5 Fe; 42,5 SiO₂; 1,0 Cr₂O₃; по 3,0...5,0 Ca, Mg і Al. Повний хімічний склад руд найбільш крупних родовищ Побужської групи наведено у табл. 2.8.

Проектні потужності заводу розраховані на виробництво близько 7 тис. тонн нікелю на рік. Проектом було передбачено виробництво тільки рафінованого феронікелю марки ФН-5, проте надалі технологічно освоєні також ливарні марки феронікелю, використувані в різних галузях машинобудування при відливанні деталей і частин з високоміцного нікельвмісного чавуну. Феронікель марки ФН-5У (5у) використовується при виплавці легованих нікелем сталей, головним чином, конструкційних, жароміцних і корозійностійких. Хімічний склад феронікелю, випуск якого було освоєно на ПФК, наведено у табл. 2.12 і табл. 2.13.

Принципова технологічна схема виробництва феронікелю на ПФК (рис. 2.21) включає наступні основні стадії.

- підготовка і усереднювання нікельвмісної руди на відкритому складі;
- підготовка, дозування шихтових матеріалів (руди, вапняку, антраци-ту і оборотного пилу) і випал шихти в барабанній печі, що обертається;
- електроплавлення гарячої шихти в рудовідновлювальних електропечах типа РПЗ-40ЦІІ для здобуття чорного феронікелю (3,5...6 % Ni, 2...6 % Si, менш 0,2 % Si та 0,015 % P);

¹ Першу продукцію на ПНЗ отримано у 1972 році. Об'єм виробництва та номенклатура феронікелю вийшли на проектну межу у 1974 році. Від сумарної кількості 90 тис. тон на рік отриманого «бідного» феронікелю (в середньому 6% Ni) більш 85 % йшло у виробництво корозійностійких сталей, останні 15 % - у ливарне виробництво. У 1994 році, після розвалу СРСР, від цілого ряду обставин (відсутність постачання з Росії нікелевого брухту, падіння цін на нікель й росту вартості енергоносіїв) - завод було зупинено. До 2000 року він переходив з рук у руки, з невдалими спробами відновлення виробництва та перейменуванням у Побужський феронікелевий завод (ПФЗ). У серпні 2000 року майно ПФЗ перейшло трьом інвесторам, які створили нове підприємство - ТОВ «Побужський феронікелевий комбінат» (ПФК). Виробництво поновлено після приходу компанії Nikomed Ltd. (Велика Британія), яка інвестувала 64 млн. дол. США. У травні 2003 року компанія Nikomed Ltd. продала контрольний пакет акцій ТОВ «ПФК» групі з п'яти компаній (Virunga International Ltd., Delphi Trading Ltd., Romtrade Ltd., Dagakaz Developments Ltd. и Lakemill Tradingand Investments Ltd). Зараз ООО «ПФК» - єдиний в Україні виробник феронікелю, що отримує його за давальною схемою з руди, яка завозиться з Нової Каледонії й Індонезії. Уся продукція експортується.

Таблиця 2.12 – Хімічний склад феронікелю виробництва ПФК (ТУ 48-3500-9-94), %

| Марка | Ni + Co | Co | Ni | Si | C | Cr | Cu | Mn | S | P | Al | Ti |
|--|-----------|-------------------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| ФН-5У рафінований покращуваний | ≥ 6,0 | ≤ 0,45 | – | ≤ 0,2 | ≤ 0,1 | ≤ 0,3 | ≤ 0,09 | – | ≤ 0,04 | ≤ 0,03 | ≤ 0,1 | – |
| ФН-5У покращуваний | ≥ 7,0 | ≤ 0,35 | – | ≤ 0,1 | ≤ 0,1 | ≤ 0,1 | ≤ 0,08 | – | ≤ 0,03 | ≤ 0,03 | – | – |
| ФН-5к кобальтовий | – | 1,5... 8,0 (5...25)* | 14 - 20 | ≤ 0,05 | ≥ 0,03 | ≤ 0,08 | 1,0-3,0 | – | ≤ 0,3 | ≤ 0,05 | ≤ 0,2 | – |
| ФН-6 Літей- ний | ≥ 3,5 | ≥ 0,4 | – | ≥ 1,5 | ≥ 1,5 | ≥ 1,0 | ≤ 0,01 | – | ≤ 0,1 | ≤ 0,15 | – | – |
| ФН-7 літейний мідистий | 3,8...5,3 | 0,1...0,4 | – | 3,5...6,0 | 1,0...2,5 | 2,0...3,0 | 5,0...6,5 | ≥ 1,0 | 0,03...0,15 | 0,06...0,18 | – | 0,01...0,10 |
| ФН-8** Літейний для автозаводу ЗІЛ | 3,5-4,8 | 0,1-0,4 | – | 4,0-8,0 | 1,3-2,5 | 1,5-4,0 | – | – | ≤ 0,15 | 0,06-0,30 | 0,01...0,10 | – |

*За замовленням може бути поставлений сплав із вмістом кобальту від 5,0 до 25,0 %.

**Вміст Ti+Mn+Cu ≤ 0,1 %.

Таблиця 2.13 – Хімічний склад марок ливарного феронікелю ПФК, %

| Марка | Технічні умови | Ni + Co | Co | Si | C | Cr | Cu | Mn | S | P |
|---|-------------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|-------------|-------------|
| ФН-МКХМ ливарний мідь-кремній-хром- марганець | 48-3500- 1-9 | 3,8...5,3 | 0,1...0,4 | 3,5...6,0 | 1,0...2,5 | 1,5...3,0 | 4,0...6,0 | 3,0...6,0 | 0,03...0,15 | 0,06...0,30 |
| ФН-РМ Рафінований, мідистий | 48-3500- 2-90 | 6,0...12,0 | 0,2...0,5 | 0,2 | 0,1 | 0,3 | 0,1...6,2 | – | 0,1 | 0,06 |
| Ливарний мідистий з низьким вмістом кремнію, вуглецю, хрому | 48-3500- 6-9 | 3,8...7,0 | 0,4 | 0,3 | 0,1 | 0,5 | 6,0...10,0 | 0,5 | 0,15 | 0,15 |

- рафінування чорного феронікелю методами позапічної десульфурзації розплаву в ковші, подальша продувка феронікелю киснем в конвертерах спочатку з кислим, а потім з основним футеруванням;
- розливання рафінованого феронікелю на розливних машинах конвеєрного типу.

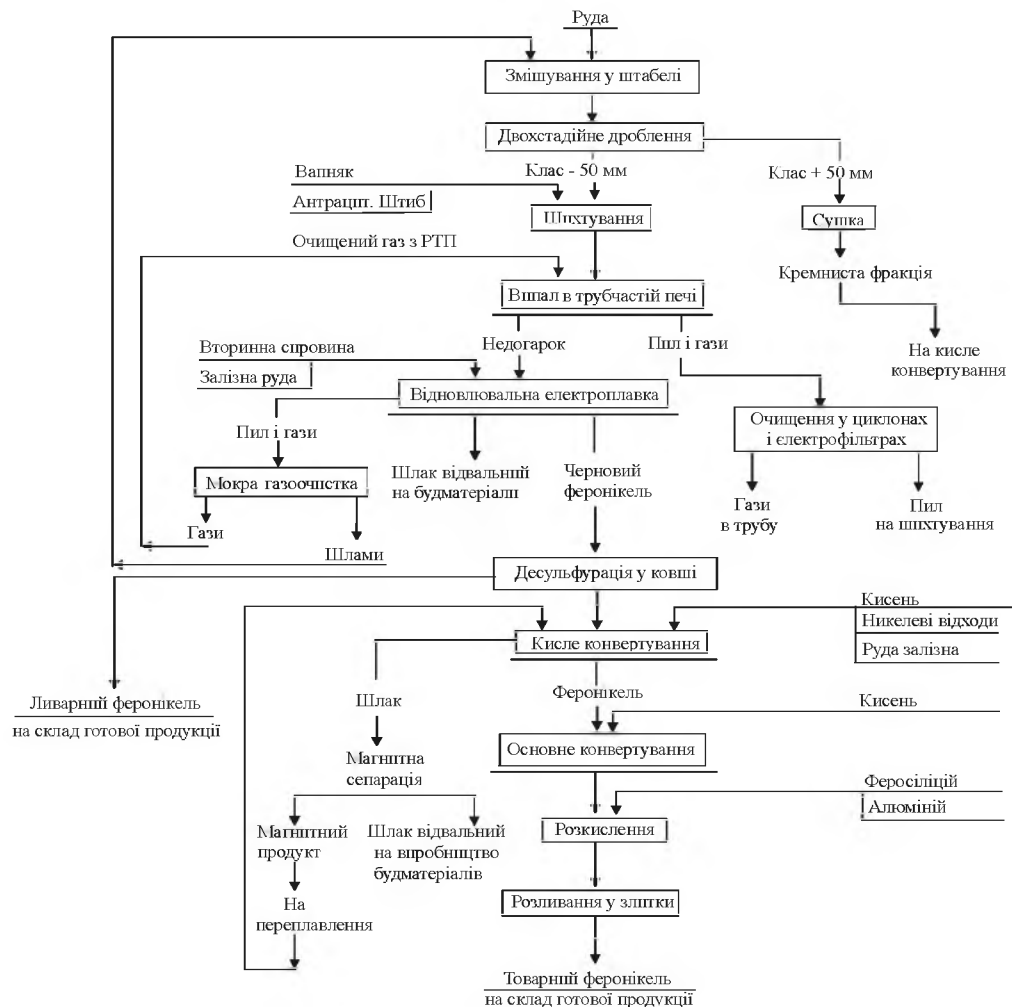


Рисунок 2.21 – Принципова технологічна схема Побужського феронікелевого комбінату

Технологія переробки бідної рудної сировини, що відпрацьована на підприємстві, безвідходна. Електропічний шлак використовується для отримання фракціонованого щебеню, який вживають в дорожньому будівництві, частина шлаку гранулюється і прямує на цементний завод (м. Дніпродзержинськ) на виробництво кислотоупорного тампонажного цементу.

Усі гази, що утворюються при виробництві феронікелю, піддаються очищенню від пилу і відповідають вимогам ГДК. Весь уловлений пил і шлами повертаються у виробничий цикл. Водозворот – безстічний.

2.5.6.1 Здобич і підготовка сировини до плавки

Рудна база заводу представлена групою дрібних родовищ (із запасами від 1,5 до 10 млн. т руди), розташованих в радіусі 6...30 км від заводу. Руди різних ділянок відрізняються великими коливаннями як мінерального, так і хімічного складу і вимагають ретельного усереднювання. Вологість руди 28...34 %, насипна маса 1,20...1,45 т/м³.

Здобич ведеться відкритим способом із застосуванням екскаваторів ЕКГ-5, а транспортування гірської маси ведеться 40-тонними автосамоскидами БелАЗ.

При здобичі руди забезпечується перша стадія усереднювання, за рахунок одночасної її подачі на склад з різних ділянок за геологічними даними, в розрахункових співвідношеннях по нікелю, залізу і двооксиду кремнію.

Розвантаженням автосамоскидів на автоестакаді складу «по фронту» штабелів забезпечується друга стадія усереднювання.

Третя стадія усереднювання здійснюється за допомогою крана - перевантажувача при формуванні (пошаровій закладці) штабелів руди, а четверта стадія полягає у виїмці руди зі штабелю уступами заввишки 2...3 м, так, щоб в кожен думпкар завантажувалася руда з різних шарів штабелю по його висоті.

Спільно з рудою в штабелі закладають і шлами мокрого газоочищення, що повертаються у виробництво, після повітряної сушки.

Руду з штабелю передають у відділення дроблення і після дво-стадійного дроблення (до – 80 мм) подають у бункери шихтового корпусу. У окремі бункери подають також флюс - вапняк CaCO₃ (50...53 % CaO+MgO) і відновник - антрацитовий штиб.

Шихта для випалу в трубчастих печах складається з наступних компонентів: 1т сухої руди, 190 кг вапняку, 80 кг антрацитового штибу і 5 кг оборотного пилу з електрофільтрів трубчастих печей.

Усі компоненти шихти за допомогою дискових живильників і автоматичних вагових дозаторів безперервної дії транспортером завантажують в трубчасті печі. Довжина трубчастої печі 70 м, діа-

метр 4,5 м, кут нахилу 3 %, швидкість обертання 0,86 об/хв. Футеровка печі виготовлена з шамоту завтовшки 230 мм. Конструкція печей аналогічна печам для вельцювання цинкових кеків (див. рис. 2.73, kniga 1).

Час перебування шихти в трубчастій печі 2...3 години. Під час випалу віддаляється вільна (гігроскопічна) і кристалізаційна волога. При нагріванні шихти до 820 °С віддаляється основна кількість вологи кристалізації, відбувається розкладання і часткове відновлення вищих оксидів заліза до FeO, а також часткова (до 10 %) дисоціація вапняку. Нагрівання до вищих температур приводить до утворення гарнісажу.

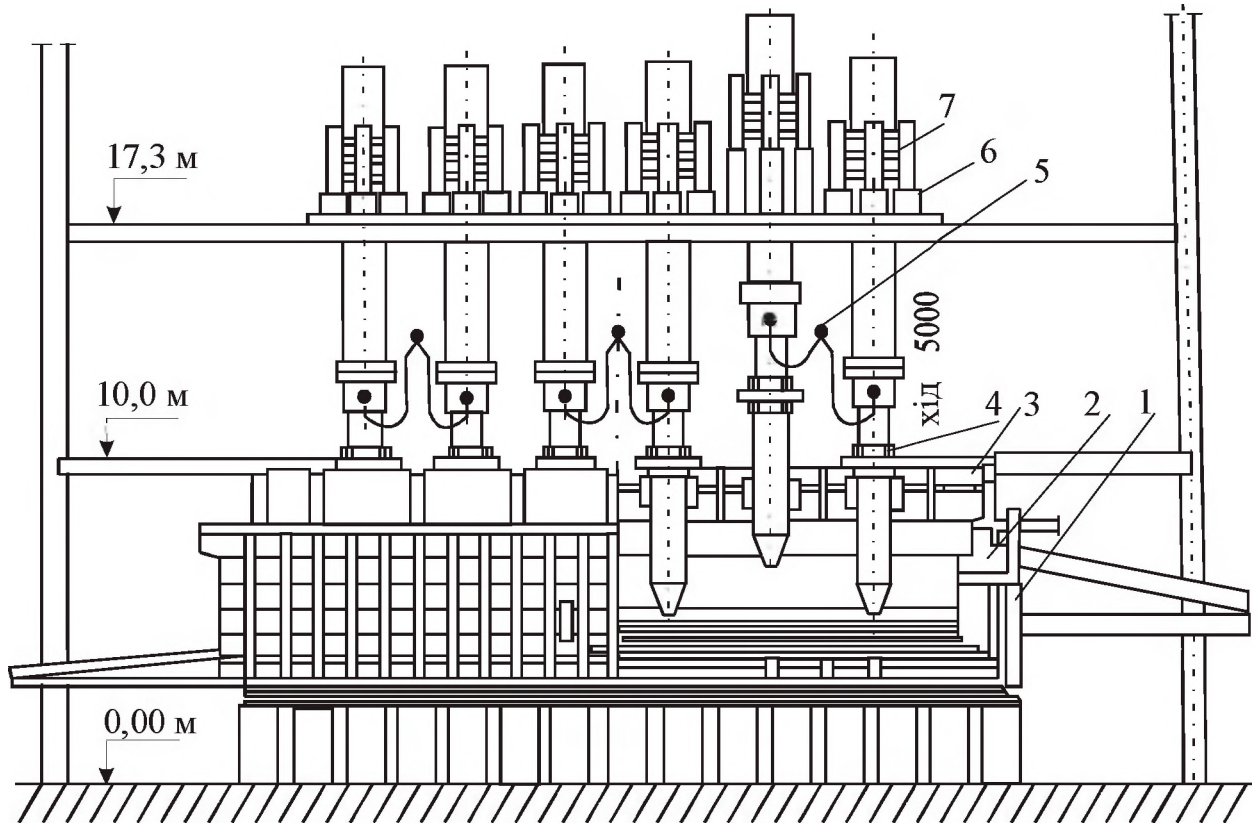
Головний продукт випалу (недогарок з температурою 750...820 °С) подають в приймальні бункери руднотермічних електропечей. Склад недогарку, %: 0,7...0,9 Ni; 0,03...0,05 Co; 15...18 Fe; 35...36 SiO₂; 16...20 CaO; 4...6 MgO. Вихід недогарку – 120...135 % від маси сухої руди.

Трубчасті печі опалюються мазутом марки 40 або 100 і газом від руднотермічних печей, що спільно спалюються у форсунках типу ГНР, співвідношення кількості тепла від мазуту і газу – 7:3. Зона випалу в печі складає 9...12 м. На 1 т сухої руди витрачається 85,5 кг мазуту. Температура факелу досягає 1200 °С, а шихти - не вище 850 °С, щоб уникнути перегріву і утворення кільцевих настилів. Печі працюють за принципом протитечії. Температура газів, що відходять, 220...300 °С, а недогарку - 840 °С. Гази від трубчастих печей з вмістом пилу біля 40 г/м³ проходять двоступеневе очищення від пилу в циклонах і електрофільтрах. Сумарний ступінь очищення 99,0...99,3 %.

Електроплавлення недогарку

Гарячий недогарок поступає на плавлення в руднотермічних електропечах (рис. 2.22). Ванна печі має розміри 25,75×9,54×4,76 м. Футеровка ванни графіто-вугільна. Печі мають по 6 електродів, що самі спікаються, діаметром 1200 мм, міжелектродна відстань 3200 мм. Потужність печі 50 МВА. Максимальний струм в електроді 41,4 кА. Процес ведуть на рівнях напруги, відповідних 500, 403 і 297 В.

Футеровка поду й стін в зоні розплаву металу виконана з вугільних блоків, в шлаковій зоні – з графітових блоків і вище, до склепіння - шамотною цеглиною. Кожух печі суцільнометалевий, з охолодженням поду повітрям, а стінок - водою.



1 – кожух печі; 2 – футеровка; 3 – склепіння; 4 – ущільнення; 5 – струмопідвід; 6 – механізм переміщення електроду; 7 – механізм перепускання електроду

Рисунок 2.22 – Схема руднотермічної електропечі для виплавки феронікелю

Недогарок з температурою 600...700 °С з приймальних бункерів електропечей по труботічкам подається в плавильний простір. Труботічки забезпечені дистанційним і автоматичним керуванням. Огарок плавиться за рахунок тепла від електроенергії, що вводиться, а метали відновлюються за рахунок вуглецю антрацитового штибу з утворенням відновних газів, в об'ємі яких міститься до 80 % CO. З відновлених елементів, в першу чергу нікелю, кобальту, заліза, хрому, міді, кремнію, утворюється сплав - чорновий феронікель. Руднотермічні печі працюють в закритому газовому режимі з мінімальним розрідженням під склепінням 0...10 Па. Газ, із вміс-

том 50...75 % CO; 20...40 % CO₂; до 4 % H₂; до 2 % O₂; 10...25 % N₂, після очищення направляють на спалювання в трубчастих печах, частково (до 20 %) допалюють на «свічках» чистого газу. Шлам повертається на склад шихти.

В умовах відновної плавки відбувається перехід заліза, нікелю і кобальту разом з домішками, реакції (2.9), (2.11) та (2.18), з оксидного розплаву в металеву фазу – феронікель. Невідновлена частина оксидів руди утворює шлак.

Кількість феронікелю складає 12...14 % від маси завантаженого недогарку, а шлаку електроплавки - 65...70 %. Середній хімічний склад, чорного феронікелю, %: 3,83 Ni; 0,20 Co; 89,0 Fe; 1,4 Cr; 2,7 Si; 2,4 C; 0,18 S; 0,13 P. Середній склад електропічного шлаку, %: 0,04 Ni; 0,007 Co; 9 Fe; 51 SiO₂; 21 CaO; 7 MgO

Випуск рідких продуктів плавки з печі ведеться через три льотки для феронікелю і три - для шлаку.

Витягування в руднотермічних печах складає, відповідно, 90 % (Ni+Co) і біля 70 % Fe. Електропічний шлак, як було вказано вище, використовується в будівельному виробництві.

Оскільки чорновий феронікель має високий вміст сірки, що поступає з вуглецевого відновника й з руди, він піддається попередній позапічній десульфурації в ковші карбонатом натрію (содою). В результаті отримують феронікель, який за хімічним складом може бути використаним в ливарному виробництві.

Розплав чорного феронікелю при температурі 1200...1350 °C зливається в розігрітий 40-тонний футерований ківш з розплавом кальцинованої соди. Соду в кількості 4...5 % від маси сплаву розплавляють одночасно з розігріванням ковша мазутовою форсуною. При цьому відбувається видалення з чорного феронікелю до 50...70 % сірки, що міститься в ній, за рахунок активного проходження реакції (2.35). Шлак, що містить сірку, легко видаляють з ковша самопливом або за допомогою гребків. В результаті цієї операції вміст сірки у феронікелі знижується до 0,02...0,07 %. Витрата соди 10...17 кг на 1 кг сірки.

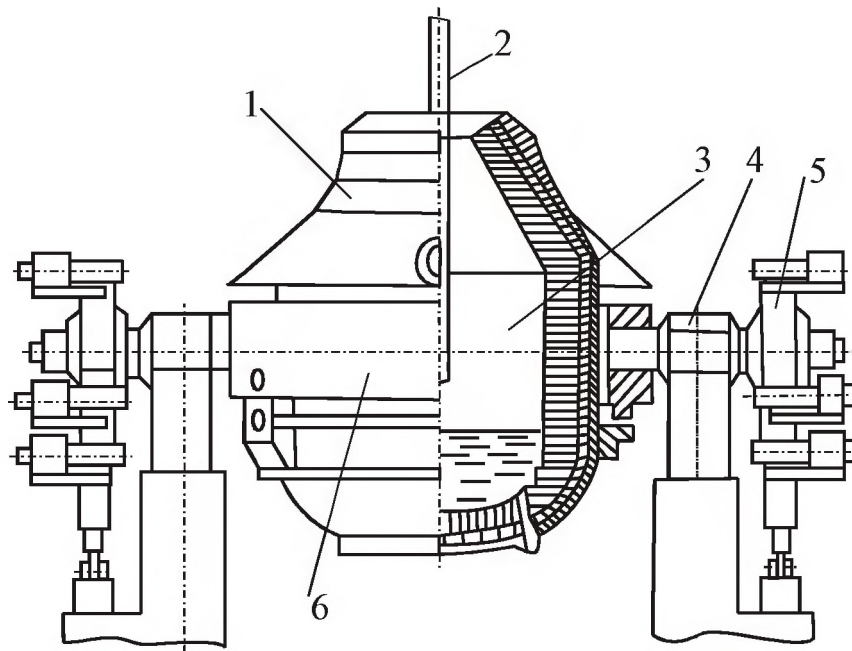
Після десульфурації у ковші феронікель містить, %: не менше 3,5 (Ni+Co); 3,5 Si; 1,5 Cr; не більше 0,1 S; 0,15 P, та відповідає вимогам ливарної марки феронікелю ФН-6 й може бути після корот-

кочасного продування в конвертері і розливання в злитки направлений споживачам. При збільшенні вмісту до 4,0 % Si і більш 1,5 % Cr феронікель відповідає складу ливарного феронікелю ФН-8.

Сірковмісний содовий шлак направляють на довитягання металу з використанням установки магнітної сепарації шлаків.

2.5.6.2 Конструкція вертикального конвертеру

Обидві стадії дуплекс-процесу рафінування чорного феронікелю ведуть в 30-т кисневих вертикальних конвертерах (рис. 2.23) типу КВК1-30ФН, футерованих відповідно динасовою і магнетит - хромітовою цеглиною. Конвертери обладнані системою газоочищення. Шлак зливають через горловину, для випуску металу є легеневий отвір, розташований у підставі верхньої усіченої конічної частини конвертера.



1 – корпус з футеровкою ; 2 – киснева фурма; 3 – робочий простір; 4 – опорні вузли; 5 – механізм повороту; 6 – опорне кільце

Рисунок 2.23 – Схема вертикального конвертеру

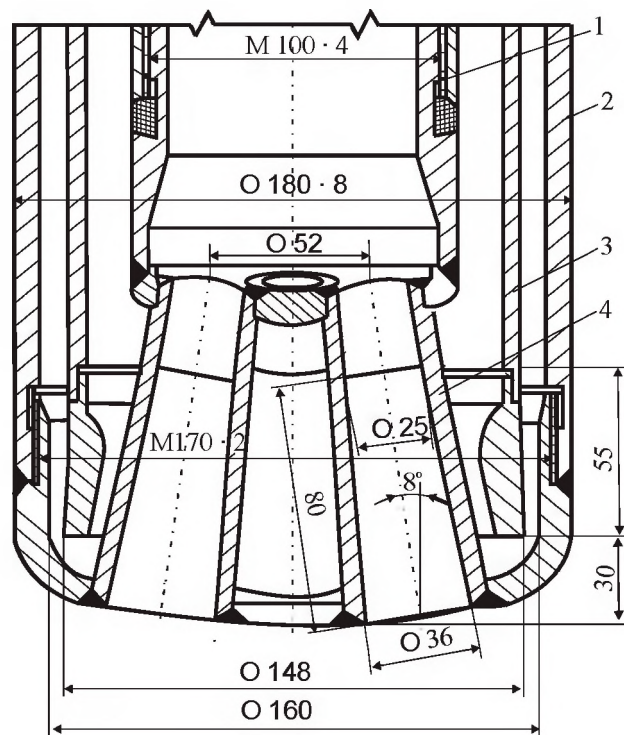
Конвертер типу КВК1-30ФН має наступну технічну характеристику:

| | |
|---|----|
| Ємкість конвертера по чорновому феронікелю, т | 30 |
| Робочий об'єм, м ³ | 38 |

| | |
|--|------|
| Питомий об'єм, м ³ /т | 1,26 |
| Розрахункова глибина ванни, мм | 900 |
| Висота робочого об'єму Н, мм | 6150 |
| Внутрішній діаметр робочого об'єму D, мм | 150 |
| Відношення Н/D | 1,95 |
| Діаметр горловини по футеровки, мм | 2000 |

Для продування розплаву використовують дуття із вмістом 99,2...99,6 % O₂, який подають в цех під тиском 1,5·10⁶ Н/м² від станції, укомплектованої двома блоками розділення повітря.

Подачу кисневого дуття в конвертер здійснюють через трьох соплову вертикальну фурму з водяним охолодженням, що має механізми підйому і повороту. Тіло фурми виготовлене з трьох концентрично розташованих сталевих суцільно тягнутих труб (рис. 2.24).



1 – труба для кисню, 2 – труба для відведення води, 3 – труба для підведення води, 4 - сопло

Рисунок 2.24 – Схема фурми для подачі кисневого дуття

Внутрішня труба служить для підведення кисню, середня – для відведення води, по зовнішній трубі підводять охолоджуючу воду. Найбільш важливими елементами фурми, що визначають

умови формування окислювального газового струменя і її дії на метал, є сопла. Сопла виконують в мідній головці, яка герметично сполучена шляхом зварки з зовнішньою і внутрішніми трубами фурми. Сопла Лавалля дозволяють досягти надзвукових швидкостей течії кисню (до 500 м/с і більш). Застосування багатосоплових фурм забезпечує розосередження потоку дуття, що знижує викиди металу, які спостерігають при використанні моноструйних фурм.

Відстань фурми від поверхні ванни робить вирішальний вплив на гідродинаміку струменя, глибину занурення струменя в розплав і хімічні процеси в його об'ємі. Змінюючи висоту кисневої фурми над ванною і витрату кисню, можна регулювати зону контакту струменя зі шлаком і металом, а також хід процесу догорання оксиду вуглецю в струмені дуття, утворення оксидів заліза в шлаку, розвитку реакцій на поверхні шлак – метал і процесу дефосфорації і зневуглицювання металевого розплаву. При рафінуванні феронікелю в 30-т вертикальних конвертерах відстань фурми від поверхні ванни змінюють в інтервалі 700...900 мм.

2.5.6.3 Рафінування і розливання феронікелю

Чорновий феронікель, що йде на виробництво марок ФН-5 (5у) ФН-5к, ФН-7 та інш., після позапічної десульфурзації заливають в конвертер з кислотою (динасовою) футеровкою для проведення 1-ої стадії рафінування - продуванню киснем для видалення кремнію і хрому, реакції (2.20) і (2.21).

Перед заливкою чорнового феронікелю в конвертер і між продуваннями киснем завантажуються вторинні матеріали, які містять нікель, холодний чорновий феронікель, оборотний скрап та додають залізисту нікелеву і залізну руду.

Для охолодження ванни в процесі конвертування в конвертер присаджують залізняк і власні відходи. Оксиди заліза, взаємодіючи з кремнеземом, знижують його активність у шлаку, що поліпшує умови окислення кремнію. Важливим завданням «кислого» процесу конвертування є зниження вмісту у феронікелю хрому, якщо його концентрація обмежена (окрім марок ФН-6 і ФН-7). Переходу хрому з металу у шлакову фазу по реакції (2.27) сприяють

кислі шлаки. Продування у «кислому» конвертері ведуть до отримання у напівпродукті не більше 2 % кремнію. Звичайно, у феронікелю після кислого процесу кількість кремнію становить 0,3...1,3 %, , хрому - не більше 2,5 %, сірки - не більше 0,07 %, вуглецю - не менше 0,8 %. Шлаки кислого процесу містять 0,06...0,25% Ni, 20...25% Fe і до 50 % SiO₂.

Продування проводиться технічним киснем (чистота - не менше 99,5 % O₂). Тиск кисню перед фурмою не нижче 7·10⁵ Па, витрата 100...150 м³/хв. Положення фурми - від 1 до 3 м над рівнем металу. Температура металу на виході з печі 1450...1500 °С. Після «кислого» конвертування з додаванням в шихту відходів, що містять мідь, марганець, отримують феронікель марки ФН-7, ФН-МКХМ.

Після рафінування в конвертері з кислою футеровкою феронікель, що має температуру 1500...1600 °С, випускають в ківш і направляють на другу стадію рафінування в «основний» конвертер, який футеровано магнезит-хромітовим вогнетривом. Тут здійснюється остаточне видалення вуглецю, фосфору, сірки, а також залишків кремнію і хрому, до меж, що передбачено стандартом. . Якість феронікелю в процесі продування контролюють хімічним і спектральним методами експрес-аналізу.

Для шлакоутворення по ходу продування присаджують вапняк або вапно з розрахунку отримання суми оксидів кальцію і магнію в шлаку не менше 25 % і основності 3...4. Шлак основного процесу містить, %: 0,1...0,3 Ni; 0,02...0,08 Co; 30...50 Fe; 15...30 CaO; 5...10 SiO₂; 1...10 Cr₂O₃.

Готовий феронікель, що має температуру 1590...1680 °С, випускають через лютку в розігрітий ківш з одночасним розкислюванням розплаву феросиліцієм з 45 % SiO₂, який дають в ківш при зливі.

Після основного конвертування отримують товарний феронікель, який по хімічному складу відповідає маркам ФН-5, ФН-5у, ФН-5к, ФН-РМ. Готовий сплав розливають на конвеєрних машинах через ківш з носиком. Перед розливанням феронікелю мульди (вилівниці) розливної машини підігріваються пропан-бутановим паливом і обприскуються вапняним молоком. Маса злитків –

40...50 кг. Рафінування феронікелю характеризується наступними показниками.

| | |
|--|-------------|
| Тривалість продування в обох стадіях, хвилин | 23...30 |
| Вихід від маси чорного феронікелю, %: | |
| - рафінованого феронікелю | 70...75 |
| - шлаку кислого процесу | 45 |
| - шлаку основного процесу | 15 |
| Витрата на 1 т рафінованого феронікелю: | |
| - кисню, м ³ | 120...130 |
| - підсушеної нікелевої руди, т | 0,25...0,35 |
| - вапняку, т | 0,08...0,10 |

Витягування при конвертуванні складає 91...93 % (Ni+Co) і 75...77 % Fe.

З метою збіднення конвертерних шлаків кислого і основного конвертування їх піддають магнітній сепарації для витягання частинок феронікелю. з поверненням магнітного продукту на переробку в конвертери.

Після двоступеневого «морого» газочищення в скруберах і струменевих газопромивачах (ступінь уловлювання пилу 96,0 %) гази від конвертерів викидаються в атмосферу через трубу заввишки 100 м. Пульпа (вода з суспензією уловленого пилу) подається на освітлювання в систему оборотного водопостачання. Шлам, в кількості 20...25 тис. т на рік, після природної сушки повертається на рудний склад як вторинна сировина.

Виробництво феронікелю – енергоємне. Витрати на електроенергію в собівартості феронікелю складають 32...35 %. Питома витрата електроенергії на металургійну переробку 1т сухої руди складає 810 кВт·год/т або 78200 кВт·год на 1т нікелю. Витрата антрацитового штибу - 107 кг. Загальна питома витрата електроенергії на 1 т феронікелю, що містить 6 % (Ni+Co), так званого базового феронікелю, складала 4,51 тис. кВт·ч, а технічного кисню - 76,5 м³. На 1 т феронікелю витрачається 23,1 кг вогнетривів і 14 кг кальцинованої соди.

2.5.6.4 Сучасний стан виробництва на ПФК

У кінці 2003 р. стався рестарт комбінату, при якому керівництво підприємства відмовилося від використання місцевої сировини, та перейшло на вживання руди, багатшої за вмістом нікелю з родовищ в Новій Каледонії та Індонезії. Виробництво почалося за давальницькою схемою: замовник дає на переробку сировину і, згідно з контрактом, забирає готову продукцію. Весь нікель вирушає за кордон.

Основні металургійні переділи залишилися колишніми: - випалення рудної суміші з відновником (4,0...4,5 % антрацитний штиб, горішок) в трубчастих печах, що обертаються, з частковим відновленням оксидів металів; плавка отриманого гарячого недогарку безперервним способом в рудоплавильних електропечах потужністю 40 МВт, з шістьма самоспікаючимися електродами діаметром 1,2 м. В результаті плавлення виходить чорновий феронікель (17...18 % нікелю, 3,0...5,0 % кремнію, 1,7...2,0 % хрому, 2,2...2,5 % вуглецю, 0,25...0,3 % сірки, 0,02...0,03 % фосфору), який поступає на позапічну десульфуріацію в ковшах і на рафінування від домішок у вертикальних конвертерах з верхнім кисневим дуттям. Товарний феронікель у вигляді чушок масою 30...40 кг містить близько 20 % нікелю, останнє – залізо, за наявності, менше 0,1 % домішок.

Технологія, упроваджена на комбінаті, на якому працюють 2 тисячі працівників, дозволяє випускати феросплавів більше, ніж, наприклад ЮУНК, на якому працюють 9,5 тисяч чоловік.

При рудному плавленні на кожну тону феронікелю виходить 5...6 тон відвального електропічного шлаку, %: 0,08 Ni; 8,5 FeO; 55,3 SiO₂; 31,1 MgO; 2,8 CaO; 1,8 Al₂O₃. Всі відвальні шлаки від виробництва феронікелю використовуються по різних напрямках без складування. Так, основні залізокальцієві шлаки від рафінування феронікелю споживаються в чорній металургії для промивання горнів доменних печей. Відвальні гранульовані високомагnezійні електропічні шлаки частково використовуються для здобуття абразивних та фільтруючих матеріалів. Можливе використання цих шлаків

при здобутті звичайних і жароміцних бетонів. Проте основна маса понад 85 % використовується для рекультивації кар'єрів.

За 2005 рік і перше півріччя 2006 року введено нових об'єктів на суму понад 15 мільйонів доларів США, у тому числі введений в дію газопровід протяжністю 100 км і здійснений перекид опалювання трубчастих печей з мазуту на природний газ, введений в дію розморожувач на 12 вагонів, відділення сушки руди в обпалювальному цеху. Особлива увага приділяється екології і безвідходній металургійного виробництва. Об'єм шкідливих викидів в порівнянні з першим півріччям 2005 року зменшений на 30 %, площа шлакових відвалів скорочена в 1,5 рази за рахунок рекультивації. Ведеться будівництво газоочистки конверторного відділення. Працює установка по здобуттю хромового концентрату з місцевих бідних хромовмісних руд продуктивністю 2,5 тони хромового концентрату (40...45 % Cr₂O₃) на годину або до 10,0 тисяч тон на рік.

2.5.7 Пірометалургійна переробка окислених нікелевих руд

2.5.7.1 Підготовка руд до плавки на штейн

Технологічна схема плавки окислених нікелевих руд на штейн на ЮУНК наведена на рис. 2.25.

Плавка проводиться в шахтних печах, в яких успішно можна переробляти тільки шматкову, міцну і бажано пористу шихту[X].

Підготовка руди перед шахтною плавкою зводиться до її сортування і усереднювання на складі, грохоченню і дробленню крупних шматків, приготуванню необхідної суміші шихтових матеріалів (шихти) і їх укрупненню. Усереднювання окисленої нікелевої руди з-за її великої неоднорідності проводять на всіх етапах здобичі, транспортування на завод, складування і приготування шихти.

Розробку родовищ окислених нікелевих руд ведуть за розробленим графіком виїмки руди з випробуваних ділянок рудного тіла. Це забезпечує отримання середньостатистичного складу здобутої рудної маси. Випробування руди проводять вагонними порціями при її завантаженні в залізничні вагони (думпкари) на копальні і їх розвантаженні на рудному дворі металургійного заводу.

Якнайкращим способом приготування шихти є змішення різних сортів руди в механізованих шихтарниках. Усереднену руду піддають грохоченню на нерухомому колосниковому грохоті для виділення найбільш крупних шматків, які направляють на дроблення або викидають у відвал (крупні валуни).

Дроблення окисленої нікелевої руди, що є глинистою маломічною масою, проводять в молоткових дробарках ударної дії, в яких шматки руди, що завантажують, розбиваються на льоту молотками (билами), закріпленими на валу, що обертається.

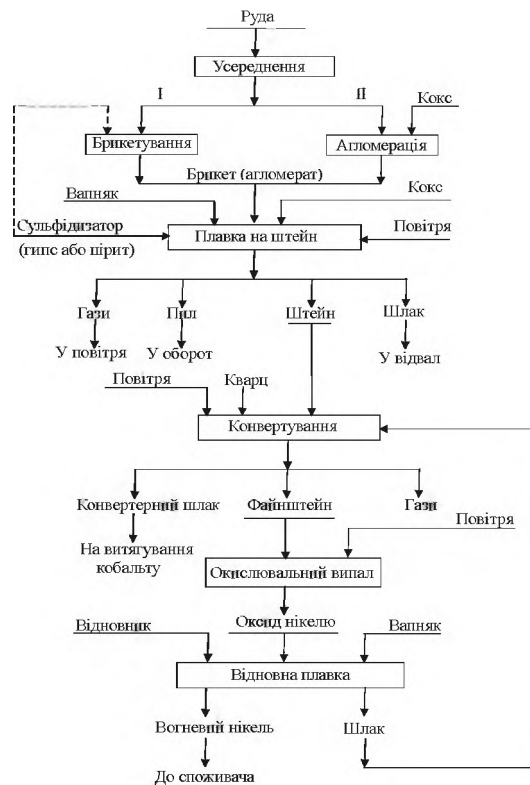


Рисунок 2.25 – Технологічна схема пірометалургійної переробки окислених нікелевих руд

Подальша підготовка шихти полягає в укрупненні методами брикетування або агломерації. Перед брикетування усереднену руду сушать та шихтують з сульфідизатором. Іноді сушать готові брикети. Сушать руду в трубчастих печах, що обертаються, завдовжки 10...11 м і діаметром 1,9...2,2 м при прямоточнім русі топкових газів і руди. Температура в завантажувальній частині печі 700...800 °С, на виході 120...180 °С. Брикети, що поступають в шахтні печі, повинні витримувати навантаження на роздавлювання не менше 12 кг на брикет. При тиску 5...10 МПа на валкових пресах

досягається міцність 12...30 кг/брикет. Розміри брикетів 78×58×30 мм та 80×50×20 мм. Оптимальна вологість шихти брикетування 12...18 %.

Валкові преси є найбільш простими і дешевими пристроями. Проте в роботі з окисленими нікелевими рудами виявляється ряд істотних недоліків, що часто приводять до браку брикетів. Основними з них є: швидкий знос осередків брикетів в бандажах; висока чутливість до складу та вологості шихти; непридатність методу для руд з підвищеним вмістом тальку.

Агломерація окислених нікелевих руд за рахунок спікання дрібної фракції руди в міцний кусковий і пористий матеріал (агломерат) була вперше застосована на ЮУНК. На цьому комбінаті працюють стрічкові агломераційні машини з просмоктуванням дуття з робочою площею 50 і 75 м²). Плавка агломерату в порівнянні з брикетами протікає інтенсивно і з меншою витратою палива.

Підготовка шихти до агломерації включає наступні операції: грохочене і дроблення, приготування шихти, змішенням компонентів шихти в барабанах - змішувачах з одночасним її зволоженням до оптимальної вологості 22...25 %.

До складу шихти агломерації входить: роздроблена до крупності 12...15 мм руда; 25 % від шихти зворотного агломерату; 12...15 % зворотного пилу; 8...11 % дрібного (3...5 мм) коксу.

Якість агломерату визначається мінімальним вмістом в шихті дрібної фракції і залежить від гранулометричного складу руди, оптимальної кількості палива і вологи, швидкості руху візків (1,1...4,5 м/хв.), розрідження у вакуум-камерах (4...9 кПа) і ряду інших чинників.

2.5.7.2 Відновно-сульфідуюча плавка

Метою шахтної плавки окислених нікелевих руд - є максимальне витягування нікелю і кобальту у штейн й ошлакування порожньої породи. Шихта складається з брикетів або агломерату, оборотних матеріалів, вапняку і сульфідизатору. Для створення необхідної температури в печі спалюють кокс за рахунок кисню дуття, що подається через фурми. Всі компоненти шихти і кокс вантажать в піч пошарово (порціями), строго до графіку завантаження, який скла-

дено на підставі металургійного розрахунку. Окрема порція завантаженої шихти називається колошею.

Використання вапняку як флюсу пов'язане з тим, що окислені нікелеві руди є крем'янистими. Сульфідизаторами можуть бути гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ або безмідний пірит FeS_2 . Гіпс при плавці водночас є флюсом, оскільки перетворюється у оксид кальцію CaO .

Плавку ведуть у відновній атмосфері для відновлення гіпсу і вищих оксидів заліза. При цьому частина оксидів заліза і нікелю відновлюється до вільних металів, які розчиняються в штейні. У зв'язку з тим що при шахтній плавці окислених нікелевих руд одночасно йдуть процеси відновлення і утворення сульфідів, вона і називається відновно-сульфідуючою.

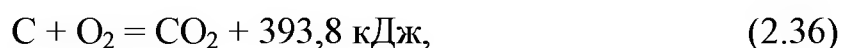
Основні фізико-хімічні процеси у шахтній печі: спалювання палива; відновлення і сульфідкування оксидів; штейно - й шлакоутворення; розділення шлаку і штейну.

2.5.7.2.1 Спалювання вуглецевого палива в шахтній печі

При шахтній плавці цей процес впливає на склад газової фази, температуру, а разом з цим і на питому продуктивність. Якість спалювання палива визначається швидкістю його горіння, повнотою використання теплотворної здатності і складом газової фази різних зон печі. А. Н. Кудрін і А.В. Ванюков досліджували змінення складу газової фази і температури в площині фурм на промислових шахтних печах, що працюють на холодному повітряному дутті.

Ними встановлено швидке падіння вмісту кисню у газах. На відстані 500 мм від гирла фурм воно стає близьким до нуля. Це свідчить про те, що горіння коксу за рахунок його взаємодії з киснем повітря протікає дуже швидко і швидкість горіння коксу не обмежує кількість дуття, яке може подаватися у піч. За те, що у зоні фурм кокс горить за рахунок кисню повітря, ця зона отримала назву кисневої.

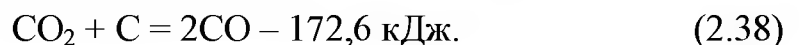
При невисокій швидкості дуття з фурм (20...25 м/с) горіння вуглецю протікає одночасно по реакціях:



При цьому утворюються гази з відношенням $\text{CO}_2:\text{CO}\approx 2$. Як виходить з реакцій (2.36) і (2.37), при спалюванні одного молу вуглецю до CO_2 виділяється більш ніж в три рази більше тепла, чим при його спалюванні до CO . Таким чином, горіння коксу у фурменній зоні протікає недостатньо ефективно. Його теплотворна здатність використовується всього на $\sim 70\%$. Це приводить як до перевитрати дефіцитного коксу, так і до зниження температури у фокусі печі.

Збільшення частки CO_2 в газовій фазі може бути досягнуте за рахунок збільшення швидкості течії повітря з фурм та використання підігрітого дуття.

Як показали дослідження А. Н. Кудріна і А. В. Ванюкова, вміст кисню у газовій фазі печі по висоті також швидко знижується і на рівні близько 500 мм від площини фурм стає рівним нулю. За межами кисневої зони починається зона газифікації. Вільного кисню в ній немає, головною реакцією горіння палива є взаємодія:



Ця реакція є основною причиною того, що вміст у газах CO зростає, а CO_2 – падає. Реакція (2.38) ендотермічна, тому температура у зоні швидко знижується. Максимальний вміст CO у ній досягає близько 25% (відношення $\text{CO}:\text{CO}_2=2,5$) і далі починає знижуватися. Ця зона також називається відновною. Вона сягає до висоти 1,5...2,0 м від площини фурм. Вище її вміст CO_2 у газах знову починає зростати. Кінцеве співвідношення $\text{CO}:\text{CO}_2$ у газах, що відходять з печі, близьке до одиниці. З-за цього використання тепло утворюючої здібності коксу досягає всього 65% .

Скорочення витрат коксу може бути досягнуте за рахунок підігріву дуття та збагачення киснем.

Характер горіння палива та розподіл газових потоків добре визначають температурне поле печі й загальні контури кисневої зони (рис. 2.26).

Як видно, найбільш висока температура досягається на межі кисневої зони печі на повітряному дутті - $1400\dots 1450\text{ }^\circ\text{C}$.

Збагачення дуття до $24,5\%$ O_2 підвищує максимальні температури у печі до $1600\dots 1650\text{ }^\circ\text{C}$.

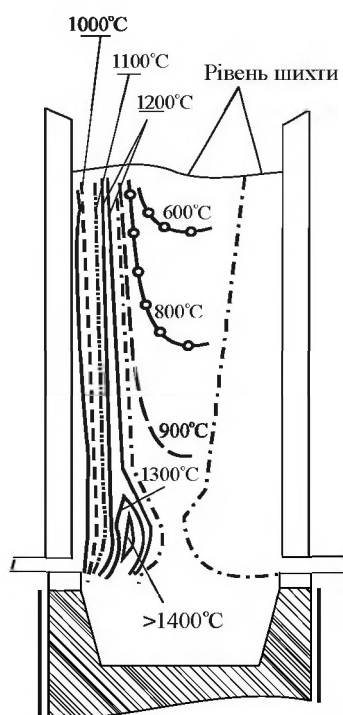
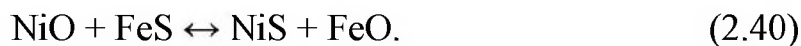


Рисунок 2.26 – Розподіл температури у шахті печі ЮУНК

2.5.7.2.2 Процеси відновлення і сульфідуювання

Оскільки основним завданням шахтної плавки окислених нікелевих руд є виділення нікелю і кобальту в штейн з маси порожньої породи, у в шихту плавки повинен вводитися сульфідизатор. Як сульфідизатор використовують гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ або пірит FeS_2 .

Пірит можна використовувати тільки в тому випадку, якщо він не містить значних кількостей міді. Хімізм сульфідуювання при використанні піриту відносно простий і описується реакціями:

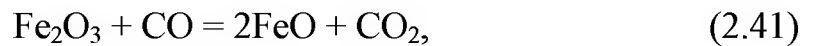


Константа реакції (2.41) виражається рівнянням

$$K_p = \frac{a_{\text{NiS}} \cdot a_{\text{FeO}}}{a_{\text{NiO}} \cdot a_{\text{FeS}}}.$$

Унаслідок більшої спорідненості нікелю до сірки і меншого до кисню рівновага реакції (2.41) сильно зміщена у бік утворення сульфиду нікелю. При використанні піриту участь в процесі приймає й елементарна сірка, що виділяється при дисоціації. Разом із сульфідуюванням при плавці окислених нікелевих руд, за рахунок CO га-

зової фази відбувається відновлення вищих оксидів заліза до нижчих і, частково, до металевого стану по реакціях:



а також відновлення оксиду нікелю по реакціях:



Теоретично реакція відновлення FeO до металу в твердому стані у шахтній печі неможлива, оскільки фактичне відношення CO:CO₂ нижче рівноважного для реакції



Проте за наявності рідких сульфідів, які добре розчиняють метали, вона певною мірою протікає. У цьому випадку впливає активність заліза у штейні. Як це витікає з рівняння константи рівноваги реакції (2.45)

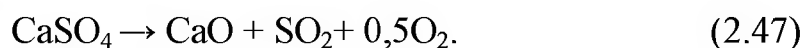
$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{Fe}}}{p_{\text{CO}} \cdot a_{\text{FeO}}}; \quad (2.46)$$

$$\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{a_{\text{Fe}}}{K_p \cdot a_{\text{FeO}}},$$

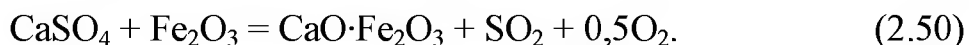
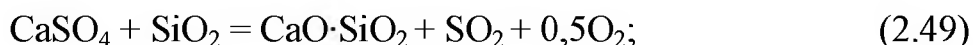
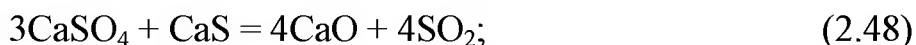
при малій активності заліза в розплаві сульфідів потрібне невелике співвідношення CO:CO₂.

В результаті часткового відновлення оксидів заліза і нікелю і розчинення металів в сульфідній фазі нікелевий штейн стає сплавом сульфідів і металів. Змінюючи витрату піриту, можна регулювати вміст нікелю в штейні. Очевидно, що чим бідніше за вмістом нікелю буде штейн, тим менше будуть електрохімічні і механічні втрати нікелю зі шлаками. Недоліком піриту є введення з ним в шихту додаткової кількості заліза, що збіднює штейн. Значно складнішим є хімізм сульфидування гіпсом. Це один з найміцніших сульфатів. Його повне обезводнення відбувається при нагріванні до температури вище 900 °С. При обезводненні гіпс втрачає свою міц-

ність, стає рихлим. Сульфат кальцію практично не розкладається при нагріванні його у повітрі до 1200 °С. Вище указувалося, що кисень в шахтній печі повністю використовується у фокусі печі і нагрівання гіпсу у верхніх горизонтах здійснюється в атмосфері, що практично не містить кисню. Це сприяє протіканню реакції його дисоціації. Вона починає протікати достатньо енергійно і при порівняно низьких температурах:



Якщо зіставити рівноважний тиск кисню для реакції (2.47), який при 1200 і 1300 °С відповідно рівне 3,0 і 11,6 кПа, з фактичним тиском кисню в газах шахтної плавки, то стане очевидним, що термодинамічне розкладання гіпсу в цих умовах повинне протікати з великою повнотою. Розкладанню гіпсу при нагріванні сприяє його взаємодія з сульфідами і оксидами, наприклад, по реакціях:



За даними В.І. Смирнова, реакція взаємодії сульфідів з сульфатами починає протікати із значними швидкостями при порівняно низьких температурах (600 °С). Термодинамічне співіснування в контакті сульфату з сульфідом кальцію, а також з іншими сульфідами неможливо. Все сказане вище свідчить про те, що значна кількість сірки гіпсу в шахтних печах фактично переходить в газову фазу. Необхідно, проте, враховувати, що швидкість розкладання гіпсу залежить від його крупності і сповільнюється із збільшенням розміру шматків, що обумовлене його повільним прогріванням і витратами теплоти на ендотермічні реакції. У шахтній печі нагрів гіпсу протікає у відновній атмосфері і тому разом з розкладанням гіпсу можливе відновлення його сульфату по реакції

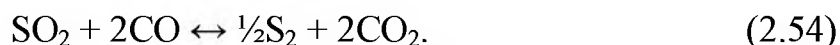
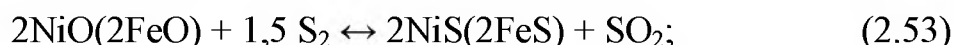
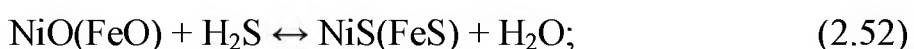


Дослідженнями В.Я. Мостовіча було показане, що відновлення тонкого порошку гіпсу із значною швидкістю протікає почина-

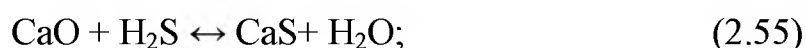
ючи з температури 700 °С. Проте навіть в найбільш сприятливих умовах, що відповідають атмосфері чистого СО, відновлення тонкоподрібненого гіпсу супроводжується його розкладанням і переходом сірки у газову фазу. При цьому чим вище температура, тим менша частка гіпсу може бути переведена в сульфід. Так, при 1200 °С у атмосфері чистого СО кількість гіпсу, переведеного в сульфід, небагато чим перевищує 50 %. Максимальний же вміст СО в газах шахтної печі досягає 25...30 %. Очевидно, що в цих умовах ступінь перекладу гіпсу в сульфід буде меншим.

Дослідження розподілу шихти у печі, виконані А. Н. Кудріним, показали, що гіпс в шихті зосереджується окремими острівцями. В результаті цього безпосередній його контакт з агломератом практично виключений і пряма їх взаємодія не має істотного практичного значення. Все це свідчить про те, що велика частина сірки гіпсу переходить в газову фазу і її засвоєння шихтою походить з газового потоку.

Найбільш активне засвоєння сірки з газів протікає при температурах початку розм'якшення агломерату (1000...1200 °С). Саме ця стадія, за даними термодинамічних розрахунків, повинна характеризуватися високим вмістом в газовій фазі елементарної сірки, H₂S або SO₂. З урахуванням цього реакції сульфідуювання у присутності гіпсу можуть бути виражені наступними рівняннями:



Разом з прямим сульфідуюванням агломерату розглянутими вище способами можливі також реакції з пилом, що містить сульфід кальцію та утворюється при взаємодії газової фази з вапняним пилом:



Швидкість процесів сульфідуювання визначається внутрішньою дифузиею нікелю і заліза в агломераті і тому мало залежить від кон-

центрації сірки в газовій фазі. Це у свою чергу приводить до того, що зміна витрати гіпсу практично не позначається на кінцевому складі штейну, оскільки надлишок його у вигляді СаО повністю переходить у шлак.

Паралельно процесам сульфідуювання протікає відновлення нікелю і заліза, причому відновлення заліза, як вже наголошувалося вище, стає можливим лише після того, як утворилися рідкі сульфідни. У свою чергу наявність розчинених металів сприяє засвоєнню сірки з газового потоку, наприклад, по реакції



Таким чином, процеси сульфідуювання і відновлення протікають спільно і кожен сприяє протіканню іншого. Додаткове відновлення оксидів має місце в горні печі при прямому контакті шлакового розплаву з коксом. Остаточна рівновага між оксидами і сульфідними розплаву встановлюється у внутрішньому горні печі і в зовнішньому відстійнику.

2.5.7.2.3 Штейни і шлаки нікелевої плавки

Основними складовими нікелевих штейнів є залізо, нікель, кобальт і сірка. Промислові нікелеві штейни зазвичай містять, %: 17...20 Ni, 16...20 S, 0,4...0,8 Co та до 1 Cu. Останнє майже цілком доводиться на залізо. Відмітною особливістю штейнів плавки окислених нікелевих руд є відносний недолік в них сірки проти стехіометрії, необхідної для повного перекладу всіх металів у сульфідни

Результати мінералогічного і хімічного аналізів застиглих штейнів шахтної плавки окислених нікелевих руд показують, що основною їх фазою є сульфідна, а також металева. Вміст металевої фази (твердий розчин заліза, нікелю і кобальту) у штейні може досягати 30...40 %. У ній знаходиться близько 40...60 % Ni; 60...70 % Co та 30...40% Fe від загального вмісту цих металів у штейні. У нікелевих штейнах знаходиться близько 2...3 % магнетиту, з яким асоційована невелика частина кобальту (~10 %). Останні метали утворюють сульфідну фазу. Присутність металевої фази (феронікелю) в нікелевих штейнах відбивається на особливостях процесу конвертації і на його тепловому режимі.

Вміст металевої фази у штейнах в значній мірі визначається видом вживаного сульфідизатору. При плавці з гіпсом, який вимагає більш відновної атмосфери в печі, штейни виходять більш металізовані.

Температура кристалізації нікелевих штейнів достатньо висока (1150...1200 °С), що створює певні труднощі, пов'язані з можливим утворенням настилів при веденні технологічного процесу. Унаслідок високого вмісту вільних металів штейни нікелевої плавки володіють підвищеною щільністю (5000...6000 кг/м³) і великим поверхневим натягненням (0,5...0,8 Н/м) в порівнянні з мідними штейнами. Обидва цих чинника сприятливо впливають на розділення фаз і зниження їх взаємної розчинності. Підвищення ступеня металізації штейна сприятливо позначається на витягуванні як нікелю, так і, особливо, кобальту.

Вихід штейну при плавці окислених нікелевих руд невеликий і складає залежно від вмісту нікелю в руді 3...8 %. Основну масу розплаву складає шлак, вихід якого досягає 100...120 % від маси руди. Тому всі основні показники плавки - витрата коксу, питомий проплав, витягування нікелю і кобальту в штейн, витрата флюсів та ін. - значною мірою визначаються складом і властивостями відвальних шлаків. Вміст основних компонентів в шлаках коливається приблизно в наступних межах %: 0,12...0,18 Ni; 0,008...0,020 Co ; 42...48 SiO₂; 18...21 FeO; 13...18 CaO; 7...12 MgO; до 2 Cr₂O₃; 4...10 Al₂O₃.

З числа фізико-хімічних властивостей шлакових розплавів найбільший інтерес представляють в'язкість шлаків, їх поверхневі властивості, розчинність в шлаках сульфідів. Для обґрунтованого вибору оптимального складу шлаку необхідно враховувати сукупність всіх чинників у взаємозв'язку. Нижче розглядається вплив кожного з чинників окремо.

Сприятливий вплив підвищення вмісту FeO виявляється у зниженні температури плавлення і в'язкості шлаку, проте при цьому зростають його щільність і розчинність сульфідів і зменшується міжфазне натягнення на межі розділу штейн – шлак, що сприяє втратам нікелю і кобальту зі шлаком. При зростанні вмісту FeO в шлаках полегшується його відновлення до металу, але й підвищу-

ється ступінь металізації штейну і вірогідність утворення феронікелевої настилі. Останнє обмежує граничний вміст FeO в шлаках шахтної плавки окислених нікелевих руд величиною 20 %. Вважають, що оптимальний вміст FeO в шлаках складає 16...18 %. Вміст FeO нижче 13 % не допускається з-за надмірного підвищення температури плавлення шлаку.

Збільшення вмісту SiO₂ в шлаку істотно підвищує його в'язкість і міжфазне натягнення і знижує вміст феритів. Згідно з практичними даними оптимальним для плавки є 42...43 % SiO₂. При подальшій інтенсифікації роботи печей бажане збільшення кислотності шлаку. Слід відзначити, що при підвищенні кислотності шлаку збільшується його перегрів, оскільки в'язкий шлак довше перебуває у фокусі печі.

При вмісті приблизно до 22 % CaO знижується в'язкість шлаку, зменшується його щільність і росте міжфазне натягнення. При більшому вмісті CaO надмірно підвищується температура плавлення шлаку, наступає його гетерогенізація і, як наслідок, підвищується в'язкість за рахунок випадання твердої фази. У заводських шлаках вміст CaO складає зазвичай близько 20 %.

При вмісті MgO до 8...10 % він сприятливо впливає на властивості шлаків, але при надмірному його підвищенні утворюються тугоплавкі шпінелі і силікати, що викликає різке підвищення температури плавлення і в'язкості шлаків.

Присутність Al₂O₃ у невеликій кількості (7...9 %) впливає на властивості шлаків сприятливо, аналогічно впливу SiO₂. Унаслідок високого вмісту в шлаках SiO₂ сумарний вміст SiO₂ + Al₂O₃ не повинен перевищувати 50 %.

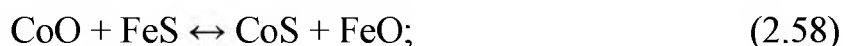
Порівняно вузький діапазон складів шлаку, на яких можлива нормальна робота шахтних печей, вимагає ретельною шихтовки руд різних сортів. Непостійність складу шихти викликає перевитрати коксу і, часто, підвищені втрати металів. Жорсткі вимоги до складу шлаків повинні бути віднесені до недоліків процесу шахтної плавки окислених нікелевих руд.

Практика роботи ЮУНК та інших підприємств показала, що величина відношення вмісту нікелю у штейні й в шлаку достатньо стабільна і близька до 100; при бідних штейнах вона менша, ніж

при багатих, що обумовлене нижчим міжфазним натягненням.

При збільшенні ступеня окисленості системи штейн - шлак, яка може бути охарактеризована підвищенням вмісту магнетиту в шлаку і зменшенням ступеня металізації штейну, а також відсутністю термодинамічної рівноваги в системі, розчинність нікелю в шлаку може, істотно зростати. Відповідно до цього необхідно підтримувати більш відновну атмосферу і велику металізацію штейну.

На відміну від нікелю навіть при малому вмісті магнетиту велика частина кобальту втрачається зі шлаками в розчиненому стані в результаті реакцій катіонного обміну. Розподіл кобальту між штейном і шлаком із задовільним ступенем точності підкоряється закону діючих мас, що пояснюється близькістю властивостей заліза і кобальту. Обмінні взаємодії між з'єднаннями заліза і кобальту описуються наступними реакціями:



Витягування кобальту з шихти зростає при підвищенні ступеня металізації штейну і зниженні в ній вмісту кобальту, а також зменшенні температури розплавів при постійному їх складі. У реальних умовах шахтної плавки зниження температури, проте, супроводжується зазвичай підвищенням вмісту магнетиту в шлаках і зменшенням ступеня металізації штейну, що вносить істотні корективи до розподілу кобальту. У реальних умовах при переробці окислених нікелевих руд коефіцієнт розподілу кобальту між штейном і шлаком близький до 20.

Важливими напрямками зниження втрат нікелю й кобальту зі шлаками є: підвищення ступеня металізації штейну, зниження активності FeO і Fe₃O₄ у шлаку, створення умов для найкращого розділення фаз.

2.5.7.2.4 Показники роботи шахтних печей

Плавку окислених нікелевих руд здійснюють в шахтних печах збільшеного перетину у площині фурм – до 23,4 м² (1,6×14,6 м). Від шахтних печей мідної плавки вони відрізняються більшою висотою

(до 6,3 м), великим об'ємом внутрішнього горну і профілем самої печі у вертикальному перетині - або прямолінійний, або звужується догори.

Усі шахтні печі нікелевої промисловості обладнані кесонами випарного охолодження. При цьому випарне охолодження застосовується для всього шатрового колошнику і частини газоходу. Печі обладнані зовнішнім горном, який фактично виконує роль накоплювача штейну. У нім одноразово знаходиться до 10 т штейну і 3 т шлаку. Випуск шлаку з зовнішнього горну здійснюють безперервно через льотку по жолобу на грануляцію. Штейн випускається періодично через шпур у міру потреби конвертерного переділу.

У структурі витрат на переділі шахтної плавки окислених нікелевих руд основна доля витрат при плавці доводиться на дорогий і дефіцитний кокс (60,3...76,0 %). Питома витрата коксу при переробці окислених нікелевих руд дуже висока і досягає 40 т/т нікелю, що є серйозним недоліком процесу. Приведені в табл. 2.14 дані свідчать про те, що, не дивлячись на збагачення дуття киснем, підвищення швидкості подання дуття та інші заходи показники плавки невисокі. Питомий проплав нікельвмісних матеріалів порівняно низький для шахтної плавки, витягування нікелю в штейн на деяких заводах не перевищує 75 %, при цьому на долю втрат зі шлаками доводиться 16...18 % нікелю від його вмісту у початковій сировині, останнє – механічні втрати і пил.

Таблиця 2.14 – Показники роботи нікелевих заводів з різною підготовкою сировини і з різним дуттям

| Показники | Плавка агломерату на дутті, збагаченому киснем | Плавка брикетів на дутті, збагачен (Росія) | Плавка агломерату й окатишів на підігретому дутті на (Нова Каледонія) | Плавка рудно-кокових брикетів на повітряному дутті (Росія) |
|---|--|--|---|--|
| Питома витрата дуття, м ³ /(м ² ·хв.) | 63 | 45...50 | 35 | 45 |
| Пружність дуття, кН/м ² | 18,0 | 11,0 1 | 25,0 | 9,0...11,0 |
| Температура дуття, °С | 15 | 15 | 850 | 15 |
| Вміст O ₂ в дутті, % | 24,3 | 24,5...25,0 | 20,8 | 20,8 |
| Витрата, % от маси нікельвмісних матеріалів: | | | | |
| - коксу | 21,9 | 29,0 | 21,0 | 33,0 |

Продовження таблиці 2.14

| | | | | |
|--|---------|-----------|------|---------|
| - гіпсу | 10 | 5...8 | — | — |
| - піриту | 4...7 | 3...4 | — | 5...7 |
| - вапняку | 20...30 | 18...22 | — | 20...22 |
| Питомий проплав нікель вмісних матеріалів, т/(м ² ·добу). | 41,2 | 35,0 | 55,0 | 30,0 |
| Вихід, % від маси нікельвмісних матеріалів: | | | | |
| - шлаку | 110 | 110 | 85 | 100 |
| - штейну | 6,5 | 5,5...6,5 | — | 10 |
| - пилу | 20 | 12 | — | 8 |
| Розподіл Ni між продуктами плавки, %: | | | | |
| - штейн | 68 | 75 | 87 | 82,3 |
| - шлак | 18 | 16 | — | 13,0 |
| - пил | 14 | 9 | — | 4,7 |
| Відношення Ni _{штт} /Ni _{шл} | 94,4 | 98,0 | 100 | 110 |

Значні резерви підвищення прямого витягування нікелю у штейн полягають в зменшенні пилевиносу і механічних втрат, а також у зниженні вмісту нікелю у шлаках. Це, зокрема, підтверджується істотно великим витягуванням нікелю у штейн (87%), досягнутим на заводі «Даніамбо». Витягування кобальту у штейн при шахтній плавці окислених нікелевих руд не перевищує 50 %. При цьому навіть при здобутті металізованих штейнів відношення $Co_{штт}:Co_{шл}$ не перевищує 20 при абсолютному вмісті кобальту у шлаках близько 0,020...0,025 %.

Таким чином, показники плавки не можуть задовольняти сучасним високим вимогам. Необхідно як вдосконалювати існуючі технології, так і шукати принципово нові технологічні рішення. При цьому слід враховувати, що низький вміст нікелю і кобальту в рудах, непіддатливих збагаченню звичайними методами, буде зв'язаний з необхідністю використання значних кількостей дорогого коксу.

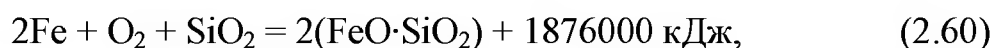
2.5.7.3 Переробка нікелевого штейну на вогняний метал

2.5.7.3.1 Хімізм процесу конвертування

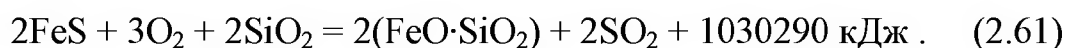
Відмітною особливістю штейнів, що отримані з окислених нікелевих руд, є наявність в них, окрім сульфідів, розчиненого феро-нікелю і менший в порівнянні із стехіометричним вміст сірки. Мета

процесу конвертування - отримати нікелевий фінштейн (практично чистий Ni_3S_2) за рахунок окислення головним чином заліза і сірки, пов'язаної з ним. При цьому одночасно ставиться завдання максимально можливого окислення кобальту і перекладу його в конвертерний шлак, який служить сировиною для його витягання. Якщо кобальт не відокремити на цій стадії технології, то він весь перейде у товарний нікель. Унаслідок наявності в нікелевих штейнах двох головних фаз – металевої та сульфідної - процес конвертування умовно складається з двох періодів.

Згідно даних А. В. Ванюкова і Н. І. Уткіна, спочатку окислюється вільне залізо по реакції



а потім його сульфід по реакції



Про те, що реакція (2.60) протікає першою, свідчить відсутність виділення SO_2 на початку продування. Поки штейн містить металеве залізо реакція окислення сірчистого заліза протікати не може. Якщо навіть і окислюватиметься передчасно якась кількість FeS , то негайно SO_2 окислить відповідну кількість металевого заліза по реакції



Реакції (2.60) і (2.62) не відображають дійсного механізму протікання процесу окислення, а лише фіксують кінцевий його результат. Окислення заліза штейну протікає в дифузійній області і залежить, з одного боку, від швидкості дифузії заліза до поверхні розділу фаз, а з іншої – від руху газового міхура через шар штейну. Останній, проходячи через шар розплаву, контактує все з новими і новими порціями штейну, внаслідок чого швидкість реакцій визначатиметься дифузією кисню в газовому міхурі. За наявності шлаку можливе розчинення сульфиду заліза в нім, що не виключає вірогідності його окислення при контакті газового міхура зі шлаком. Частково може протікати також окислення FeO шлаку до магнетиту з його подальшим відновленням металевим залізом по реакції

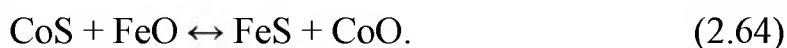


Таким чином, процес окислення металевого заліза є складний комплекс взаємодій. Для практики важливо, що всі ці процеси протікають дуже швидко, забезпечуючи майже повне використання кисню при будь-якій прийнятній для практики інтенсивності дуття.

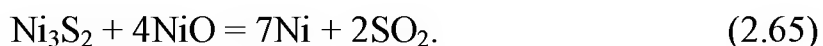
Необхідно звернути увагу на те, що реакція (2.60) протікає з істотно більшим виділенням тепла, чим реакція (2.61). Це приводить до того, що конвертування нікелевих штейнів йде гарячіше, ніж мідних штейнів, і вимагає більшої кількості холодних присадок, причому для цього часто використовують нікелевий лом і відходи. Високі температури дозволяють отримувати при конвертуванні нікелевих штейнів кисліші шлаки (до 30 % SiO_2) з істотно меншим вмістом магнетиту, що у свою чергу приводить до зниженого вмісту нікелю в шлаках. При цьому споживання кварцу на одиницю маси кисню по реакції (2.61) в три рази вище, ніж по реакції (2.60).

Другий період - окислення сірчастого заліза - починається лише після того, як окислиться основна маса металевого заліза, тобто з того моменту, коли спади вільної енергії окислення металевого заліза і його сульфїду порівнюються. Цей період практично повністю аналогічний першому періоду конвертування мідних штейнів, за винятком того, що процес з нікелевими штейнами протікає при вищих температурах. Кінцевим продуктом конвертування є нікелевий фінштейн (майже чистий сульфїд нікелю, що містить біля 78 % Ni і 22 % S). Окремо зупинимось на поведінці кобальту при конвертуванні. По спорідненості до сірки і кисню кобальт займає проміжне положення між нікелем і залізом. Цим пояснюється поступове зростання вмісту кобальту в конвертерних шлаках у міру окислення заліза штейну і підвищення вмісту в нім кобальту.

Дійсно, у міру зменшення вмісту FeS в штейні пружність дисоціації його поступово зменшується і при якомусь вмісті стає рівній пружності дисоціації сульфїду кобальту. З цієї миті сульфїди заліза і кобальту починають окислюватися паралельно. Співвідношення їх активності визначається рівновагою реакції



Оскільки процес видалення заліза протікає в дві стадії, створюються досить широкі можливості управління розподілом нікелю і кобальту між сульфідною і оксидною фазами. Вирішальне значення тут має розподіл кобальту. Перекладу кобальту в шлак сприяють зменшення вмісту заліза в сульфідній фазі, зменшення ступеня її металізації і підвищення температури, оскільки константа рівноваги реакції (2.64) зростає з температурою. Як вище сказано, при переробці окислених нікелевих руд кобальт витягується з конвертерних шлаків. Тому при конвертуванні необхідно забезпечити максимальний його переклад в шлак. З цією метою стадію, що завершує конвертування, необхідно вести при високій температурі з отриманням багатого по нікелю сульфідної маси з мінімальним вмістом заліза. Глибоке видалення заліза з нікелевого фінштейну диктується також необхідністю отримання нікелю відповідних стандарту марок. Операція конвертування нікелевого штейну завершується отриманням фінштейну. Пряме отримання металевого нікелю у цьому процесі по аналогії з отриманням металевієї міді в другому періоді зустрічає серйозні труднощі. Реакція між сульфідом і оксидом нікелю



протікає з помітною швидкістю лише при температурах вище 1700 °С. Такі високі температури при звичайному конвертуванні не можуть бути отримані унаслідок як недовліку теплоти, що виділяється при протіканні реакції окислення сульфїду нікелю на повітрі, так і непридатності горизонтального конвертера для здійснення такого високотемпературного процесу.

2.5.7.3.2 Практика конвертування нікелевих штейнів

У апаратурному оформленні і в організації виробництва процес конвертування нікелевих штейнів практично не відрізняється від конвертування мідних штейнів. В той же час йому властиві деякі специфічні особливості. У зв'язку з малим виходом штейну при шахтній плавці зазвичай використовують конвертери невеликої ємності (20...30 т). Більша кількість теплоти, що виділяється при окисленні нікелевих штейнів, і вищі температури процесу приводять

до того, що термін служби конвертерів зменшується деколи до 7...12 днів замість 30 для мідних штейнів. Гази, що виходять при переробці нікелевих штейнів, в середньому бідніші за гази процесу конвертування мідних штейнів, унаслідок того, що на стадії окислення металевого заліза SO_2 не виділяється. Це вносить значні труднощі при їх використанні і захисті навколишнього середовища. Вирішення проблеми може бути знайдене тільки при здійсненні процесу в безперервному режимі. Основні продукти процесу – нікелевий фінштейн і конвертерний шлак. Нікелевий фінштейн зазвичай містить, %: 76...78 Ni; 19...21 S; 0,2...0,4 Fe; 0,5...0,9 Co і до 2,0 Cu. Більш повно видаляти з фінштейну залізо і кобальт не доцільно, оскільки це приведе до початку інтенсивного окислення нікелю і збільшенню його переходу у шлак. Середній склад конвертерних шлаків наступний, %: 0,7...1,2 Ni; 0,2...0,5 Co; 27...30 SiO_2 ; 49...53 Fe і до 3,0 MgO. Такі шлаки в даний час обов'язково об'єднуються з отриманням відвальних шлаків і кобальтового штейну (автоклавної маси). Нижче приведені основні техніко-економічні показники процесу конвертування нікелевих штейнів на ЮУНК.

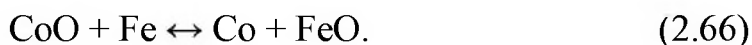
| | |
|---|----------|
| Вміст нікелю у штейні, %..... | 15...18 |
| Тривалість операції, години | 12 |
| Використання конвертера під дуттям, % | 60 |
| Переробка холодних присадок, % до маси рідкого штейну | 80...100 |
| Витрата на 1 тону фінштейну: | |
| - повітря, тис. м ³ | 10,3 |
| - кварцового флюсу, т | 2,0 |
| - вогнетривів, кг | 102 |
| Пряме витягування нікелю у фінштейн зі штейну, % | 90,8 |
| Кампанія конвертера, доби | 8...10 |

2.5.7.3 Збіднення шлаків від конвертування нікелевого штейну

Збіднення конвертерних шлаків в даний час проводять методом їх перемішування з бідним штейном в спеціальних конвертерах, електропічним і комбінованим способами.

Збіднення шлаку у конвертерах проводять металізованими штейном шахтних печей. Такий штейн є по відношенню до конвертерного шлаку нерівноважним і відповідно до зворотних реа-

кцій (2.41) і (2.65) при контакті з шлаком обідняє його. Металеве залізо штейну сприяє повноті переходу кобальту в сульфідну фазу по реакції



Збіднення конвертерних шлаків проводять у наступному порядку. Рядовий конвертерний шлак з конвертера 1 (рис. 2.27) заливають у збіднювальний конвертер 2, в якому знаходяться 1,0...2,0 ковші пічного штейну. Після короткочасного продування розплаву повітрям з метою його перемішування шлак відстоюють від штейну протягом 10...12 хвилин при підігріві конвертера форсункою.

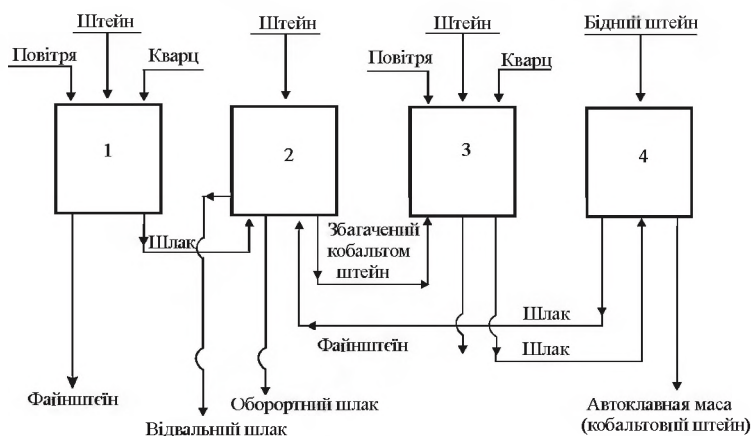


Рисунок 2.27 – Схема збіднення конвертерного шлаку

Після зливу збідненого шлаку з конвертеру 1 у нього заливають наступну порцію шлаку на попередньо перемішаний штейн і повторюють цикл продування — відстоювання. Так повторюють декілька фаз. Вміст кобальту в сульфідній фазі поступово доводять до 1,8...2,5 %. Проте відвальні шлаки (менше 0,14 % Ni і 0,06 % Co) отримують на штейні, що містить не більше 1,3 % кобальту. Шлаки, отримані на більш багатій масі, є зворотними. У конвертері збіднення витягують у штейн 75...80 % кобальту і до 90 % нікелю.

Штейн, який збагачено кобальтом, далі заливають у конвертер рафінування 3, де звичайним продуванням сульфідного розплаву отримують конвертерну масу і багаті вторинні конвертерні шлаки (~1,6 % Co). Сульфідну масу при цьому рафінують від кобальту два-три рази, продуваючи кожного разу з невеликою порцією пічного штейну. Багаті вторинні шлаки з конвертера рафінування пе-

реливають в конвертер збагачення 4, де їх обробляють аналогічно операції збіднення. Для сульфидування кобальту і нікелю в цьому випадку бажано використовувати штейн із вмістом нікелю не більше 6...10 %. Отриманий в конвертері 4 сульфідний розплав містить 4...5 % кобальту. Цей продукт називають автоклавной масою або кобальтовим штейном і направляють на виробництво кобальту або його солей. Електропічне збіднення конвертерних шлаків проводять у стаціонарних трьохелектродних печах у одну або дві стадії. Процес ведуть з добавкою відновника і сульфідизатору (піриту або пічного штейну).

Комбінована схема передбачає трьохстадійне збіднення з проведенням першої і третьої стадій в електропечах, а другої стадії – в конвертері. Збіднення конвертерних шлаків нікелевого виробництва в конвертерах в порівнянні із збідненням в електропечах дешевше, дозволяє повніше витягувати нікель і кобальт, але відрізняється громіздкістю, потребує водночас у роботі до 7 конвертерів і створює напруженість у роботі мостових кранів і ковшового господарства. Двохстадійне збіднення в електропечах характеризується достатньо високим витягуванням нікелю (до 98 %) і кобальту (до 90 %). Недоліком цієї технології є велика витрата електроенергії (до 650 кВт·годин/т шлаку) і низька питома продуктивність печей [5,75 т/(м²·добу)].

2.5.7.3.4 Окислювальний випал нікелевого фінштейну

Переробка нікелевого фінштейну може бути здійснена декількома методами. Зокрема, можливе електролітичне рафінування сульфідних анодів з отриманням катодного нікелю і елементарної сірки як у водних розчинах, так і в розплавленому електроліті; автоклавне розчинення з подальшим очищенням розчину і виділенням нікелю; пряме водневе відновлення сульфідів і ряд інших методів. У практиці переробки нікелевого фінштейну на ЮУНК та інших підприємствах знайшла застосування двохстадійна технологія, що включає випал «намертво» з подальшим відновленням оксиду нікеля до металу. Кінцевим завданням переробки нікелевого фінштейну є отримання товарного вогняного нікелю. По ГОСТ

849-70 вогняний нікель випускають марок НЗ і Н4, в яких вміст нікелю з кобальтом повинен бути не менше 98,6 та 97,6 %, відповідно. Оскільки такий нікель в основному застосовують в чорній металургії, то жорсткі вимоги пред'являють лише до вмісту в нім сірки (до 0,03...0,04 %).

Кобальт, що міститься у фاینштейні, не робить шкідливого впливу на якість сталі. Шкідливою домішкою у нікелю є мідь. Для видалення міді з частковим витяганням кобальту в технологічну схему виробництва вогняного нікелю включено операцію сульфат-хлоруючого випалу з подальшим вилюговуванням недогарку.

Особливістю нікелевого фاینштейна є низька температура його плавлення. Евтектика Ni-Ni₃S₂ має температуру плавлення 645 °С, а чистий сульфід нікелю плавиться при 788 °С. У зв'язку з цим в процесі випалу неминуче відбувається оплавлення і укрупнення частинок, що утрудняє повне видалення всієї сірки за одну стадію. Тому окислення доводиться проводити у дві стадії. Це обумовлено також необхідністю включення між стадіями проміжного сульфат-хлоруючого випалу.

Першу стадію окислювального випалу фاینштейну здійснюють в печах КС. При освоєнні цього процесу зустрілися з великими труднощами у зв'язку із спіканням матеріалу. Вихід був знайдений в здійсненні процесу при температурах 900...1200 °С, які вище за температуру плавлення фاینштейну. При високих температурах в киплячому шарі окислення рідких сульфідів протікає відразу з утворенням твердого закису нікелю по реакції (2.4) та



Твердий оксид покриває частинки, що окислюються з поверхні, шаром тугоплавкого матеріалу. Це перешкоджає їх злиттю і запобігає спіканню. Швидкість окислення при цьому обмежується дифузією кисню через окалину. При цьому вирішальний вплив на швидкість окислення, а отже, і на ступінь десульфуризації надають крупність матеріалу, що опалюють, і температура.

Перед випалом нікелевий фاینштейн розливають в плити завтовшки до 200 мм, які після охолодження піддають дробленню і подрібненню. Розбивання плит здійснюють пневматичними при-

строями. Крупне дроблення ведеться в щічних дробарках, подрібнення – в млинах Круппа сухого помелу з ситами. При подрібненні фاینштейну не можна допускати його забруднення залізом, оскільки очищення від заліза в подальших операціях відсутнє. З цією метою дробарки і млини виготовляють з нікелевої сталі або з чистого нікелю. Від крупності помелу залежать величина питомої поверхні, і отже, швидкість окислення і повнота видалення сірки. Проте надмірно дрібний помел збільшує виніс пилу при випалі.

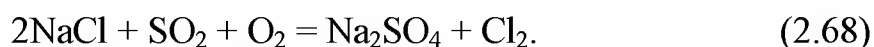
Печі КС для випалу нікелевого фاینштейну схожі з печами, що використовують у металургії цинку і міді, але мають ряд конструктивних особливостей: збільшений розвантажувальний пристрій вгорі, що знижує швидкість газів на виході з печі і зменшує виніс недогарку; крім того, розвантаження недогарку проводять не через зливний поріг, а з рівня поду. Його регулюють стопором або дисковим затвором.

Випал нікелевого фاینштейну на першій стадії характеризується наступними техніко-економічними показниками.

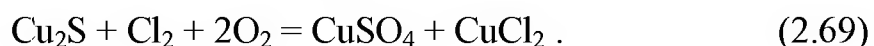
| | |
|---|------------|
| Площа поду печей, м ² | 7,2...7,9 |
| Висота печі, м | 9,0...10,5 |
| Висота киплячого шару, м | 1,5...3,5 |
| Температура в киплячому шарі, °С | 900...1000 |
| Витрата повітря, м ³ /ч | 3,5...4,5 |
| Питома продуктивність печей, т/(м ² ·добу) | 5...10 |
| Вміст сірки в огарку, % | 1...3 |
| Вміст SO ₂ в газах, % | 5...8 |
| Кількість оборотного пилу, % від маси фاینштейну | 20...25 |

Частину недогарку першої стадії окислення фاینштейну направляють на сульфат-хлоруєчий випал для максимального перекладу міді і часткового кобальту в розчинну форму. Процес здійснюють за рахунок фізичного тепла недогарку в трубчастому реакторі, який розташовано під піччю КС,. Початкова температура випалу 750...800 °С. У міру проходження матеріалу через реактор вона знижується до 400...500 °С. Для хлорування зазвичай використовують сильвініт (природна суміш NaCl і KCl). Для успішного протікання процесів утворення водорозчинних хлоридів і сульфатів необхідно, щоб вміст сірки в огарку був 1...3 %. Утворення сульфатів

фатів протікає при порівняно низькій температурі (550...650 °С) і відношенні $\text{SO}_2:\text{O}_2=2:1$. Активним хлоруючим агентом є елементарний хлор у момент його виділення за реакцією



Найповніше переводиться в хлориди і сульфати мідь, у меншій мірі - кобальт. Дослідження Уральського політехнічного інституту показали, що при підвищених температурах (600...700 °С) переважно утворюється хлорид міді CuCl_2 , а в області нижчих температур (400...500 °С) зростає частка сульфатів. Співвідношення між хлоридами і сульфатами в огарку залежить від зміни температури з часом і складу газової фази. Взаємодію у трубчастому реакторі можливо описати реакцією:



Недогарок, що виходить в результаті сульфат-хлоруючого випалу, прямує на вилуговування на вакуум-фільтри. Осад промивають спочатку водою, а потім слабким розчином сірчаної кислоти. В результаті з недогарку витягується до 80 % міді і до 30 % кобальту. Мідь, нікель і кобальт, що перейшли в розчин, облягають содою і у вигляді карбонатів повертають у виробництво.

Вилужений недогарок містить, %: 75...76 Ni; 0,15...0,25 Cu; 0,45...0,5 Co; 0,3...0,4 Fe; 0,9...1,2 S. Разом з недогарком, що не піддавався сульфат - хлоруючому випалу, газоходним пилом і іншими оборотними матеріалами направляють на другу стадію випалу.

Для здійснення другої стадії використовують трубчасті печі, що обертаються. Процес ведуть у протитечійному русі газів і обпалюваного матеріалу. Температуру у розвантажувальному кінці печі підтримують на рівні 1250...1350 °С за рахунок спалювання вуглецевого палива (природного газу, мазуту). У завантажувальному кінці печі температура знижується до 700...800 °С. За час руху матеріалу по печі вміст сірки у недогарку знижується до 0,04 % і нижче. Нагрітий до високої температури оксид нікелю з обпалювальної печі поступає в розташований нижче її трубчастий холодильник. Для часткового відновлення оксиду нікелю до металу в холодиль-

ник завантажують відновник. Часткове відновлення (до 50...60 %) знижує енергетичні витрати при подальшому електроплавленні і сприятливо позначається на продуктивності плавильної печі.

Загальний вигляд трубчастої печі наведено на рис. 2.28. Піч має довжину близько 20 і внутрішній діаметр 1,6...2,2 м. У гарячій зоні її футерують високоглиноземною цеглиною, а в зоні низьких температур - шамотом. Ухил барабану $\sim 2^\circ$, швидкість обертання 0,8...1,2 об/хвилину. Холодильник є похилою трубою діаметром 1 м і завдовжки 10...14 м обертається із швидкістю 6 об/хвилину. Кут нахилу холодильника 4° . З поверхні кожуху холодильника зрошується водою. З боку завантаження холодильник усередині наполовину його довжини футерують вогнетривкою цеглиною. Охолоджений оксид нікелю по закритих тічках поступає в кубелі.

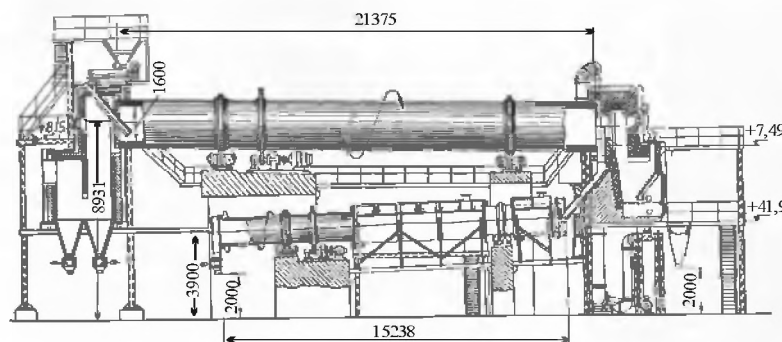


Рисунок 2.28 – Трубчаста піч, що обертається, для окислювального випалу з трубчастим холодильником

Для усунення механічних втрат недогарку з пилом перевантаження матеріалів здійснюють в закритих камерах, а гази йдуть через електрофільтри. Робота трубчастих печей характеризується наступними показниками.

Температура, $^\circ\text{C}$:

- у завантажувального кінця 750...800
- у розвантажувального кінця 1250...1300

Продуктивність по недогарку, т/добу 50...70

Пилевинос, % 15

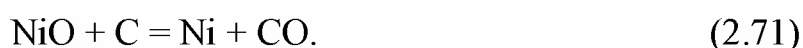
Вміст у недогарку, %:

- нікелю 77...78
- кобальту 0,40...0,45
- міді 0,40

| | |
|---|-------------|
| - заліза | 0,40 |
| - сірки | 0,02 |
| Витягування нікелю у закис, % | 99,3...99,5 |
| Витрата умовного палива, % від маси оксиду нікелю | 24 |

2.5.7.3.5 Відновлення оксиду нікелю до металу

На заводах відновлення закису нікелю ведеться з отриманням рідкого металу. Унаслідок високої температури плавлення нікелю (1455 °С) процес здійснюють в дугових електричних печах. У основі процесу відновлення лежить реакція (2.39) і наступні реакції:



Нікель володіє порівняно малою спорідненістю до кисню, тому його відновлення протікає легко і з великою повнотою. Разом з нікелем практично повністю відновлюються і оксиди домішок (Cu_2O , CoO , Fe_xO_y). Оксид міді відновлюється так само легко, як і оксид нікелю. Кобальт і особливе залізо володіють вищою спорідненістю до кисню, чим нікель, проте високі температури процесу і наявність надлишку відновника сприяють і їх високому ступеню відновлення. Відновлення кобальту і заліза полегшується їх розчиненням в рідкому нікелю. Концентрується в нікелю й сірка, що міститься у оксиду нікелю, відновнику і флюсах.

Високий ступінь попутного відновлення оксидів домішок і перехід їх в нікель обумовлюють високі вимоги до чистоти флюсів і палива. Саме тому кам'яне вугілля і кокс не придатні для отримання вогняного нікелю. Спочатку як відновник застосовували деревне вугілля. Його недоліком є мала насипна маса, що зменшує садку і продуктивність печі. Деревне вугілля замінили нафтовим коксом, який і використовують зараз на всіх заводах, що випускають вогняний нікель. Рідкий нікель здатний розчиняти кисень і вуглець (див. рис. 2.6, та рис. 2.7). Насичення нікелю вуглецем знижує температуру його плавлення. Для евтектичного сплаву Ni-Ni₃C вона становить 1319 °С. Цим широко користуються на практиці для зниження температури і витрати електроенергії в період наплавлення ванни. Товарний нікель повинен містити не більше 0,15 % С. Доведення

його по вуглецю здійснюють шляхом завантаження закису нікелю на навуглецьований метал за рахунок реакції

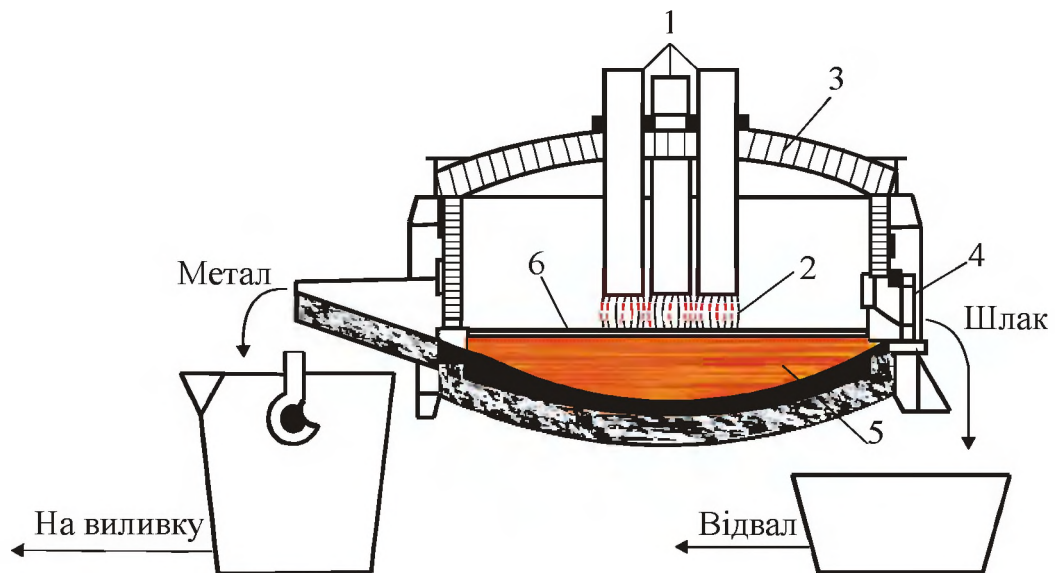


У ряді випадків для видалення надлишку кисню після видалення вуглецю ведуть розкислення нікелю феросиліцієм. Для видалення сірки у кінцевій стадії на поверхні ванни нікелю наводять вапняковий шлак. З цією метою у піч завантажують чистий CaCO_3 (наприклад, мрамур). Сірка з металу взаємодіє з CaO з утворенням сульфїду кальцію, який добре розчиняється у вапняковому шлаку:



Вміст сірки в готовому металі іноді знижують до 0,01 %, але за стандартом потрібно не вище 0,03...0,04 %. Роль шлаку полягає також в зменшенні теплового випромінювання від розжареного металу на склепіння, що збільшує термін його служби, і оберіганні поверхні розплавленого нікелю від зворотного окислення. Шлак, що виходить в цій операції, вертають зазвичай у конвертери.

Для здійснення відновної плавки оксиду нікелю на метал використовують сталеплавильні дугові печі (рис. 2.29). Їх характеристика наведена у табл. 2.15. Електропечі мають циліндрову форму, футеровани основною вогнетривкою цеглиною. Печі можуть нахилитися як у бік шлакового вікна, так і у бік льотки при випуску металу. Механізм нахилу розташований під піччю. Склепіння секційне, охолоджується водою. У склепінні є три отвори для пропускання графітизованих електродів, один отвір по центру - для завантаження шихти і бічний отвір - для відведення газів. Шихту, що складається із оксиду нікелю і нафтового коксу, завантажують з кубелів за допомогою мостового крану. Після закінчення завантаження здійснюють «запалення» дуги шляхом закорочування електродів на металізовану шихту. У разі плавки повністю невідновленого оксиду нікелю для запалення дуги на поверхню шихти завантажують нікелевий скрап. Плавлення ведеться до тих пір, поки в печі не накопичиться необхідна маса розплаву. Після цього проводять доведення металу шляхом завантаження оксиду нікелю і наводять шар вапнякового шлаку.



1 – електроди; 2 – дуга; 3 – зведення; 4 – вікно; 5 – розплав; 6 – шлак
Рисунок 2.29 – Схема дугової електропечі для плавлення нікелю

Таблиця 2.15- Характеристика дугових електропечей

| Параметр | ДСТ-1300 | РНБ-2250 | ОКБ-892 |
|---|-----------|-----------|-----------|
| Діаметр печі зовнішній, мм | 2600 | 3600 | 4600 |
| Діаметр ванни печі на рівні порогу, мм | 2000 | 2450 | 3500 |
| Ємність ванни, т | 4,5 | 10,0 | 15,0 |
| Діаметр електродів, мм | 200 | 350 | 450 |
| Потужність трансформатору, кВА | 2000 | 2400 | 5000 |
| Тип трансформатору | Трифазний | | |
| Лінійна напруга низької сторони трансформатору, В | 110...225 | 136...236 | 116...278 |
| Товщина футеровки поду, м | 450 | 500 | 830 |

Після закінчення плавки з печі в чавунну мульду викачують шлак і приступають до грануляції металу. Метал тонким струменем ллється в басейн з водою, в якому поміщена циліндрова ємність з перфорованими стінками і днищем (корзина). При швидкому охолодженні струменя металу у воді утворюються гранули розміром до 15 мм. Необхідно мати на увазі, що при грануляції науглецьованого металу можливі хлопки, тому контроль за складом металу повинен бути ретельним. Після закінчення грануляції корзину з гранулами за допомогою мостового крану виймають з басейну. Отримані гранули сушать, упаковують в бочки і направляють споживачам. Відновна плавка оксиду нікелю в електричних печах характеризується наступними показниками.

| | |
|--|-------------|
| Витрата електроенергії, кВт·годин/т Ni | 1080...1180 |
| Витрата матеріалів, кг/т нікелю: | |
| - графітових електродів | 15...20 |
| - відновника | 125...170 |
| - вапняку | 5...28 |
| - вогнетривкої цеглини | 28...40 |
| Витягування нікелю з оксиду, % | 99,0...99,5 |

2.5.8 Переробка окислених руд способом Ванюкова

Перспективним напрямом у пірометалургійному переробленню окислених нікелевих руд є використання плавки Ванюкова. Керівництвом ЮУНК прийняте рішення про освоєння цього процесу замість шахтної плавки і створення дослідно-промислового комплексу. Досягнуті з 2004 року показники дозволили передати комплекс Ванюкова в промислову експлуатацію. З числа найбільш важливих завдань, вирішення яких може бути досягнуте шляхом плавки Ванюкова, слід виділити зниження витрат на виробництво і зменшення шкідливих викидів в навколишнє середовище. Зниження витрат на виробництво може бути здійснене за рахунок здешевлення підготовки шихти, заміни коксу на кам'яне вугілля, підвищення витягування нікелю і кобальту, а також додаткового витягання заліза. Спрощена схема печі Ванюкова з двома зонами (ваннами) наведена на рис. 2.30. Плавильна зона призначена для нагріву і розплавлення шихти, що переробляється. Для розплавлення компонентів шихти використовують природний газ і енергетичне вугілля, які спалюють кисневмісним дуттям, що подається в розплав через фурми, встановлені в бічних стінах плавильної камери.

Відновна зона служить для рідкофазного відновлення оксидів нікелю і заліза з розплаву плавильної зони з отриманням або феро-нікелю, або штейну. Для отримання штейну з гарячого рідкотекучого оксидного розплаву, що поступає з зони плавлення з температурою 1450 °С, у відновну камеру подається вугілля, що виконує головним чином роль відновника, і сірчаний колчедан як сульфідизатор-штейноутворювач. При цьому шлакова ванна перемішується газо-кисне-повітряною сумішшю, що подається в шлаковий розплав через бічні фурми. Рідкі продукти, що сформувалися - штейн і відвальний шлак - поступають у сифон, з якого шлак безперервно

видається на водну грануляцію, а штейн періодично у міру накопичення зливається в ковші. Відповідно до розрахунків продуктивність дослідно-промислового комплексу складає 1000 т агломерату на добу. Площа плавильної ванни на рівні фурм складає 20,0 м² і відновної - 6,0 м². Плавильна і відновна зони розділені сифоном, що дозволяє підтримувати в них різний рівень розплаву. У відновній ванні рівень розплаву на 400 мм нижче за рівень розплаву в окислювальній ванні. Відповідно до цього на 400 мм розрізняється і рівень осей фурм в зонах для забезпечення необхідної висоти розплавів над фурмами, що пов'язане з вимогою перебування шлаку відновної зони в області перемішування його дугтям не менше 0,5 години. Крім того, істотно відрізняються висоти підфурмених областей плавильної і відновної зон. Оскільки в підфурменій області окислювальної ванни утворюється гомогенний шлаковий розплав і вся його маса відразу перетікає у відновну ванну, то в ній достатньо глибини розплаву під фурмами на рівні 700...800 мм. У відновній ванні для успішного відділення другої фази (штейн або феронікель) з цього шлаку глибина під фурмами повинна бути не менше 1500 мм.

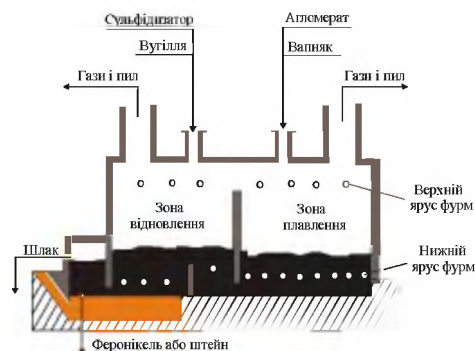


Рисунок 2.30 – Схематичне зображення двозонної печі Ванюкова

До складу комплексу плавки Ванюкова входять системи:

- дозування шихти і завантаження її в піч;
- подачі киснево-повітряної суміші в розплав;
- випуску з печі штейну (або феронікелю) і шлаку;
- проточного водяного охолодження стін печі в області інтенсивного перемішування шлаку, випарного охолодження газоходів;
- контролю, управління і автоматизації технологічного процесу.

Бункери печі можуть прийняти запас компонентів шихти на 6...8 годин роботи. Для безперервного завантаження шихти в піч

Ванюкова всі бункери обладнані автоматичними стрічковими живильниками з ваговимірниками. Комплекс обладнано двома трактами подачі шихти в плавильну ванну і одним трактом для відновної зони.

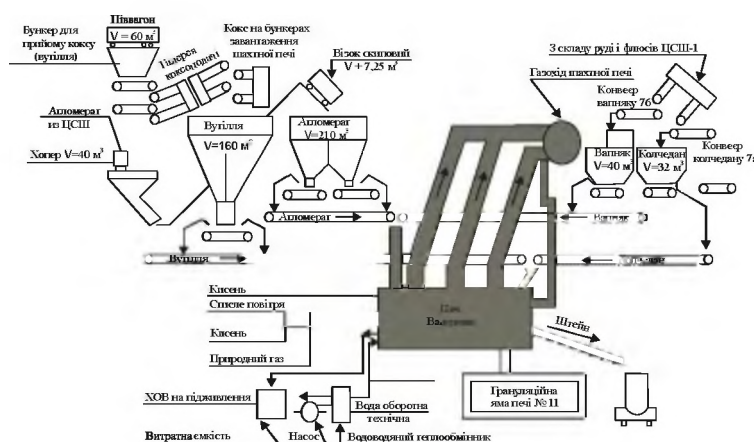


Рисунок 2.31 – Схема ланцюга апаратів комплексу Ванюкова для плавлення окисленої нікелевої руди

Для очищення і евакуації газів, що відходять, використовується система, яка після газоходів випарного охолодження включає 2 скруббери, 2 батарейних циклони і димосос з пропускною спроможністю до 300 тис. м³/годину. Кількість газів, що утворюються в технологічному процесі, без підсосу не перевищує 30 тис. м³/годину, їх запиленість складає до 20 г/м³.

На печі є 4 різних групи фурм для підведення киснево-повітряного дуття. Це фурми для подачі дуття в розплав і над розплавом плавильної і відновної зон. Для кожної групи фурм встановлений окремий колектор з індивідуальним підведенням через змішувач кисню і повітря. Таким чином, кожна група фурм може мати різний вміст кисню в дутті. На підводі дуття від колекторів до фурм встановлена запірна арматура і в кожній групі фурм можна включати у роботу необхідну кількість фурм незалежно від роботи інших груп. Така система подачі дуття дає можливість гнучко регулювати окислювально-відновні потенціали і температуру розплавів й газового простору. Окрім киснево-повітряного дуття до кожної з фурм печі за допомогою індивідуальних гнучких шлангів підведений природний газ. Це дає можливість використовувати будь-яку з фурм як пальниковий пристрій для спалювання природного газу в шлаковому розплаві і над розплавом будь-якої зони печі.

Для виводу з печі розплавів, що утворюються, у робочому і аварійному режимі є шлаковий сифон і шпури. Шлаковий сифон пов'язаний з відновною зоною каналом, розташованим в торцевій стіні печі від подини до рівня 650 мм нижче за вісь фурм відновної зони. Шлак витікає безперервно через цей канал з печі в сифон і далі через вікно в стінці сифону на рівні 700 мм вище за вісь фурм відновної зони і прямує на водну грануляцію. З гранульованого басейну шлак періодично транспортується у відвал. У нижній частині горну відновної зони і сифону печі встановлені шпури для періодичного випуску штейну або феронікелю.

Досвід експлуатації печі Ванюкова на різних підприємствах Росії свідчить про те, що для розплавлення руди і відновлення оксидів аж до отримання чавуну можна використовувати кам'яне вугілля замість коксу, необхідного для шахтної плавки.

Тривалою промисловою експлуатацією печей Ванюкова встановлено, що при плавці концентратів флотації з вологістю 6 % винесення пилу з печі з газами, що відходять, складає лише 0,5...1,0 % від маси шихти, що переробляється. Двоступеневу конструкцію плавильного агрегату дає можливість вводити сульфідизатор без його поступового нагріву безпосередньо у відновлений шлаковий розплав, що значно підвищує ефективність використання сірки: дозволяє зменшити витрату сульфідизатора і скоротити частку сірки, яка переходить у газову фазу. Технічна характеристика процесу Ванюкова за первинним проектом, а також за досягнутими показниками випробувань наведена у табл. 2.16.

Відмітними особливостями нової технології, розробленої для переробки окислених нікелевих руд, порівняно з класичною схемою агломерація - шахтна плавка є:

- повна відмова від використання коксу з заміною його іншими, дешевшими видами вуглецевого палива, наприклад, енергетичним вугіллем;
- проста підготовка рудної сировини до плавки, що включає традиційні операції шихтопідготовки (дроблення, усереднювання, сушку до фізичної вологості 6...10 %) без агломерації;
- малий об'єм газів, що відходять;
- низьке виношення з технологічними газами дрібної фракції шихтових матеріалів і вугілля (менше 1 %);
- плавка Ванюкова досить просто вписується в апаратурно-технологічну схему виробництва, що діє, з максимальним використанням наявного допоміжного і транспортного устаткування, виробничих площ і комунікацій.

Таблиця 2.16 – Технічна характеристика печі Ванюкова на ЮУНК

| Показник | Значення |
|--|-------------|
| Продуктивність печі по руді: | |
| т/годину | 26,7 |
| т/добу | 641,3 |
| т/(м ³ ·добу) | 33,4 |
| (плавильна камера) | (48,6) |
| Продуктивність печі по агломерату: | |
| т/годину | 41,7 |
| т/добу | 1000,0 |
| т/(м ³ ·добу) | 34,4 |
| (плавильна камера) | (49,0) |
| Продуктивність печі по штейну, т/годину | 2,020 |
| Продуктивність печі по нікелю в штейні, кг/годину | 251 |
| Витрата кисню, (100 % O ₂), м ³ /годину | 10220 |
| Витрата природного газу, м ³ /годину | 1705 |
| Витрата вугілля, т/годину | 5,825 |
| Витрата колчедану, т/годину | 2,154 |
| Витрата вапняку, т/годину | 2,159 |
| Вміст нікелю в штейні, % | 12,4 |
| Вміст нікелю в шлаку, % | 0,17 |
| Витягування нікелю в штейн, % | 82,0...88,0 |
| Ступінь засвоєння сірки, % | 54,2...86,3 |
| Десульфуризація при плавці, % | 45,8...13,7 |
| Внутрішні розміри плавильної камери | |
| Ширина, м | 2,0 |
| Довжина, м | 6,6 |
| Площа, м ² | 13,2 |
| Внутрішні розміри відновної камери | |
| Ширина, м | 2,0 |
| Довжина, м | 3,0 |
| Площа, м ² | 6,0 |
| Внутрішні розміри проміжної камери | |
| Ширина, м | 2,0 |
| Довжина, м | 1,35 |
| Площа, м ² | 2,7 |
| Температура розплаву, °С | |
| Плавильна камера | ~ 1450 |
| Відновна камера | 1400...1375 |
| Шлак на випуску | 1330...1360 |
| Штейн на випуску | 1250...1270 |

2.6. Одержання нікелю з сульфідних руд

2.6.1 Методи переробки сульфідної мідно - нікелевої сировини

Сульфідні мідно-нікелеві руди, як впливає з розділів 2.2...2.4, на відміну від окислених нікелевих руд є складною, поліметалічною сировиною, з якої в даний час витягують 14 компонентів. У ціннісній структурі до 50 % від загальної вартості цінних складових руди може припадати на частку платиноїдів (див. табл. 2.9). На відміну від окислених нікелевих руд сульфідні руди характеризуються високою механічною міцністю, практично негіроскопічні і легко піддаються збагаченню. Основним способом збагачення сульфідних мідно-нікелевих руд є флотація. Іноді збагаченню флотації передуює магнітна сепарація, направлена на виділення піротину в самостійний концентрат. Отримання піротинового концентрату, що містить до 1,5 % нікелю, не завжди виправдане, оскільки в цьому випадку обов'язково потрібна його переробка з метою витягання нікелю, платинових металів і сірки.

Слід зазначити, що платинові метали в основному витягуються разом з нікелем як при збагаченні, так і при пірометалургійній переробці рудної сировини. Золото і срібло більшою мірою асоційовані з міддю і концентруються в мідних продуктах.

Таким чином, при збагаченні сульфідних мідно-нікелевих руд залежно від прийнятої схеми збагачення можуть виходити колективні мідно-нікелеві, мідні, нікелеві і піротинові концентрати (див. табл. 2.8). У мідно-нікелевих і нікелевих концентратах співвідношення нікелю і міді змінюється приблизно від 2:1 до 1:2. Їх переробляють за однією і тією ж технологією. Мідні концентрати з високим співвідношенням міді і нікелю, рівним приблизно 20:1, направляють в мідне виробництво.

Для витягання нікелю зі всіх видів рудної сировини використовують як піро-, так і гідрометалургійні процеси. Технологічні схеми, що вживані в даний час при виробництві нікелю, побудовані переважно на поєднанні пірометалургійних і гідрометалургійних методів з переважанням пірометалургійних переділів.

У технологічних схемах переробки окислених і сульфідних нікелевих руд багато спільності, що здається. Наприклад, застосуван-

ня однакових процесів і апаратури. Проте в цілому ці схеми істотно відрізняються одна від другої. На це роблять вплив не тільки відмінності в початковій сировині, але і кінцева мета переробки.

Найбільш поширена технологічна схема отримання нікелю з сульфідних мідно-нікелевих руд пірометалургійним методом наведена на рис. 2.32.

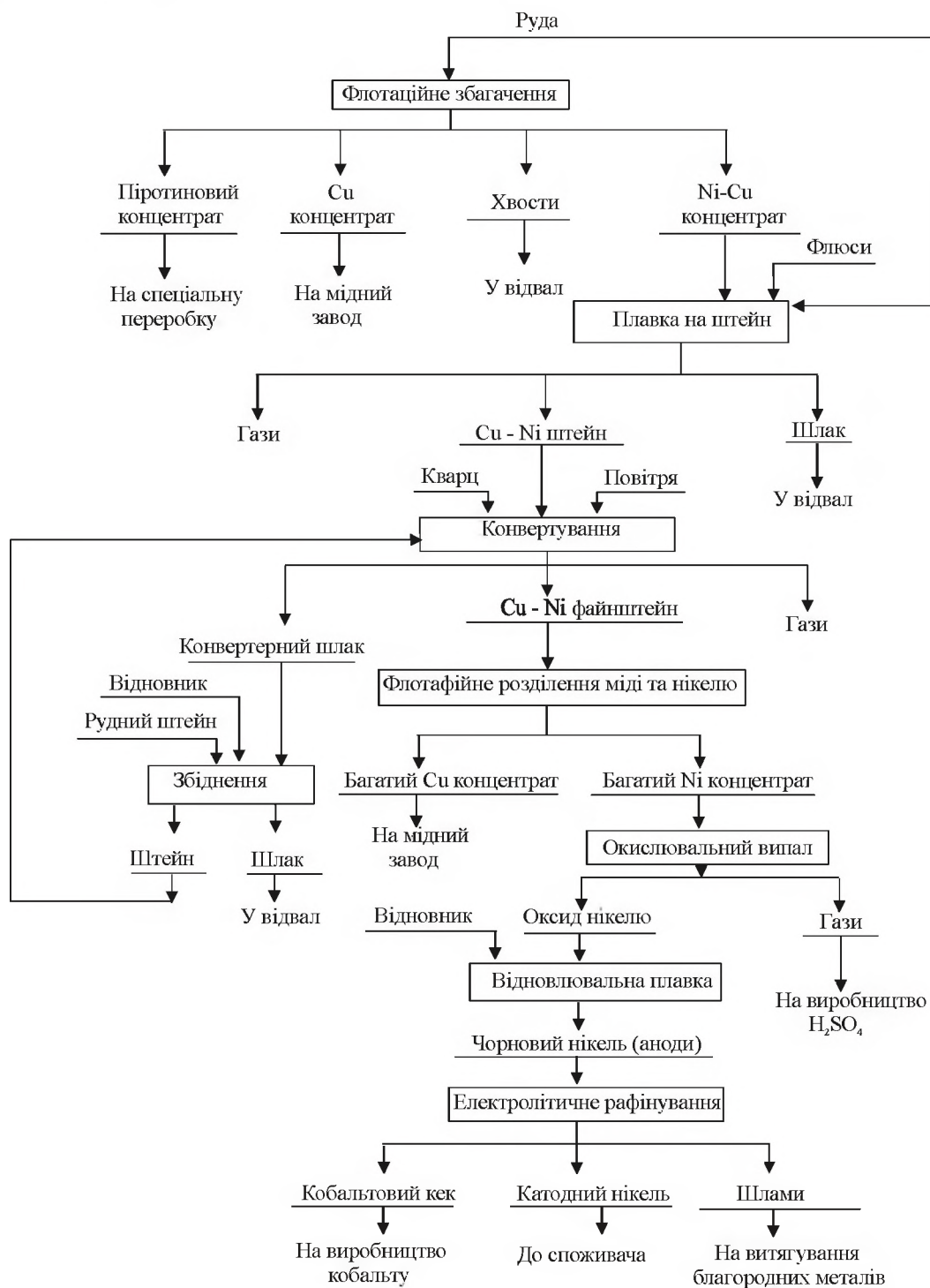


Рисунок 2.32 – Технологічна схема пірометалургійної переробки сульфідних руд

Особливості цієї схеми наступні:

1) Як і в схемі переробки сульфідних мідних концентратів, вона включає обов'язкову стадію плавки на штейн. Це обумовлено тим, що поведінка нікелю при плавці аналогічна поведінці міді. Разом з нікелем в штейн переходять мідь, кобальт, платинові метали, золото і срібло.

2) Обов'язковою технологічною операцією є розділення міді і нікелю (мідно-нікелевого фінштейну) з отриманням мідного і нікелевого промпродуктів (багатих концентратів), що піддаються самостійній переробці. Відсутність цього процесу в технології привела б до отримання при відновній плавці дуже складного поліметалічного сплаву на основі міді і нікелю, виділення з якого всіх цінних компонентів у вигляді самостійних продуктів виявилось б технічно неможливим.

3) Технологічна схема пірометалургійної переробки сульфідних мідно-нікелевих руд на відміну від технології отримання нікелю з окисленої сировини закінчується обов'язковим рафінуванням вогняного нікелю. Електролітичне рафінування такого нікелю після попереднього відділення міді дозволяє не тільки отримувати нікель високої чистоти марок Н0, Н1, але і витягувати при електролізі кобальт, благородні і рідкісні метали в зручні для подальшої переробки продукти - кобальтові кеки і електролізні шлами.

Мідно-нікелеві штейни за своїми фізико-хімічними властивостями близькі до чисто мідних. При проведенні плавки в окислювальних умовах вони, як і мідні штейни, містять близько 25 % сірки. У них також присутній кисень у формі магнетиту. Мідно-нікелеві штейни відновних плавок характеризуються помітною металізацією. Близька аналогія в технологічній поведінці міді і нікелю і близькість фізико-хімічних властивостей мідних і мідно-нікелевих штейнів дозволяють використовувати для переробки мідно-нікелевих руд і концентратів ті ж методи плавки на штейн і інші технологічні процеси, які застосовуються в пірометалургії міді.

Для плавки мідно-нікелевої сировини на штейн придатні всі види розглянутих вище процесів, включаючи і автогенні процеси. Перспективність і доцільність застосування автогенних процесів для плавки мідно - нікелевої сировини обумовлені перш за все тим, що нікелеві концентрати зазвичай бідніше мідних і в них основним сульфідним мінералом є піротин. При термічній дисоціації піротину, що протікає по реакції:



виділяється всього 1/8 частина сірки, тоді як при розкладанні піри-

ту її віддаляється 50 %. Тому при проведенні плавки такої сировини на штейн в нейтральній атмосфері (відбивні печі) або у відновній (руднотермічні печі) ступінь десульфуризації значно нижче, ніж при плавці мідного концентрату, і штейни виходять бідними. Для отримання багатших мідно - нікелевих штейнов при використанні цих традиційних методів плавки доводиться проводити попередній окислювальний випал. Застосування автогенних процесів виключає його.

На ряді заводів (кубинські «Моа-Бей», «Нікаро», канадський «Форт-Саскачеван», чеський «Серед», російські Надеждінський металургійний завод «НН», ЮУНК та інші) для переробки нікелевих концентратів, піротинових концентратів і деяких промпродуктів пірометалургії застосовують гідрометалургійну технологію.

2.6.2 Підготовка сульфідних руд до плавлення

Мідно-нікелеві руди і концентрати перед плавкою на штейн піддають наступним видам попередньої підготовки: дробленню кускової руди, сушці, укрупненню концентратів флотацій і рудної дрібниці окатуванням або агломерацією, окислювальному випалу і шихтовці. Вибір схеми підготовчих процесів залежить від вигляду і складу початкової сировини, вмісту в ній металів і сірки, методу плавки. Підготовка мідно - нікелевої сировини майже не відрізняється від підготовки мідної. Переробка мідно-нікелевих руд і концентратів здійснюється, в основному, в електричних печах. Високі температури в зоні плавлення шихти створюють можливість переробки у цих печах матеріалів будь-якого складу. Проте для здобуття задовільних техніко - економічних показників шихта, що йде у плавку, повинна мати певну крупність і мінімальну вологість, бути постійною за вмістом шлакотворних компонентів, мати оптимальне відношення металу до сірки.

Для забезпечення цих умов ведуть підготовку шихти до плавки. Значна частина цих руд проходить стадію попереднього збагачення. Особливістю мідно-нікелевих концентратів є підвищена кількість вологи (15...20 %). Вологу містить і руда, здобута шахтним (5...7 %) і відкритим (близько 10 %) способами. Згідно технологіч-

ним інструкціям, кускова руда, що поступає в електропіч, повинна мати вологість не більше 3 %, а концентрати - не більше 6 %. В цьому випадку забезпечується безпечна робота печі. Таким чином, як руду, так і концентрат перед електроплавленням потрібно заздалегідь підсушувати. Цю операцію здійснюють в трубчастих печах, що обертаються, робота яких була описана раніше. Міра підсушення визначається подальшою схемою підготовки шихти до плавки. Оптимальним варіантом укрупнення шихти слід вважати її окатування з флюсами і зворотами з подальшим зміцненням гранул.

На нікелевому заводі «НН» підготовку шихти до електроплавлення здійснюють способом агломерації. Раніше на цьому підприємстві агломерат плавили в шахтних печах, потім їх замінили електропечами, а спосіб підготовки шихти до плавки зберігся. Шихта агломерації складається з флотоконцентрату, рудної дрібниці, кварцового флюсу, кам'яновугільної дрібниці і повернення. Концентрат поступає в агломераційне відділення безпосередньо з відділення обезводнення. Шихтові компоненти дозуються тарілчастими живильниками, потім транспортерною стрічкою разом з концентратом подаються в барабанний змішувач, з якого перемішана шихта, поступає спочатку в проміжний бункер, а потім – в барабанний гранулятор. Довжина гранулятора 5,3 м, діаметр 2 м, окружна швидкість 0,6 м/с. Агломерація відбувається на стандартних машинах робочою площею 50 м² і більш.

Агломерат – добрий матеріал для електроплавлення, проте спосіб агломерації має такі недоліки: підвищені безповоротні втрати, висока десульфуріяція, швидкий знос дорогого устаткування

На комбінатах «Северонікель та «Печенганікель» концентрати перед електроплавкою спочатку окатують у гранули діаметром 8...15 мм у чашевих грануляторах з подальшим зміцненням та частковим окислювальним випалом.

Перед окатуванням концентрат підсушують і у разі потреби шихтують з оборотними і іншими матеріалами. Сирі окатиші мають недостатню механічну міцність і легко руйнуються при транспортуванні і перевантаженнях. Термічну обробку окатишів для їх зміцнення проводять на стрічкових конвеєрних машинах, що відрізняються від звичайних агломераційних машин тільки системою газо-

вого тракту. Термічна обробка складається з трьох послідовних стадій - сушки, окислювального випалу і охолодження гранул, для чого по довжині стрічки конвеєрної машини створюють три відповідні зони. Максимальна температура (1050 °С) досягається в зоні окислювального випалу. Робота конвеєрних машин забезпечує високий ступінь використання теплоти газів, що відходять. При такому методі підготовки шихти ступінь десульфуризації можна регулювати в межах від 30 до 55 % зміною температури в зоні випалу і швидкості руху стрічки.

Можливе застосування третього способу підготовки шихти до плавки – випалу сульфідних концентратів в печах киплячого шару. На канадському заводі «Коппер-Кліф» шихту, що складається з 80% концентрату і 20% кварцу, перед плавкою піддають окислювальному випалу в печах КС. Сульфідні нікелеві концентрати містять %: 5,8 Ni; 1,2 Cu; близько 42,0 Fe; до 22,0 S. Завантаження шихти в піч проводять через отвір в зведенні, внаслідок чого до 75 % недогарку з печі виноситься з газами, що відходять. Решту недогарку (25 %) розвантажують через клапан, що знаходиться у поді. При вмісті в концентраті ~ 8 % (Ni+Cu), 40...42 % Fe і 27...28 % S десульфуризація складає 35...45 %, що відповідає кінцевому вмісту сірки в огарку в межах 12,5...13 %. Гарячий огарок завантажують в електричні печі.

2.6.3 Плавка мідно-нікелевих руд і концентратів на штейн

Початковою сировиною при плавці на штейн при переробці сульфідної мідно-нікелевої сировини можуть служити безпосередньо руді, нікелеві або мідно-нікелеві концентрати. Плавку такої сировини можна вести в шахтних, відбивних або електричних печах і практично будь-яким автогенним процесом. Плавку мідно-нікелевих руд і концентратів в руднотермічних печах застосовують на всіх заполярних підприємствах російської нікелевої промисловості і на канадському заводі «Томпсон». Відбивну плавку використовують на найбільшому нікелевому підприємстві Канади - заводі «Коппер-Кліф». Шахтна плавка збереглася до теперішнього часу тільки на двох заводах - «Фолконбрідж» і «Коністон» (Канада). Пе-

спективність і висока техніко - економічна ефективність використання автогенних процесів для плавки сульфідних нікелевих концентратів підтверджуються промисловим досвідом роботи заводу «Харьявалта» (Фінляндія) і дослідно-промисловими випробуваннями автогенних плавок інших різновидів.

Перераховані різновиди плавок на штейн описані в розділі 3. Нижче розглянуті специфічні особливості їх застосування для переробки мідно-нікелевої сировини. Відмінності в характері нікелевих і мідних плавок пов'язані в першу чергу з особливостями хімічного і мінералогічного складу сировини, що переробляється:

- як основний сульфідний мінерал мідно - нікелеві руди і концентрати містять піротин, а не пірит;

- в концентратах сумарний вміст нікелю і кобальту менше ніж вміст міді в мідних концентратах.

Саме це й служить причиною проведення в більшості випадків перед плавкою на штейн окислювального випалу.

На заводі «Коппер-Кліф» переробляють сульфідні нікелеві концентрати, у порожній породі яких міститься менше 5 % MgO. Порівняно легкоплавкий склад концентратів дозволяє використовувати для їх плавки відбивні печі. Гарячий огарок з печей КС з температурою 650...700 °С, «стікає» по чавунних тічках на скребкові транспортери, що розподіляють його по завантажувальних воронках плавильної печі. Таке взаємне розташування обпалювальної і відбивної печей, не дивлячись на значні технологічні переваги, утрудняє експлуатацію печей і особливо їх роздільний ремонт. На заводі встановлено сім обпалювальних і відповідно сім відбивних печей завдовжки 33,5 і шириною 9,15 м, які обладнано підвісними зведеннями з магнезитових блоків. Продуктивність печей по твердій шихті складає близько 4,5 т/м² на добу. Як паливо використовують суміш природного газу (60 %) і вугільний пил (40 %). У пальники подають дуття, збагачене киснем до 25 % і підігріте до 315 °С. Витрата умовного палива складає близько 12,5 %. В результаті плавки отримують штейн, що містить ~17 % (Ni + Cu), і шлак складу, %: 0,18...0,20 Ni; 0,08 Cu; 0,1 Co; 36 SiO₂; 37...40 Fe; 7,0 Al₂O₃.

На заводі «Коппер-Кліф» застосовують барботування ванн відбивних печей паром. В результаті цього вміст металів в шлаку

знижується на 7 відносних %, а об'єм шлаку, що випускається, унаслідок збільшення його щільності - на 10 %.

Мідно-нікелеві руди Росії на відміну від канадських характеризуються високим вмістом оксиду магнію, що приводить до отримання тугоплавких шлаків, тому шахтна плавка на всіх заводах електроплавленням. Електроплавку використовують і на заводі «Томпсон». Окрім виключення високої витрати дорогого коксу, важливою перевагою руднотермічної плавки в порівнянні з шахтною є можливість переробки тугоплавких шихт, що містять до 20 % і більш MgO. Друга характерна особливість електроплавлення полягає в тому, що залізо представлене в сировині пирротином, що визначає низьку десульфурізацію (15...20 %). І, втретє, у зв'язку з необхідністю підвищення витягання кобальту при електроплавленні мідно-нікелевої сировини в шихту вводять вуглецевий відновник (витрата 2,0...2,5 % від маси шихти). Плавку при цьому ведуть з отриманням сильно металізованого штейна, що містить до 10 % металевого заліза. Витрату відновника регулюють так, щоб на поду печі постійно була присутня феронікелева настіль товщиною 200...300 мм. Насичення штейнов металами призводить до зниження вмісту у відвальних шлаках магнетиту і збільшення переходу міді, нікелю і особливо кобальту в штейн. Наявність подової феронікелевої настилі оберігає подину від розмивання, що збільшує кампанію печі.

Як і при мідній плавці, процес ведуть на глибокій ванні (2,2...2,5 м), прагнучи мати по можливості вищу напругу на електродах, - в межах того, що дозволяє склад шлаку. Принципова відмінність технологічних схем російських заводів і заводу «Томпсон» полягає у підготовці сировини до плавки і в завершальних переділах.

У Росії закінчують технологію отриманням катодного нікелю після електролітичного рафінування чорного металу. На заводі «Томпсон» для отримання товарного нікелю застосовують оригінальний процес електролізу сульфідних анодів, відлитих з фінштей-

ну. Завдяки цьому виключаються три переділи – розділення міді і нікелю, випалу нікелевого концентрату і відновна плавка оксиду нікелю. Основні техніко-економічні показники електроплавлення мідно-нікелевої сировини на різних підприємствах наведено у табл. 2.17. Головним напрямом в технології переробки мідно-нікелевої сульфідної сировини становляться автогенні процеси, оскільки вони дозволяють використовувати теплоту окислення сульфідів на процеси плавлення і сконцентрувати основну кількість сірки в багатих за вмістом SO_2 газах.

Для переробки мідно-нікелевої сировини можуть бути використані автогенні процеси, що здійснюються як у зваженому стані (КФП, технологія Уоутокумпу, процес КІВЦЕТ), так і у розплавах (плавка Ванюкова, процеси «Норанда», «Уоркра», «Міцубіси»).

Фірма «Оутокумпу» з 1959 р. успішно використовує плавку у зваженому стані на підігрітому до $480\text{ }^\circ\text{C}$ дуттю для переробки пентландит - піротинових концентратів, що містять близько 6 % Ni; 0,5 % Cu і велику кількість піротинів. Дефіцит сірки, характерний для мідно-нікелевої сировини, компенсується спалюванням в печі додаткового палива. Плавку ведуть на штейн, що містить близько 46 % (Ni+Cu), 25 % Fe і 24 % S. Шлаки після випуску з печі обідняють до відвальної кондиції в електричному відстійнику у присутності відновника і оборотних сульфідних матеріалів. Гази після охолодження в котлі - утилізаторі і теплообміннику використовують для виробництва сірчаної кислоти. Подібна технологія знайшла промислове застосування на Надєждінському заводі «НН» для плавки автоклавних сульфідних концентратів, що отримують при гідрометалургійній переробці піротинових концентратів.

2.6.4 Особливості конвертування мідно-нікелевих штейнів

Цей процес багато в чому аналогічний продуванню нікелевих штейнів й закінчується отриманням фاینштейну, але мідно - нікелевого. Незалежно від способу отримання мідно - нікелевих штейнів для їх конвертування повсюдно застосовують горизонтальні конвертери ємністю 40, 75 і 100 т.

Таблиця 2.17 – Основні техніко-економічні показники електроплавлення мідно - нікелевої сировини

| Показники | «Печенгані-кель»* | «Североні-кель» | НГМК | «Томпсон» |
|---|-------------------|-----------------|-----------|-----------|
| Площа поду печі, м ² | 113,0; 126,0* | 58,0 | 139,0 | 184,0 |
| Число електродів, шт. | 6; 6 | 3 | 6 | 6 |
| Діаметр електродів, мм | 1100; 1100 | 1200 | 1200 | 1220 |
| Потужність на 1 м ² площі поду, кВА | 272; 396 | 517 | 324 | 98 |
| Рівень ванни розплаву, м | 2,3; 2,7 | 2,5 | 2,7 | 1,6 |
| Температура на випуску, °С: | | | | |
| - шлаку | 1350; 1350 | 1370 | 1250 | 1285 |
| - штейну | 1250; 1250 | 1310 | 1140 | 1125 |
| Витрата електроенергії, кВт·год/т шихти | 710; 740 | 780...815 | 530...600 | 400...430 |
| Питомий проплав твердої шихти, т/м ² ·добу | 7,4; 7,4 | 16,7 | 10,4 | 4,35 |
| Склад штейну, % | | | | |
| - нікель | 10,59 | 9,94 | 12,0 | 17,0 |
| - мідь | 7,8 | 9,54 | 10,7 | 1,0 |
| - кобальт | 0,38 | 0,38 | 0,36 | - |
| - сірка | 26,9 | 26,4 | 26,3 | 26,0 |
| Склад шлаку, % | | | | |
| - нікель | 0,098 | 0,085 | 0,101 | 0,17 |
| - мідь | 0,079 | 0,093 | 0,120 | 0,08 |
| - кобальт | 0,038 | 0,029 | 0,031 | 0,06 |
| - кремнезем | 42,3 | 45,4 | 41,8 | 36,0 |
| - оксид магнію | 13,6 | 18,8 | 6,8 | - |
| Витягування, % | | | | |
| - нікелю | 97,6 | 96,5 | 96,3 | 97,0 |
| - міді | 95,7 | 96,0 | 96,0 | - |
| - кобальту | 82,2 | 79,5 | 74,8 | - |

* Два типи печей

Відмінності процесу конвертування мідно-нікелевих штейнів пов'язані з наступним:

- низький сумарний вміст нікелю і міді (12...18 %);
- помітна металізацією штейну;
- необхідність залишати кобальт у файнштейні.

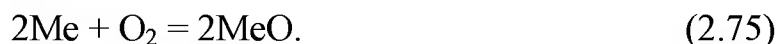
Конвертування більш бідних штейнів характеризується збільшенням тривалості процесу, збільшеним виходом конвертерного шлаку і великим виділенням теплоти при продуванні штейну.

Необхідність залишення кобальту у фінштейні обумовлена тим, що при переробці мідно - нікелевих руд обов'язковою операцією в технологічній схемі є електролітичне рафінування нікелю. Витягання кобальту при електролітичному рафінуванні на стадії очищення розчинів простіше і ефективніше, ніж отримання його з конвертерних шлаків у технології окислених руд.

Мідно-нікелеві штейни по фазовому складу відрізняються від нікелевих підвищеним вмістом додаткової сульфідної складової Cu_2S і металевій міді. Кількість магнетиту в цих штейнах залежить від способу плавки вихідної сировини. У штейнах електроплавлення за наявності вуглецю в шихті його мало. Електропічні штейни можуть містити 10...20 % металевій фази.

Про послідовність окислення компонентів штейну в конвертері можливо судити по величині зміни енергії Гіббсу (ΔG) відповідних реакцій залежно від температури (табл. 2.18).

При подачі дуття у штейнову ванну з киснем раніше за все взаємодіятимуть метали за схемою



Очевидно, в першу чергу окислюватиметься металеве залізо з утворенням FeO і Fe_3O_4 . Услід за залізом може відбуватися окислення кобальту, а потім нікелю.

Проте CoO й NiO , що утворюються, за певних умов передають частину кисню металевому залізу, яке ще не окислилося:

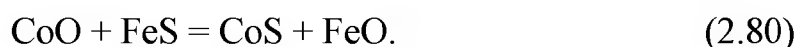
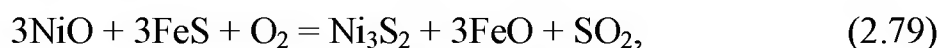


Слід зазначити, що константа рівноваги реакції (2.76)

$$K_p = \frac{a_{\text{FeO}} \cdot a_{\text{Co}}}{a_{\text{CoO}} \cdot a_{\text{Fe}}} \quad (2.78)$$

зменшується із зростанням температури, що свідчить про підвищення в шлаку концентрації розчиненого кобальту.

Крім того, NiO і CoO можуть реагувати з FeS штейну по реакції (2.65) і по наступним реакціям:



Таблиця 2.18 – Величини ΔG_T^0 реакцій окислення металів і їх сульфідів, кДж/моль O_2

| Реакції | Значення ΔG_T^0 при температурі, °C | | |
|---|---|---------|---------|
| | 1100 | 1200 | 1300 |
| $2\text{Fe} + \text{O}_2 = 2\text{FeO}$ | - 385,2 | - 372,0 | - 359,5 |
| $3/2\text{Fe} + \text{O}_2 = 1/2 \text{Fe}_3\text{O}_4$ | - 380,1 | - 364,3 | - 348,4 |
| $2\text{Co} + \text{O}_2 = 2\text{CoO}$ | - 310,6 | - 297,9 | - 285,5 |
| $2\text{Ni} + \text{O}_2 = 2\text{NiO}$ | - 287,2 | - 267,9 | - 248,6 |
| $4\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O}$ | - 205,0 | - 188,6 | - 172,1 |
| $2/3\text{FeS} + \text{O}_2 = 2/3\text{FeO} + 2/3\text{SO}_2$ | - 236,1 | - 231,1 | - 226,0 |
| $2/3\text{CoS} + \text{O}_2 = 2/3\text{CoO} + 2/3\text{SO}_2$ | - 183,7 | - 175,2 | - 175,0 |
| $2/3\text{NiS} + \text{O}_2 = 2/3\text{NiO} + 2/3\text{SO}_2$ | - 166,3 | - 159,1 | - 154,3 |
| $2/3\text{Cu}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2/3\text{Cu}_2\text{O} + 2/3\text{SO}_2$ | - 162,4 | - 155,2 | - 147,0 |

Через відсутність необхідних термодинамічних даних для Ni_3S_2 Л. М. Шалигін зробив оцінку (табл. 2.19) можливого ходу взаємодії оксиду нікелю з сульфідом заліза стосовно спрощеної реакції



Таблиця 2.19 – Величини ΔG_T^0 , кДж/моль O_2 , і значення константи рівноваги реакцій (2.76), (2.77), (2.79) і (2.81)

| № реакції | 927 °C | | 1127 °C | | 1327 °C | | 1527 °C | |
|-----------|--------|----------------|---------|----------------|---------|----------------|---------|----------------|
| | K | ΔG_T^0 | K | ΔG_T^0 | K | ΔG_T^0 | K | ΔG_T^0 |
| 15 | 4276 | - 60,5 | 134,3 | - 57,1 | 56,4 | - 53,7 | 28,7 | - 50,3 |
| 16 | 5741 | - 86,4 | 957,2 | - 79,9 | 250 | - 73,5 | 87,9 | - 67,0 |
| 18 | 1549 | - 73,3 | 2845 | - 92,5 | 5624 | - 114,9 | 11490 | - 139,9 |
| 20 | 589 | - 63,6 | 1000 | - 80,4 | 1845 | - 100,2 | 3508 | - 122,4 |

З даних табл. 2.18 витікає, що доки в штейні присутні металеве залізо і FeS, ступінь окислення нікелю і кобальту буде невелика. Тим більше це справедливо для міді, поведінка якої при конвертуванні була розглянута раніше. У міру зниження концентрації металевого заліза при продуванні штейну значення хімічних потенціалів

реакцій окислення FeS та $\text{Fe}_{\text{мет}}$ вирівнюються. У цих умовах термодинамічно ймовірно одночасна течія обох вказаних реакцій. З даних табл. 2.18 витікає також, що з сульфідів кольорових металів спочатку повинен окислюватися сульфід кобальту і останнім - сульфід міді. У реальних умовах помітне окислення кобальту починається вже при 12...13 % заліза у сульфідному розплаві. Залежність вмісту кобальту у шлаку і штейну від вмісту заліза у штейні наведена на рис. 2.33.

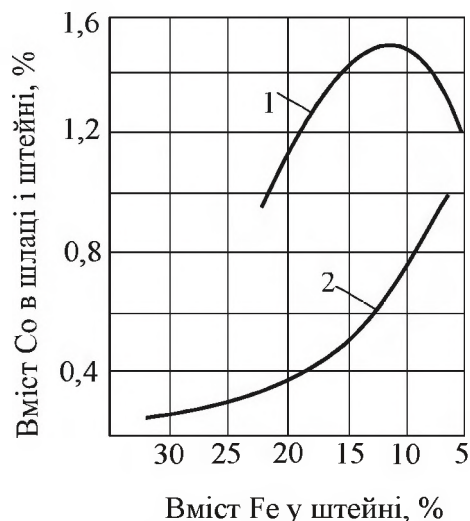


Рисунок 2.33 – Змінення вмісту кобальту у штейні (1) й у шлаку (2) в залежності від вмісту заліза у штейні

Якщо врахувати, що при зменшенні активності FeS у штейні в процесі продування спорідненість заліза до сірки зростає, а при підвищенні вмісті кобальту його спорідненість до сірки падає, то стане очевидне, що при малій концентрації сульфїду заліза в штейні окислення кобальту протікатиме особливо інтенсивно. Співвідношення активностей сульфїдів у штейні й оксидів у шлаку визначається рівновагою реакції (2.81). Тому основною умовою, що забезпечує високий перехід кобальту у фінштейн, є залишення в нїм деякої кількості заліза, тобто неповне окислення заліза при продувці. На практиці у фінштейні зазвичай залишають 2,0...3,5 % заліза. Передув фінштейну не тільки збільшує перехід кобальту у шлак, але і сприяє утворенню металевого нікелю по реакції (2.66). Отримання металевї фази у фінштейні утрудняє розділення міді і нікелю при подальшій флотації. Крім того, в металевї фазі переважно концентруються платинові метали. Отримання великих кількостей металевї фази допускається лише в тому випадку, якщо в технології передбачено виділення її в самостійний продукт мето-

дом магнітної сепарації і роздільна переробка, наприклад карбонільним процесом (див. 2.6.9). Іншою умовою, що забезпечує максимальний перекид кобальту у фінштейн, є правильний вибір температурного режиму кінцевої стадії конвертування. Щоб залишити кобальт у фінштейні, необхідно вести кінцеву стадію продування при можливо нижчій температурі (1200...1250 °С), що на практиці регулюють кількістю холодних присадок у конвертер.

Рідкими продуктами процесу конвертування є мідно - нікелевий фінштейн і конвертерний шлак. Основою фінштейну є сплав сульфідів нікелю і міді, в якому розчинені сульфід заліза і кобальту, благородні метали, селен і телур. Крім того, у мідно - нікелевих фінштейнах обов'язково міститься металева фаза. Склад мідно - нікелевих фінштейнів, %: 40...55 Ni; 20...30 Cu; 0,6...1,2 Co; 2,0...3,5 Fe; 21...24 S. Мідно-нікелеві фінштейни «НН» мають відношення Ni:Cu=1:0,8.

Вміст нікелю й міді в конвертерних шлаках складає в середньому 1,2...1,8 %. Вміст кобальту в конвертерному шлаку залежить від часу його зливу. Шлаки перших зливів містять 0,15...0,25 % Co, а останніх - до 0,5 %. Вміст міді і нікелю в останніх зливах також зростає і може досягати у сумі 5 %.

А.В. Ванюков і В.Я. Зайцев відмічають, що металургійні розплави у процесі конвертування знаходяться у стані, що далекий від рівноваги. Недостатньо високі швидкості процесів шлакоутворення й відновлення магнетиту сульфідами металів у порівнянні зі швидкостями реакцій окислення сульфідів й утворення Fe₃O₄ обумовлюють підвищений зверх рівноважного вміст у шлаках тривалентного заліза, і, отже, й розчинених кольорових металів.

При конвертуванні мідно-нікелевих штейнів вміст розчинених міді й нікелю у шлаках періоду набору складає біля 50...70 %, а кобальту – до 60...80 %. Якщо перехід міді і нікелю у високозалізистий шлаковий розплав в цей період відбувається головним чином унаслідок розчинення їх сульфідів при одночасному переході в шлак катіону і аніону



то розчинення кобальту пов'язане з розвитком обмінної реакції між компонентами штейнової і шлакової фази



Наявність в розплаві магнетиту викликає додаткове розчинення кобальту по реакції



Враховуючи необхідність максимального перекладу кобальту у мідно - нікелевий фінштейн, конвертерні шлаки всіх зливів обов'язково піддаються збідненню.

Конвертерні шлаки усіх зливів обов'язково спільно обідняють в електричних печах. Шлаки обробляють бідним металізованим штейном, в який кобальт витягується з більшою повнотою. Штейни, що виходять після збіднення, направляють у конвертерне відділення. Недоліком такого прийому є те, що використання бідного металізованого штейну приводить до збільшення сумарної кількості конвертерного шлаку. В результаті цього, не дивлячись на помітне зниження вмісту кобальту у шлаках збіднювальних печей, приріст його витягування виходить незначним. Отримання при плавці багатших штейнів приведе до підвищення витягування кобальту за рахунок зменшення кількості шлаку.

Для збіднення конвертерних шлаків застосовують печі круглої і прямокутної форми в горизонтальному перетині. Конструкція прямокутних печей практично не відрізняється від конструкції плавильних руднотермічних печей.

Нижче для прикладу коротко розглянута технологія комбінату «Северонікель», на якому використовують круглі печі. Ці печі мають внутрішній діаметр 6,1 і 8,57 м і площу поду відповідно 28,5 і 57,5 м². Три електроди, що самообпалюються, діаметром 900 або 1200 мм розташовано по вершинах трикутника, вписаного в коло діаметром 2400 і 5000 м. Печі працюють в періодичному режимі і обладнані двома штейновими і трьома шлаковими шпурами.

В результаті електропічного збіднення конвертерних шлаків отримують збагачений штейн, що містить 19...21 % (Cu+Ni) і близько 1,3 % Co, що відправляється на конвертування рудного штейну, і відвальний шлак з 0,05...0,06 % Co, 0,05...0,07 % Ni та 0,2...0,25 % Cu. Відвальний шлак використовують для виробництва теплоізоляційних пресованих плит з шлаковати. Шлаковату отримують методом центрифугування шлакового розплаву.

2.6.5 Переробка мідно-нікелевого фاینштейну на анодний нікель

2.6.5.1 Методи розділення міді і нікелю

Мідно-нікелевий фاینштейн, окрім міді і нікелю, містить платинові метали і кобальт. Здійснення другого періоду конвертування з метою отримання металевого продукту можливо і проводиться на одному з заводів Канади. На інших підприємствах цього не роблять, тому що, по-перше, в результаті виходить сплав міді і нікелю приблизно з тим же співвідношенням їх концентрацій, в якому вони присутні в рудах. Складний мідно - нікелевий сплав знаходить велими обмежене використання – промисловість більше потребує чистої міді і нікелю. І, по-друге, в цей сплав переходять кобальт, всі платинові метали, золото і срібло і, таким чином, без їх витягання він не може бути використаний. Електролітичне розділення металів при високому вмісті в сплаві міді представляє значні труднощі. Тому в промисловості вважають за краще завершувати процес конвертування на стадії отримання фاینштейну і направляти його на розділення міді і нікелю. Цю операцію можна здійснити декількома методами.

До порівняно недавнього часу основним способом була розділова плавка «Оксфорд-процес», заснована на різній розчинності сульфідів міді і нікелю в сірчистому натрії. У рідкому вигляді сульфід міді добре розчиняється в ній, тоді як розчинність сульфиду нікелю значно нижча. Щільність розплавлених сульфідів міді нікелю складає близько 5700 кг/м^3 , а сірчистого натрію близько 1900 кг/м^3 . При змішуванні розплавленого фاینштейну і сірчистого натрію сульфід міді легко сплавається з ним і у вигляді сплаву спливає на поверхню, утворюючи верхній продукт, званий «топ» (від англійського слова top - верх), а велика частина нікелю залишається в нижньому, важчому шарі сульфиду нікелю - боттомі (bottom - дно). Після випуску з печі шари, що не змішуються, легко розділяються при ударі. При необхідності глибшого розділення міді і нікелю боттом I (першої плавки) може бути знов сплавлений з сірчистим натрієм з отриманням чистішого боттому II.

Розділову плавку проводили в шахтних печах у сильно віднової атмосфері. Як флюс використовували сульфат натрію, що від-

новлюється в процесі плавки до сульфїду. В даний час цей процес повністю втратив практичне значення для металургїї нїкелю.

До старих способів роздїлення мїдї і нїкелю вїдноситься і гїдрометалургїйний «Хибинет-процес», який засновано на рїзній розчинності оксидів мїдї і нїкелю в сїрчанїй кислотї. У видозмїненому виглядї цей спосїб застосовують на заводї «Крїстіанзанд» (Норвегїя) і «Харьявалта» (Фїнляндїя).

В даний час для роздїлення мїдї і нїкелю в основному застосовують метод флотацїї. Крім того, для цїєї ж мети, а також для рафїнування чорнового нїкелю використовують карбонїльний процес (див. роздїл 2.6.9).

2.6.5.2 Теоретичнї основи роздїлення мїдї і нїкелю флотацїєю

Суть флотацїйного методу заснована на тому, що при повільному охолодженнї компоненти розплаву мїдно-нїкелевого фїнштейну кристалїзуються у виглядї роздїльних, чїтко розмежованих кристалїчних фаз. Цї фази пїсля твердїння і механїчного розтїну тонким подрїбненнєм можуть бути вїдокремленї один вїд одного флотацїєю. Кїнцева структура кристалїв і їх крупнїсть залежать вїд швидкостї охолодження. На рис. 2.34 приведена дїаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ni}_3\text{S}_2$.

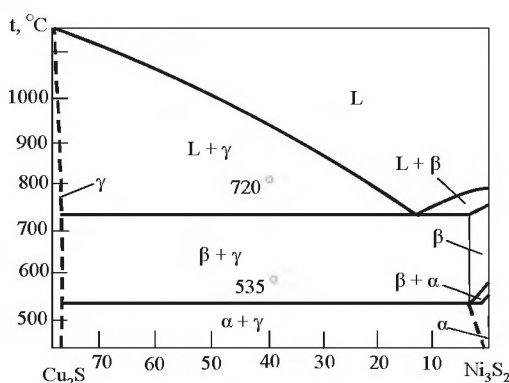


Рисунок 2.34 – Дїаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ni}_3\text{S}_2$

З дїаграми видно, що сульфїди мїдї й нїкелю у рїдкому станї змїшуються у рїзних пропорцїях та майже зовсїм не розчинюються при кїмнатнїй температурї. Промисловї фїнштейни є розплавами системи $\text{Ni}-\text{Ni}_3\text{S}_2-\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}$. Вони мають дефїцит сїрки для утворення сульфїдів мїдї й нїкелю. Температура початку кристалїзацїї фїн-

нштейну з 50 % нікелю і 30 % міді приблизно дорівнює 820 °С, а файнштейну з співвідношенням Ni:Cu=1:1 – 930 °С. При охолодженні файнштейну до цих температур починають утворюватися й відділятися від розплаву тверді кристали.

У області діаграми лівіше за евтектику, що відповідає заводським файнштейнам, первинною кристалічною фазою є γ -твердий розчин (практично чистий Cu_2S). Розчинність Ni_3S_2 у Cu_2S не перевищує 0,5 %. У високотемпературній модифікації $\beta\text{-Ni}_3\text{S}_2$ розчиняється біля 6 % Cu_2S . Досягнувши температури евтектики відбувається розпад евтектичного сплаву на вторинні кристали Cu_2S (дрібніші) і кристали сульфїду нікелю. За температурою 520 °С, яка відповідає існуванню потрійного евтектоїду, $\beta\text{-Ni}_3\text{S}_2$ переходить у низькотемпературну форму $\alpha\text{-Ni}_3\text{S}_2$, розчинність Cu_2S у якій складає 2,5 %. Охолодження нижче евтектоїдної температури веде до виділення з сульфїду нікелю Cu_2S . Нижче 370 °С сегрегації не відбувається, при цьому $\alpha\text{-Ni}_3\text{S}_2$ містить менш 0,5 % міді

Повільне охолодження файнштейну надає можливість для укрупнення первинних кристалів та розділення фаз. Регулювання швидкості охолодження має найбільше значення у інтервалі між температурою ліквідуса до 370 °С.

Окрім сульфїдних кристалів, в процесі охолодження заводського файнштейну залежно від його складу і режиму кристалізації утворюється металева фаза – сплав нікелю і міді, в якій концентрується біля 50 % платиноїдів.

Таким чином, поволі охолоджений файнштейн складається з відособлених кристалів чотирьох типів: первинний і вторинний сульфїди міді, сульфїд нікелю і металевий сплав.

2.6.5.3 Практика флотаційного розділення файнштейну

На практиці кристалізацію мідно-нікелевих файнштейнів ведуть в масивних виливницях із залізобетону або графіту, а також в піщаних приямках (маса злитка до 25 т) протягом 40...80 годин. У інтервалі температур 700...400° С швидкість охолодження складає 10,3...12,5 °С на годину. Наприклад, на заводі «Коппер-Кліфф» охолодження файнштейну ведуть у шамотних виливницях, що

мають розміри $3,6 \times 2,4 \times 0,6$ м; маса отримуваних злитків складає 25 т. Виливниці поміщають у землю, щоб забезпечити повільне охолодження. Відразу після заливки наповнені виливниці покривають теплоізолірованими кришками, які після закінчення трьох діб знімають. Злитки охолоджують у виливницях ще одну добу до температури близько $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, а потім витягують їх, розбивають на шматки, дроблять і піддають тонкому подрібненню. Щоб забезпечити максимально можливий розтин кристалічних фаз, фاینштейн подрібнюють до крупності -53 мкм (95 %).

Флотацію ведуть у сильно лужному середовищі при $\text{pH}=12,0\text{...}12,5$. Як колектор застосовують бутиловий ксантогенат. У лужному середовищі унаслідок нестійкості ксантогенату нікелю мають місце гідрофілізація поверхні зерен сульфідів нікелю та мінімальна адсорбція ксантогенату. При pH близько 12 швидкість флотації сульфідів нікелю досягає мінімального значення. Для сульфідів міді як в нейтральному, так і в лужному середовищах характерна стійка адсорбція ксантогенату, що забезпечує високу швидкість флотації цього сульфідів. Вказаною відмінністю у характері взаємодії сульфідів нікелю і міді з ксантогенатом і пояснюється успішність їх селективного розділення при флотації фاینштейнів. Типова схема розділової флотації фاینштейну наведена на рис. 2.35. Пінний продукт - багатий мідний концентрат - після перечищення направляють в мідне виробництво. У нім міститься 68...73 % Cu і до 5 % Ni . Другим продуктом розділення флотації є багатий нікелевий концентрат («хвости» флотації), який містить %: 68...72 Ni ; 3...4 Cu ; біля 1,0 Co ; 2...3 Fe ; 22,0...23,5 S . Велика частина платинових металів і кобальту концентрується у нікелевому концентраті, а золото і срібло - у мідному. Вихід нікелевого концентрату становить 64...65 % від маси фاینштейну. Витягування нікелю у нікелевий концентрат дорівнює 96...97 %, а міді у мідний – 91...92 %.

Окрім багатих сульфідних концентратів (нікелевого і мідного), що виходять при розділенні, методом магнітної сепарації можна перед флотацією відокремити від подрібненого фاینштейну металеву фазу. В цьому випадку «магнітний» концентрат піддають спеціальній переробці. На підприємствах «НН» металеву фазу, що виходить в невеликих кількостях, не виділяють.

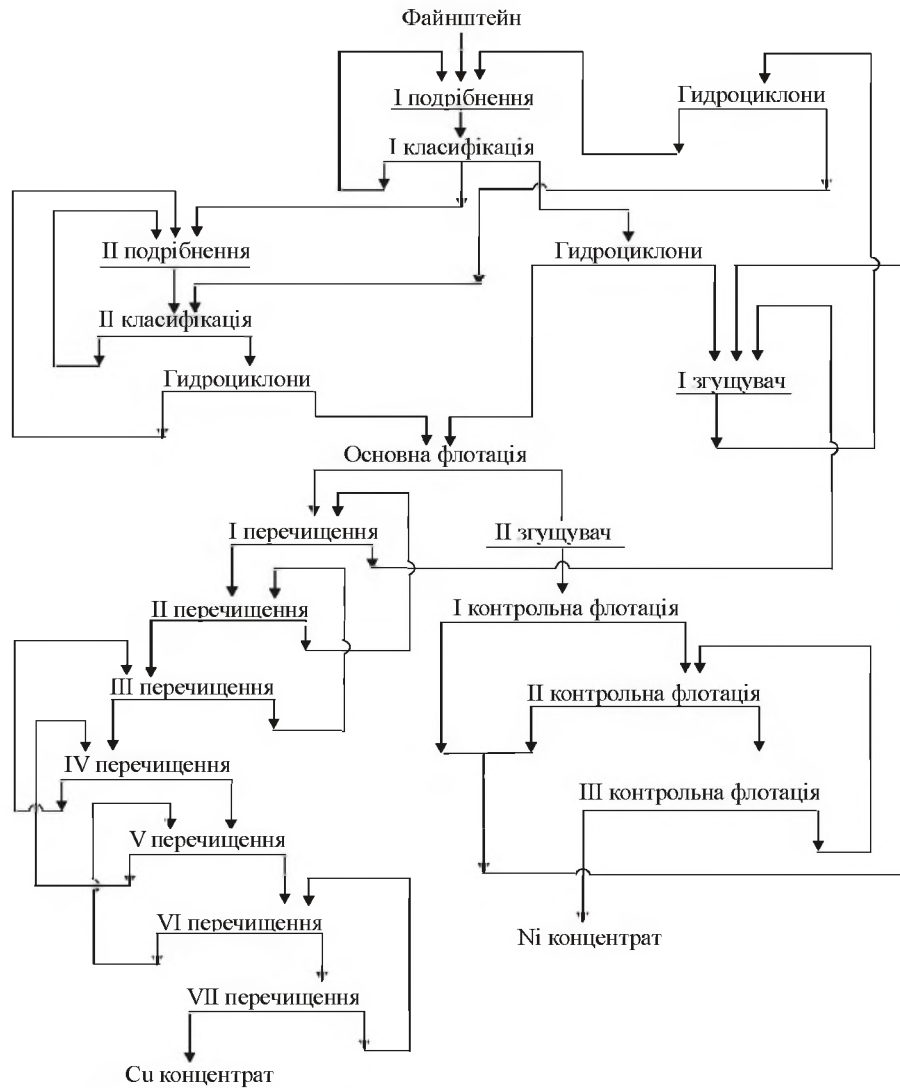


Рисунок 2.35 – Схема розділової флотації мідно-нікелевого файнштейну

Вона при флотації залишається в багатому нікелевому концентраті. Багатий мідний концентрат після фільтрації направляють у виробництво міді. Його розплавляють в електричних або відбивних печах і потім у горизонтальних конвертерах з нього отримують металеву мідь. На одному з заводів для переробки багатого мідного концентрату використовують вертикальний конвертер з верхнім кисневим дуттям, на другому – піч Ванюкова.

Порівняльно високий вміст нікелю в мідному концентраті після розділення файнштейну приводить до утворення при конвертуванні тугоплавкого феритного (згорнутого) шлаку, що містить 18...20 % Ni і 30...35% Cu. Цей шлак сильно порушує роботу конвертерів, утворюючи настили. Тому напіврідкий згорнутий шлак вивалюють з конвертерів і направляють у нікелеве виробництва як холодні присадки для конвертування. Для отримання чорнової міді

з невисоким вмістом нікелю необхідно операцію доведення міді вести при можливо нижчій температурі. З цією метою при доведенні іноді практикують уприскування в конвертер тонко розпорошеної води.

Багатий нікелевий концентрат направляють на витягування нікелю по схемі випал «намертво» - відновлення оксиду нікелю до металу - електролітичне рафінування.

2.6.6 Особливості переробки багатих нікелевих концентратів на анодний нікель

Переробка багатих нікелевих концентратів, що отримані фло-таційним розділенням мідно-нікелевих фінштейнів, аналогічна в цілому отриманню нікелю з нікелевих фінштейнів. Оскільки ця технологія детальніше розглянута в розділі 2.5.7, в даному розділі розглядаються лише відмінності у отриманні анодного нікелю.

Окрім відмінності у початковому хімічному складі цих матеріалів, перша технологічна відмінність полягає в тому, що багаті нікелеві концентрати спочатку піддають лише одній стадії окислювального випалу - у печах КС при температурі 1100...1200 °С. Отриманий при випалі оксид нікелю містить менше 0,5 % сірки. Глибше знесірчування оксиду нікелю в даному випадку проводити немає необхідності, оскільки чорновий нікель йде на обов'язкове електролітичне рафінування. Оскільки сірка практично повністю пов'язана з міддю у Cu_2S , то при електролізі перейде у шлам. Після випуску оксиду нікелю з печі КС її попередньо частково відновлюють в трубчастому опалювальному реакторі, що істотно економить електроенергію при подальшій плавці на чорновий нікель.

Відновну плавку закису нікелю проводять в дугових електричних печах за технологією, близькою до описаної раніше у розділі 2.5.7.3.2. Відмінність полягає в тому, що плавку ведуть без наведення кальцієвого шлаку, а готовий нікель розливають на карусельній розливній машині в плоскі злитки - аноди із заливкою в них вушків з нікелю. Гранулювання чорнового нікелю, отриманого з сульфідних руд, проводять тільки перед його рафінуванням карбонільним способом.

2.6.7 Електролітичне рафінування нікелевих анодів

У світовій практиці виробництва електролітного нікелю використовують наступні способи: електролітичне рафінування металевих анодів, що отримуються при відновному електроплавленні випаленого нікелевого концентрату або фінштейну (ЮУНК, завод «Порт-Колборн»); електроліз сульфідних анодів, що відливаються з фінштейну з малим вмістом міді (завод «Томпсон»); електроекстракція з розчинів (завод «Харьявалта»).

В порівнянні з електролізом міді електролітичне рафінування нікелю має ряд таких особливостей, як електронегативний потенціал нікелю, нестійкість його у зв'язку з високою поверхневою активністю і здатністю до наводнювання, специфіка електродних процесів.

2.6.7.1 Теоретичні основи рафінування нікелю

Анодний нікель - складний сплав, що містить, принаймні, дванадцять металевих елементів, включаючи залізо, і хімічні сполуки металів з селеном, телуrom, киснем і сіркою.

Мета рафінування чорнового (вогневого, анодного) нікелю:

- отримання чистого катодного металу по ГОСТ 849-70 не нижче марок Н0 і Н1 (табл. 2.20);

- попутне витягання присутніх в анодному металі цінних супутників - кобальту, платиноїдів, золота, срібла, міді, селену і телуру.

У електролітному нікелю марок Н0 і Н1 повинно міститися відповідно не менше 99,99 і 99,93 % (Ni+Co). У нікелю марки Н0 регламентується вміст 17 домішкових елементів, включаючи кобальт. Рафінування нікелю майже скрізь проводять методом електролізу. Окрім електролітичного, можливе карбонільне рафінування. На електроліз зазвичай подають аноди наступного складу, %: 89...92 Ni; 4...5 Cu; 1,5...3,5 Fe; 0,1...0,3 Co й до 2,0 S.

Електролітичне рафінування нікелю – дуже складний електрохімічний процес. Нікель є електронегативним металом і тому катіони таких домішок, як кобальт, залізо, цинк, мідь, а також іони водню можуть спільно з ним або раніше розряджатися на катоді. Для запобігання можливому забрудненню катодного нікелю домі-

шками і отриманню ефективних показників електролізу необхідно дотримуватись наступного:

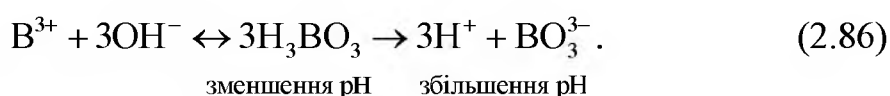
- ретельно очищати електроліт від домішок;
- застосовувати оптимальні склади електроліту і електричний режим електролізу;
- розділяти анодний і катодний простір діафрагмою;
- забезпечувати оптимальну циркуляцію електроліту.

Таблиця 2.20 – Хімічний склад нікелю по ГОСТ 849-97, %, не більше

| Склад | Марка нікелю | | | | | |
|----------------------------|--------------|--------|--------|-------|-------|-------|
| | Н0 | Н1у | Н1 | Н2 | Н3 | Н4 |
| Ni+Co у сумі, не менше | 99,99 | 99,95 | 99,93 | 99,80 | 98,60 | 97,60 |
| У тому числі Co, не більше | 0,005 | 0,10 | 0,10 | 0,15 | 0,70 | 0,70 |
| Вуглець | 0,005 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,10 | 0,15 |
| Магній | 0,001 | 0,001 | 0,001 | – | – | – |
| Алюміній | 0,001 | – | – | – | – | – |
| Кремній | 0,001 | 0,002 | 0,002 | 0,002 | – | – |
| Фосфор | 0,001 | 0,001 | 0,001 | – | – | – |
| Сірка | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,003 | 0,030 | 0,040 |
| Марганець | 0,001 | – | – | – | – | – |
| Залізо | 0,002 | 0,01 | 0,02 | 0,04 | – | – |
| Мідь | 0,001 | 0,015 | 0,02 | 0,04 | 0,60 | 1,00 |
| Цинк | 0,0005 | 0,0010 | 0,0010 | 0,005 | – | – |
| Миш'як | 0,0005 | 0,0010 | 0,0010 | – | – | – |
| Кадмій | 0,0003 | 0,0005 | 0,0010 | – | – | – |
| Олово | 0,0003 | 0,0005 | 0,001 | – | – | – |
| Сурма | 0,0003 | 0,0005 | 0,001 | – | – | – |
| Свинець | 0,0003 | 0,0005 | 0,001 | 0,01 | – | – |
| Вісмут | 0,0003 | 0,0005 | 0,0006 | – | – | – |

Примітка: Знак «–» у графах хімічного складу означає, що домішка не регламентована.

Для електролізу нікелевих анодів застосовують сульфат-хлоридні електроліти, що містять лише невелику кількість вільних катіонів водню. Основними компонентами електроліту є сульфати нікелю і натрію і хлорид нікелю. Для автоматичного регулювання рН електроліту в межах 2,5...5,0 вводять борну кислоту, яка залежно від зміни кислотності електроліту виконує роль буферної добавки. При цьому вона диссоціює по-різному:



Нікелеві електроліти містять, г/л: 70...110 Ni²⁺, 20...25 Na⁺; 40...80 Cl⁻, 110...160 SO₄²⁻ і 4...6 H₃BO₃. Електроліз нікелевих ано-

дів ведуть в електролізних ваннах типу ящика. Катодні основи отримують електролітичним нарощуванням нікелю на титанових матрицях. Аноди і катодні основи завішують у ванні по черзі.

Анодній процес зводиться до електрохімічного розчинення нікелю, кобальту, заліза і міді. Благородні метали і нерозчинні в електроліті хімічні сполуки обсипаються в шлам. Головний процес на аноді:



Єдино допустимим процесом на катоді в умовах електролітичного рафінування нікелю є розрядка (відновлення) катіонів нікелю:



Стандартний потенціал нікелю залежить від умов процесу і коливається від $-0,18$ до $-0,23$ В. Проте, у зв'язку з малим струмом обміну нікелю при розрядці його іонів (набагато меншому, ніж струм обміну водню) можлива висока поляризація, що створює на катоді переважні умови для розряду іонів водню, особливо в кислих розчинах. Тому при електроосажденні нікелю необхідно усунути поляризацію і полегшити розряд іонів нікелю.

Це досягається за рахунок підтримки певного складу і температури електроліту. З підвищенням температури і збільшеній щільності струму при $\text{pH}=2,0 \dots 2,5$ розряд іонів нікелю відбувається швидше, ніж розряд іонів водню. Аналогічний ефект спостерігається й при $\text{pH}=4,0 \dots 4,5$, але при помірній щільності струму. Іони хлору, адсорбуючись на катоді, сприяють переважному розряду катіонів нікелю, проте з підвищенням температури цей ефект декілька слабшає за рахунок зниження адсорбції хлор-іону.

Решта всіх катодних реакцій, окрім реакції (2.88), веде або до забруднення катодного нікелю, або до зниження виходу по струму.

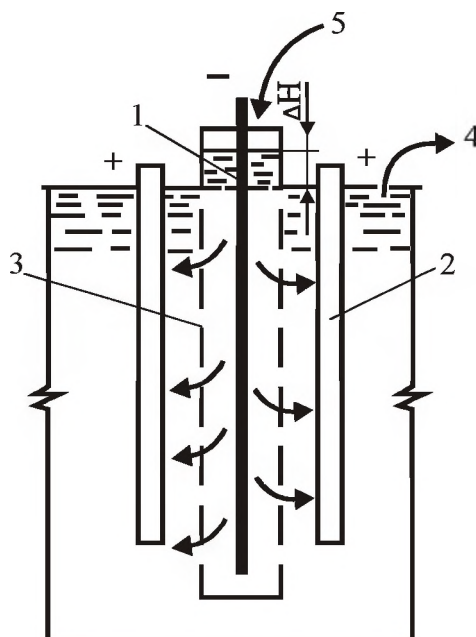
Для електролізу нікелю особливе значення має концентрація нікелю, хлору, буферних добавок, шкідливих домішок, а також кислотність розчину. Збільшуючи концентрацію нікелю, отримують якісніший електролітний осад при високому коефіцієнті використання струму.

Із збільшенням концентрації водневих іонів погіршуються умови для розряду нікелю на катоді, особливо при $\text{pH} < 2,0 \dots 2,5$. Для збільшення коефіцієнта використання струму прагнуть підтримувати вищий pH розчину. Гранична величина pH обмежена небезпекою утворення гідроксиду і основних солей нікелю, які, адсорбуючись на катоді, порушують умови кристалізації металу і погіршують якість осаду. Тому електроліз проводять у вузькому інтервалі $\text{pH} = 2,0 \dots 5,0$, для стабілізації якого строго контролюють склад розчину і вводять «буферні» добавки. Найбільш поширена як буферна добавка борна кислота, хоча сульфат амонія і оцтова кислота також володіють буферними властивостями при $\text{pH} = 4 \dots 5$.

Електроліз нікелю проводять з сульфато-хлоридних розчинів. Добавка хлор-іону дозволяє поліпшити умови катодного і анодного процесів, збільшити електропровідність розчину, концентрацію нікелю, щільність струму і продуктивність ванни, понизити витрату дорогої борної кислоти, напругу на ванні і витрату електроенергії; одночасно покращали показники осадження кобальту при очищенні аноліту. Необхідно відзначити, що використання електроліту з хлоридними добавками, тим більше при підвищеній температурі, викликає підвищений перехід ряду домішок (свинцю, цинку, вісмуту, сурми) у аноліт. Як і сульфат-іон, іони хлору і натрію виявляються електрохімічно стійкими в умовах електролізу. Співвідношення $\text{Ni}^{2+}:\text{Na}^+$ впливає на гідратування, тому у розчині підтримують концентрацію іонів натрію не вище за 40 г/л.

За наявності у електроліті окислювачів (NO_3^- , MnO_4^- , CrO_4^{2-}) коефіцієнт використання струму знижується, оскільки потенціал відновлення цих іонів електропозитивніше потенціалу розряду іонів нікелю. Отримання чистих катодних осадів на практиці досягається: а) відділенням простору біля катоду від загального об'єму забрудненого електроліту катодними діафрагмами, б) особливою системою циркуляції електроліту. Забруднений електроліт (аноліт) безперервно виводять з ванн на обов'язкове очищення від заліза, кобальту і міді і на періодичне від ряду інших домішок. Після очищення чистий електроліт (католіт) за допомогою розподільної гребінки з ніпелями, розміщеної уздовж одного з бортів ванн, подається

ся в кожну катодну діафрагму. Схема роботи катодного осередку нікелевого електролізера показана на рис. 2.36.



1 – катод; 2 – анод; 3 – катодна діафрагма; 4 – аноліт; 5 – католіт

Рисунок 2.36 – Схема циркуляції електроліту у ванні при електролітичному рафінуванні нікелю:

Подачу католіту регулюють так, щоб його рівень в катодній діафрагмі перевищував рівень електроліту у ванні на 30...40 мм. В результаті цього збіднений нікелем католіт під гідростатичним тиском стовпа електроліту проходить через пори діафрагми і, як би відштовхуючи аноліт від діафрагми, не дає домішкам проникати у катодний осередок. На аноді електричний струм витрачається на розчинення не тільки нікелю по реакції (2.87), але і інших металів. Цей електрохімічний процес в загальному вигляді описується рівнянням

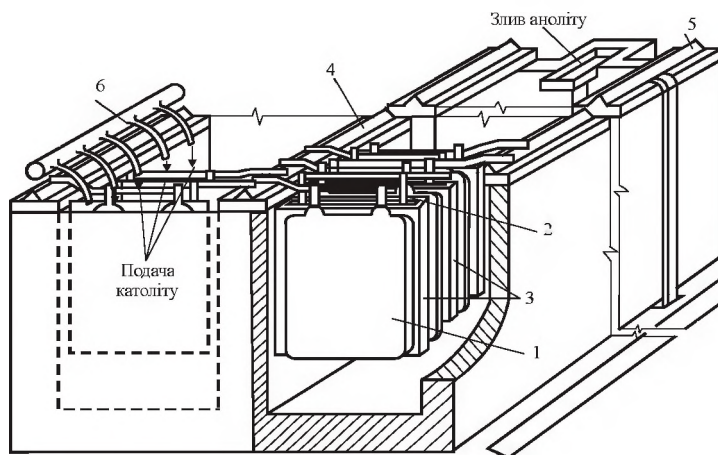


де Me - Ni, Fe, Co, Cu, Zn та ін.

Така ж кількість електронів повинна бути витрачена і на катоді, але тільки на один процес – розрядку катіонів нікелю. У результаті кількість осадженого на катоді нікелю завжди перевищує його надходження з аноду. Виникає дефіцит нікелю у просторі біля катоду. Дефіцит ще посилюється втратами нікелю під час очищення аноліту.

2.6.7.2 Практика електролітичного рафінування нікелю

Електролітичне рафінування нікелю проводять в блоках, що складаються з двох ванн, розділених подовжньою стінкою. У ваннах (рис. 2.37) встановлюють від 32 до 44 діафрагм, в які поміщають стільки ж катодних основ. Анодів у ваннах нікелевого електролізу на один більше, ніж катодів.



1 – анод; 2 – катод; 3 – катодні діафрагми; 4 – проміжна шина; 5 – бортовая шина; 6 – розподільна гребінка для подачі католіту.

Рисунок 2.37 – Ванна для електролітичного рафінування нікелю:

Катодна діафрагма є рамою з дерева або армованого титановими скобами профільованого поліпропілену. Рама обтягнута щільною тканиною. Для обтягування використовують спеціальні сорти брезенту, хлоринову тканину і інші синтетичні матеріали. Діафрагма повинна володіти хімічною інертністю, механічною міцністю, а також достатньою електропровідністю.

Для подачі католіту служать гребінки з фаоліту або вініпласту з ніпелями, забезпеченими гумовими трубочками. По цих трубочках в кожену діафрагму подається католіт. Залежно від глибини очищення аноліту і конструкції діафрагми підбирають оптимальну швидкість подачі католіту, регулюючи по його рівню в діафрагмі. На більшості заводів швидкість коливається в межах 10...18 л/хвилину.

Електролітичне рафінування нікелю ведуть при щільності струму у середньому 150...350 А/м². З найбільшою щільністю (360...400 А/м²) працює ЮУНК. Отримання якісного катодного нікелю на цьому комбінаті забезпечується удосконаленнями техноло-

гічної схеми електролітичного рафінування нікелю, включаючи власне процес електролізу і процеси очищення електроліту від домішок.

На ролі органічних домішок при електролітичному рафінуванні нікелю слід зупинитися особливо. Встановлено, що багато органічних поверхнево-активних речовин приводять до масового утворення піттингів у катодному осаді нікелю, наявність яких на поверхні катодів є ознакою бракування. Піттинги є округлими поглибленнями різної глибини на тілі катоду.

Механізм утворення піттингів зводиться до наступного. Разом з нікелем на катоді обов'язково розряджається деяка кількість катіону H^+ . Близько 0,5...1,0 % загальної витрати електроенергії при електролізі йде на розряд іонів водню, а атомарний водень дифундує в катодний осад. Залежно від умов електролізу вміст його в металі, за даними Ю.В. Баймакова, коливається від 4 до 300 cm^3 у 100 г нікелю. Водень, що виділяється, залежно від умов електролізу утримується на поверхні катоду у вигляді бульбашок, блокуючи ділянки металу, що приводить до появи на металі сферичних поглиблень – піттингів. А.І. Антонов і А.І. Журін встановили, що розміри бульбашок водню зростають із збільшенням кута змочування. Зазвичай бульбашки водню легко віддаляються з поверхні катоду. Проте при погіршенні змочування катоду електролітом, що пов'язане в значній мірі з наявністю в нім органічних домішок, бульбашки починають міцно утримуватися катодним осадом і екранують тим самим осадження на цих ділянках нікелю.

Для боротьби з піттингоутворенням необхідно приймати всі заходи до поліпшення змочування катоду електролітом. Цьому, зокрема, сприяє очищення електроліту від органічних домішок.

Напруга на ванні при електролітичному рафінуванні нікелю досягає 3,5...3,7 В. Практикою і спеціальними дослідженнями встановлено, що таке високе падіння напруги на ваннах пов'язане з великим падінням його на діафрагмах, яке складає до 60 % загальної напруги на ваннах. Для зниження падіння напруги на діафрагмах, а отже, і загальної напруги потрібно приймати всі необхідні заходи – підбирати фільтрувальну тканину для діафрагм, оптимальні режими роботи електролізних ванн і так далі.

Електролітні ванни виготовляють у вигляді блоку з двох секцій. Для захисту від корозії внутрішню поверхню ванни піддають гідроізоляції (бітумний лак, два шару рубероїду на битумінолі або два шари поліізобутилену) і футерують кислототривкими матеріалами.

Діафрагмові осередки складаються з рами (каркасу), обтягнутою тканиною. Каркаси виготовляють з полімерних матеріалів, зокрема поліпропілену. Найбільшого поширення набули як тканини для діафрагм: перхлорвініл, «Дайнель», «Куралон», «Терілен», льнолавсановий брезент.

Аноди і катоди у ваннах сполучені паралельно, міжелектродна відстань досягає 185...190 мм; у серіях ванни сполучені послідовно.

Підігрів розчину здійснюють в трубчастих титанових теплообмінниках.

Катодні основи облягають на титанових матрицях завтовшки 2,0...2,5 мм у спеціальних матричних ваннах. Обложені нікелеві основи обрізають, піддають ріфленню для підвищення жорсткості, приварюють вушка і правлять. Перед завантаженням катодну основу промивають 3...5 хвилин у розчині з вмістом 5...8 г/л HCl.

Тривалість нарощування катодів 2...3 доби; на відміну від електролізу міді при вивантаженні нікелевих катодів одноразово видаляють не більше 2...3 шт.; замінивши їх основами, вивантажують наступні і таким чином видаляють всі катоди, не вимикаючи живлення ванни. Катоди зважують, ретельно промивають гарячою (55...60 °C) проточною водою в мийних ваннах і перевозять на склад готової продукції.

Через 15...22 доби, коли аноди спрацьовуються на 80...85 % або починає рости напруга на ванні, проводять очищення ванн: заздалегідь відключають живлення ванн, вивантажують катоди, очищені від солей і шламу аноди, потім діаграми, зливають електроліт. Анодний скрап відокремлюють від шламу і промивають 10...15 хвилин зм'якшеною водою при температурі 50...60 °C в барабані (п = 4,5 об/хвил.) завдовжки 4,5 м і діаметром 1,4...1,6 м. Шлам направляють на кислу репульпацію.

Процес електролітичного рафінування нікелю характеризується наступними показниками:

| | |
|--|-------------|
| Щільність струму, А/м ² | 170...400 |
| Температура електроліту, °С | 55...75 |
| Напруга на ванні, В | 1,8...3,7 |
| Вихід по струму, % | 95...97 |
| Витрата електроенергії на 1 т нікелю, кВт·год..... | 2400...3800 |

2.6.7.3 Очищення нікелевого електроліту від домішок

Очищення аноліту зводиться, у основному, до здійснення трьох головних операцій – очищення від заліза, міді і кобальту. При очищенні нікелевих розчинів прагнуть не забруднювати їх сторонніми домішками реагентів. У зв'язку з цим як реагенти зазвичай використовують нікельвмісні матеріали. Це дозволяє одночасно частково зменшити дефіцит у католіті нікелю.

Повністю дефіцит нікелю в електроліті усувають за рахунок вилуговування нікельвмісних матеріалів, наприклад багатих нікелевих концентратів.

Можливі і застосовуються на практиці три різні технологічні схеми очищення нікелевого аноліту:

- послідовне очищення від заліза, міді і кобальту;
- очищення від міді, а потім сумісне очищення від заліза і кобальту;
- очищення від заліза з подальшим сумісним очищенням від міді і кобальту.

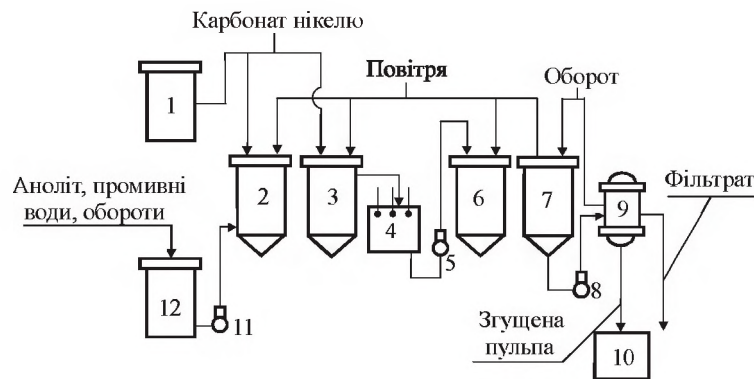
Нижче розглянута тільки перша, найбільш поширена схема, в якій легко прослідкувати загальні закономірності і принципи очищення аноліту.

2.6.7.3.1 Очищення аноліту від заліза

Залізо в аноліті міститься в основному у формі двовалентного сульфату. Очищення засноване на окисленні двовалентного заліза до тривалентного з подальшим осадженням гідроксиду або основної солі тривалентного заліза, в яких рН гідратуотворення значно нижче, ніж у інших присутніх металів. Цим досягається одна з найбільш важливих умов очищення – селективність. Іншим показником ефективності очищення є здобуття осаду кристалічної структури, що спрощує подальше розділення і промивання об'ємних залі-

зистих кеків. Для окислення іонів двовалентного заліза ($E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,44 \text{ В}$) в кислому середовищі придатні наступні окислювачі: кисень, хлор, гіпохлорит, озон

Процес очищення електроліту від заліза проводять при $\text{pH}=3,4\dots3,8$ й температурі $65\dots80 \text{ }^\circ\text{C}$ зазвичай у батареї послідовно сполучених пачуків - чанів з повітряним перемішуванням (рис. 2.38).



1 – збірник карбонату; 2, 3, 6, 7 – пачуки; 4 – електропідігрівач; 5, 8, 11 – насоси; 9 – свічковий фільтр; 10 – збірник пульпи, що згущена; 12 – збірник брудного розчину

Рисунок 2.38 – Схема безперервного очищення електроліту від заліза

У головний пачук безперервно подають брудний електроліт (аноліт) і пульпу карбонату нікелю, який необхідний для нейтралізації сірчаної кислоти, що утворюється при гідролізі, та підтримки необхідного pH розчину. Хімізм очищення від заліза описується рівняннями:

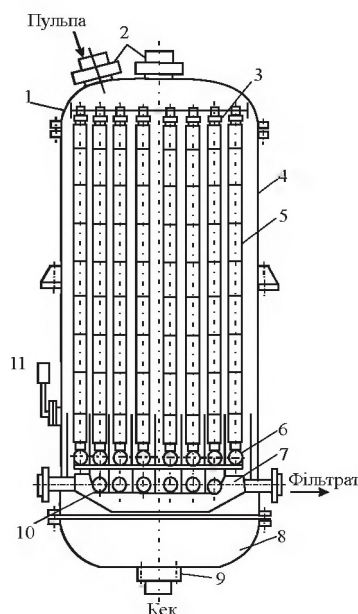


Первинні залізисті кеки містять до 8 % нікелю. Після відділення кеків від розчину на свіцевих або рукавних фільтрах їх репульпують з метою витягання нікелю і далі плавлять разом з рудною сировиною у руднотермічних печах.

Свіцевий напірний фільтр (рис. 2.39) призначений для освітлювальної фільтрації гарячих сульфат - хлоридних розчинів. Основні параметри фільтрів, встановлених на комбінаті «Северонікель»: робочий тиск – близько 60 Па, температура середовища – $80 \text{ }^\circ\text{C}$, фі-

льтруюча поверхня – 80 м², робочий об'єм – 11,4 м³, кількість керамічних фільтруючих патронів – 78 шт. На ЮУНК застосовується не свічевий, а рукавний фільтр, у якому фільтруючими елементами є «рукави» (мішки) з фільтрувальної тканини в кількості 70 шт, які заповнено коксом крупністю 5...20 мм.

При очищенні від заліза на деяких підприємствах використовують більш сильні окислювачі: озон (Чехія) і хлор (Канада, Росія).



1 – кришка; 2 – штуцери; 3 – грати для фіксації пакетів; 4 – корпус; 5 – пакет свічок; 6 – колектор фільтрату; 7 – патрубок збору фільтрату; 8 – днище; 9 – розвантажувальний штуцер; 10 – трубки контролю чистоти фільтрату; 11 – манометр

Рисунок 2.39 – Свічевий фільтр

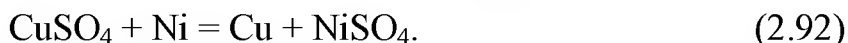
Фільтрат після очищення від заліза, що містить 70...75 г/л Ni, 350...450 мг/л Co, 600...700 мг/л Cu і до 10 мг/л Fe, направляють на збезднінення

2.6.7.3.2 Очищення аноліту від міді

Основним способом осадження міді з нікелевого електроліту є цементация на нікелевому порошку. Швидкість процесу, повнота очищення від міді, витрата осаджувача залежать від його активності, температури, кислотності розчину і апаратурного оформлення.

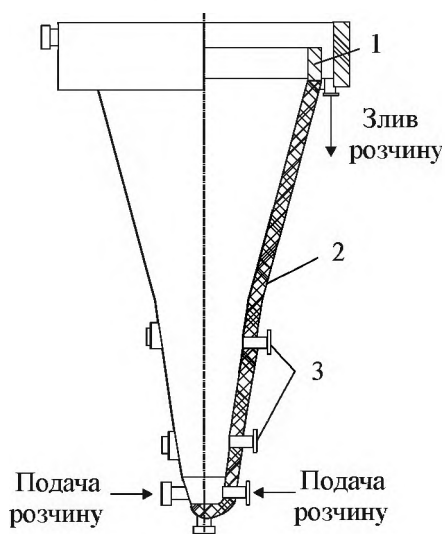
Очищення проводять при рН=3,5, яке строго контролюють. При рН<3 помітно розчиняється нікель і можливе зворотне розчинення міді за рахунок розчиненого кисню. При рН>4 погіршується

очищення і особливо процес фільтрації з-за утворення основних солей міді. Для збезміднення електроліту цементацією потрібен активним нікелевим порошком (активність не нижче 50 %) з розвинутою поверхнею. Це досягається шляхом відновлення закису нікелю воднем або водяним газом при 500...550 °С у муфельних печах. При дії нікелю на розчин електроліту мідь випадає в осад по реакції



Очищення від міді необхідно проводити у відсутності кисню, оскільки інакше можливе її зворотне окислення і розчинення. На практиці процес ведуть у механічних мішалках або в спеціальних апаратах – цементаторах.

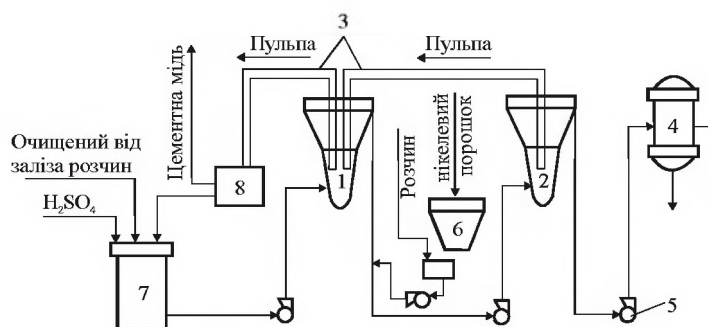
Цементатор – апарат з вертикальним робочим простором і змінним поперечним перетином (рис. 2.40). Повний об'єм цементатора складає 60 м³. Розчин, який призначений для очищення, подається в нижню частину цементатора, а зливається вгору, там же завантажують нікелевий порошок.



1 – зливний поріг; 2 – корпус; 3 – патрубки для випуску цементної міді
Рисунок 2.40 – Цементатор

У верхній частині апарату швидкість вертикального потоку знижується з-за різкого розширення корпусу, внаслідок чого частинки твердих матеріалів утворюють чітко виражений киплячий шар, який утримується на глибині близько 2 м від зливного порогу.

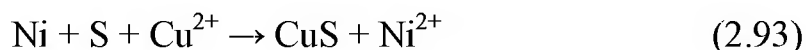
Апаратурно-технологічна схема збезміднення приведена на рис. 2.41.



1, 2 – цементатори першого і другого ступеня; 3 – сифони; 4 – свічевий фільтр, 5 – насос; 6 – бункер нікелевого порошку, 7 – збірник розчинів; 8 – нутчфільтр

Рисунок 2.41 – Схема протитечійного очищення від міді цементацією

Цементну мідь (70...80 % Cu і 10...15 % Ni), що виділилася з розчину, періодично випускають з цементатору і направляють в мідне виробництво. У розчині після збезміднення залишається менше 4 мг/л міді. На заводі «Хрістіансанд» (Норвегія) використовують мідно-нікелевий порошок, отриманий низькотемпературним водневим відновленням залишків від вилуговування файнштейну. На заводі «Порт-Колборн» (Канада) при цементації міді додають елементарну сірку:



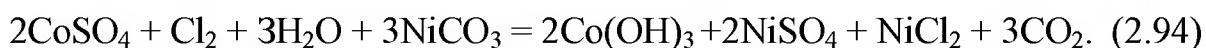
В цьому випадку знижуються вимоги до активності нікелевого порошку і його отримують продуктивнішим способом: паровим розпилом анодного металу. На заводі «Томпсон» (Канада) мідь і миш'як осаджують сірководнем. Не дивлячись на деякі експлуатаційні ускладнення, досягають глибокого і селективного очищення електроліту і отримують якісний осад. Миш'як з осаду витягують у вигляді арсенату кальцію.

З інших відомих варіантів очищення аноліту від міді слід зазначити хлоридний, а також сорбційний і екстракційний способи. Хлоридний спосіб заснований на відновленні Cu^{2+} сірчистим газом або металевою міддю і подальшому селективному осадженні хлориду одновалентної міді. Цей спосіб заслуговує на увагу в разі грубого очищення від міді, оскільки залишковий її вміст складає біля 0,12...0,15 г/л. Миш'як з осаду витягують у вигляді арсенату кальцію. У Казахстані розробили технологію очищення аноліту від міді на смолі АНКБ-1, що забезпечує витягання в багатий елюат до 97 %

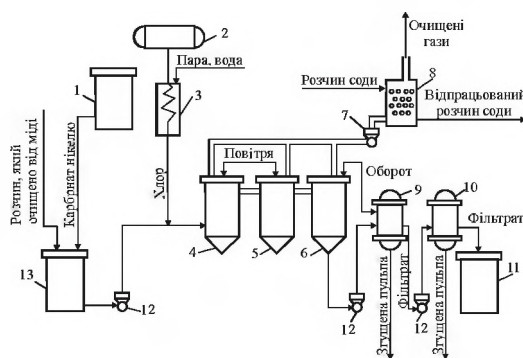
Сu. Залишковий вміст міді до 2 мг/л. Запропоновано також витягувати мідь екстрагуванням суміші орґано-фосфорної кислоти з α -гiдроксимом (США) і нафтовими кислотами (Болгарія).

2.6.7.3 Очищення аноліту від кобальту

Це очищення засноване на менших величинах розчинності і рН-гiдратоутворювання гiдроксиду кобальту, ніж в нікелю. Очищення від кобальту (рис. 2.42) проводять способом, аналогічним очищенню від заліза, але використовують як окислювач газоподібний хлор. Перед очищенням в аноліт вводять карбонат нікелю для отримання рН розчину в межах 5,2...5,4. Даний процес можна виразити наступною сумарною реакцією:



Процес проводять в герметизованих пачуках. Первинний кобальтовий кек містить близько 10 % Со і приблизно стільки ж нікелю. Після двократної репульпації кеку нікель переводять в основному в розчин. В результаті отримують кобальтовий концентрат, що містить кобальт і нікель в співвідношенні не нижче (18...15):1.



1 – ємкість для карбонату нікелю; 2 – рідкий азот; 3 – хлоровипарювач; 4, 5, 6 – пачуки; 7 – вентилятор; 8 – скруббер; 9 – свічковий фільтр; 10 – контрольний фільтр; 11 – збірник чистого розчину; 12 – насос; 13 – збірник розчину, що очищено від заліза і міді

Рисунок 2.42 – Схема очищення нікелевого аноліту від кобальту

Кобальтовий концентрат є сировиною для виробництва кобальту. Очищений від домішок електроліт (католіт) містить, %: менше 0,0003 Fe; менше 0,008 Сu й 0,008...0,012 Со. У разі потреби католіт додатково очищають від свинцю, цинку, органічних і деяких інших домішок.

2.6.8 Електроліз сульфідних анодів

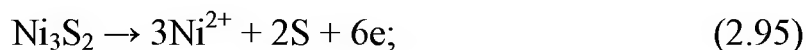
Дослідження процесу електролізу сульфідних анодів, відлитих з мідно-нікелевого фінштейну, проводилися з першої половини ХХ століття. Електроліз сульфідних анодів дозволяє виключити двостадійний випал концентрату і електроплавлення недогарку на аноди, витягнути сірку й селен в елементарній формі, скоротити газо- й пиловиділення. У промисловому масштабі електроліз сульфідних анодів здійснений для переробки фінштейну на заводі «Симура» (Японія), для переробки мідно-нікелевого фінштейну - «Ньюарк» (США), для переробки нікелевого концентрату - «Порт-Колборн», «Томпсон» (Канада).

Успіх електролізу сульфідних матеріалів багато в чому залежить від якості використовуваних анодів. Так, аноди із спресованих подрібнених сульфідів або аноди у вигляді гранул виявилися непридатними. Литі аноди зберігають міцність при температурі не нижче 525 °С, а при подальшому охолодженні на повітрі вони розтріскуються. Це пояснюється фазовими перетвореннями в структурі сульфиду нікелю: у інтервалі 525...500 °С фаза β -Ni₃S₂ переходить у фазу β' -Ni₃S₂. Швидкість цих перетворень позначається на механічній міцності відливок. Виявилось, що для отримання міцних відливок з рівномірною структурою необхідно охолоджувати їх в спеціальних камерах, знижуючи температуру з 535 до 427 °С зі швидкістю не більш 11 °С на годину і надалі до температури 150...200 °С - зі швидкістю 84 °С на годину. Іншим важливим показником якості анодів є постійність їх складу. За наявності металевої фази відбувається нерівномірне розчинення анодів, зростає вихід шламу.

Краще всього електрохімічно розчиняються аноди з високим вмістом сірки (25...26 %). При недоліку сірки на аноді залишається нерозчиненою металева фаза. Тому вміст сірки в анодах повинен бути не менше 20 %, тим паче, що із збільшенням змісту сірки зростає і механічна міцність анодів.

Вміст міді повинен бути не більше 10 %; а при вмісті міді понад 5 % рекомендується підвищувати вміст сірки для утворення нижчого сульфиду міді.

Готові аноди поміщають в мішки з кислотостійких синтетичних тканин і підвішують до мідних штанг. Електроліз ведуть в сульфатно-хлоридному розчині при температурі 60...70 °С, щільності струму 200...240 А/м² і напрузі, що зростає по ходу процесу з 2,5...3,0 до 4...5 В при інтенсивній циркуляції. Розчинення анодів у ванні протікає по реакціях:



В результаті цих реакцій в розчин переходять іони основних металів, а в шлами – елементарна сірка, благородні і рідкісні метали. Катодний процес зводиться до електрохімічного осадження нікелю по реакції (2.89).

Аноди з сульфідного розплаву, отриманого при конвертуванні або розплавленням багатого нікелевого концентрату, відливають в стаціонарних горизонтальних виливницях з подальшим повільним охолодженням у спеціальних термоізованих камерах або ваннах.

При електролізі сульфідних анодів застосовують ванни, схожі по конструкції на ванни для електролізу металевих анодів. Відмінність полягає лише в тому, що при електролізі в діафрагми поміщають як катоди, так і аноди. Це дозволяє легко збирати анодні шлами, знижує втрати благородних металів і виключає можливість коротких замикань. Сульфідні аноди більш забруднені, ніж металеві аноди, що приводить до швидшого накопичення домішок в аноліті і підвищення кислотності розчину. Завдяки ретельному регулюванню складу, температури швидкості циркуляції електроліту досягають рівномірного розчинення анодів, невеликого виходу скрапу і високого коефіцієнту використання струму. В результаті електролізу сульфідних анодів отримують катодний нікель, анодні шлами, забруднений електроліт.

Анодний шлам містить у середньому, %: 95...97 S; 1,25 Ni; 0,6 Fe; 0,3 Cu; 0,15 Se. Також шлам містить благородні метали і невелику кількість кобальту.

Після вивантаження з діафрагм шлам відокремлюють від скрапу, фільтрують і промивають. Кек розплавляють при 130 °С для відділення твердих частинок від рідкої сірки. Сірку відправляють споживачам, а твердий залишок, що містить близько 18 % (Ni+Co), 2,6 % Cu, а також благородні і рідкісні метали, піддають спеціальній переробці.

Забруднений електроліт (аноліт), що витікає з ванни, очищають від домішок в декілька стадій. Спочатку його піддають збездмідненню за допомогою сірководню. Потім слідує збагачення його нікелем шляхом розчинення в нім анодного скрапу або гідроксиду нікелю. Далі електроліт очищають від заліза аерацією повітрям і від кобальту обробкою хлором. Очищений електроліт, що подається в катодні діафрагми, містить у середньому, г/л: 60 Ni²⁺; 90 SO₄²⁻; 35 Na⁺; 60 Cl⁻ і 16 H₃BO₃. Катодний нікель містить не менше 99,95 % Ni.

На заводі «Ньюарк» при електролізі мідно-нікелевого фінш-тейну, що містить 46 % Ni; 28 % Cu; 23 % S і 2,7 % Fe, витягують нікель і мідь, а в шламі концентрують платиноїди. Аноди завдовжки 0,74 м, шириною 0,21 м і масою 20 кг, завішені в поліпропіленових мішках, піддають розчиненню при щільності струму 280 А/м², напрузі 2,8 В, температурі 50...60 °С, циркуляції електроліту 7,7 л/хвилину.

Електролізні ванни виготовлені із сталі з гумовою футеровкою; розміри ванни 4,0×1,5×1,3 м. Ванни об'єднані у 18 секцій по чотири штуки в кожній. Початковий розчин містить 80...100 г/л H₂SO₄ і 50...70 г/л Ni; у кінцевому розчині вміст кислоти знижується до 5...15 г/л, а вміст нікелю зростає до 120...130 г/л. Нікель витягують у вигляді купоросу, а мідь – у вигляді порошку, які періодично через 6 днів зчищають з катоду.

Таким чином, до особливостей електролізу сульфідних анодів (в порівнянні з електролізом металевих анодів) можна віднести наступне:

- ретельніша технологія відливання, жорсткі вимоги до речового і хімічного складу анодів;
- підвищена напруга на ванні і питома витрата електроенергії, менша ефективність використання струму;

- велика агресивність електроліту і, отже, посилення антикорозійного захисту устаткування;

- підвищені об'єми аноліту, що виводиться на очищення, і більш частіше поповнення дефіциту нікелю.

Основними перевагами процесу електролізу сульфідних анодів є скорочення технологічного циклу, підвищене витягування нікелю і отримання елементарної сірки безпосередньо з фاینштейну.

2.6.9 Карбонільний процес

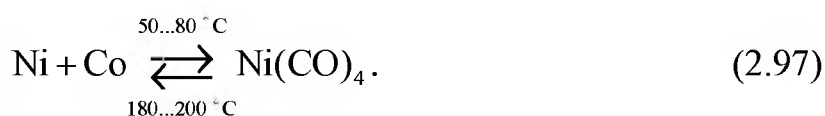
Карбонільний процес можна застосовувати для розділення міді і нікелю, що містяться у фاینштейні, для рафінування чорного нікелю та переробки матеріалів, що містять нікель й мідь або залізо.

Карбонілами називають хімічні сполуки металів з оксидом вуглецю CO, склад яких у загальному вигляді описується формулою $Me_x(CO)_y$. На даний час добре відомі і вивчені карбоніли нікелю, заліза і кобальту: $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$; $Co_2(CO)_8$. Мідь карбонілів не утворює. Здатність нікелю утворювати карбоніл використовують для розділення міді і нікелю та для отримання нікелю високої чистоти – карбонільного. Карбоніли нікелю і заліза при нормальній температурі є рідинами. Відмінності у температурах кипіння (табл. 2.21) дозволяють їх розділяти селективною сублімацією.

Таблиця 2.21 – Основні властивості карбонілів нікелю, заліза і кобальту

| Карбоніл | Температура плавлення, °C | Температура кипіння, °C | Температура розкладання, °C |
|--------------|---------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| $Ni(CO)_4$ | -25 | +43 | +180 |
| $Fe(CO)_5$ | -20 | +105 | +130 |
| $Co_2(CO)_8$ | +51 | Розкладається | +60 |

Суть карбонільного процесу можна описати наступним рівнянням:



При атмосферному тиску утворення карбонілів йде дуже поволі (до 8 місяців). Рівновагу реакції (2.97) можна зрушити

управо за принципом Ле-Шательє, тобто прискорити процес, проводячи його під тиском 17...23 МПа і при температурі 190...220 °С. За даними А.Я. Кипніса і ін., кінетика реакції синтезу карбоніла може бути описана рівнянням

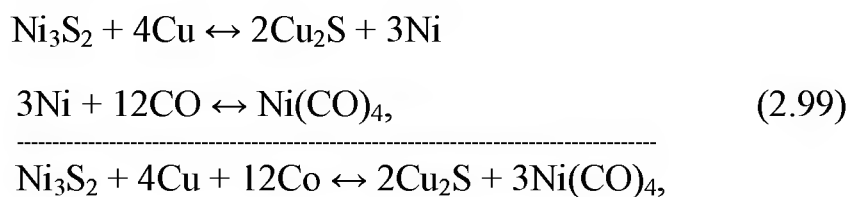
$$V = K \cdot p_{\text{CO}}^{2/3} \cdot \left[1 - \left(\frac{p_{\text{к}}}{K_p \cdot p_{\text{CO}}^4} \right)^{1/4} \right], \quad (2.98)$$

де V – швидкість реакції; K – константа швидкості прямої реакції; K_p – константа рівноваги; $p_{\text{к}}$, p_{CO} – парціальний тиск карбонілу нікелю і оксиду вуглецю.

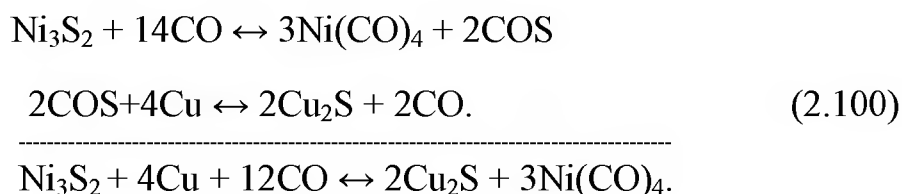
Оборотність реакції синтезу карбонілу нікелю істотно впливає на швидкість процесу. Із зростанням температури швидкість реакції змінюється залежно від тиску і концентрації карбоніла.

При переробці складних по складу сплавів систем «Ni-Cu-Co-S», «Ni-Cu-Fe-Co-S» та ін. в реакторі створюються умови для переведення більшої частини нікелю в газову фазу у вигляді карбонілу і збереження у твердому залишку міді, кобальту і частини заліза у формі сульфідів, інертних до дії оксиду вуглецю.

Для більшої ефективності процесу доцільно мати у вихідній сировині сірку у кількості $1/4$ від вмісту міді. Проте частина міді зазвичай присутня у сплаві в металевій формі, а деяка частина нікелю пов'язана з сіркою. Тому при карбонілюванні промислових сплавів процес ускладнюється твердофазною дифузією компонентів. Взаємодія металевої міді з сульфідом нікелю можлива як за схемою твердофазного реагування



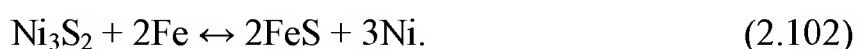
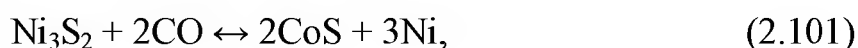
так і за рахунок утворення проміжного газоподібного продукту – карбонілу сірки, що грає роль переносника сірки:



Протіканню твердофазних перетворень сульфїду нікелю з металевою міддю сприяє хороший контакт сульфїдних фаз нікелю з мідню - нікелевими твердими розчинами, тому найбільш реакційноздібними є сплави з дрібним зерном і метастабільними сульфїдними фазами, що виходять при швидкій кристалізації, наприклад грануляції розплаву у воді.

Карбонілювання мідню - нікелевих сплавів з високим (більш 70%) вмістом нікелю відбувається переважно за рахунок дифузії оксиду вуглецю углиб зерна по порах, що утворюються, і тріщинах. Із зростанням вмісту міді в сплаві виявляється ослабіння впливу дифузії газу і наголошується зростаюча роль дифузії нікелю з глибини зерна сплаву до поверхні, що, природно, призводить до зниження швидкості сумарного процесу.

При температурах карбонілювання сплавів відбувається також взаємодія металевого кобальту і заліза з сульфїдом нікелю, що приводить до компенсації витрати металу:



Карбонільний процес при атмосферному тиску був вперше застосований в Клайдаху (Англія) для переробки гранульованого забрудненого оксиду нікелю і відрізнявся громіздкістю апаратури і великою тривалістю. На початку 40-х років ХХ століття фірмою «І.Г. Фарбеніндустрі» (ФРН) на заводі в Оппау був розроблений і освоєний карбонільний процес під високим тиском (до 25 МН/м²). Цей процес застосовували для переробки мідню - нікелевих фінштейнів, нікелевого лому і відходів. Під час Другої світової війни на заводі Клайдаху також було організовано виробництво порошків нікелю і заліза карбонільним способом під високим тиском. Карбонільний процес під високим тиском складається з основних операцій: 1) обробки сировини після відповідної його

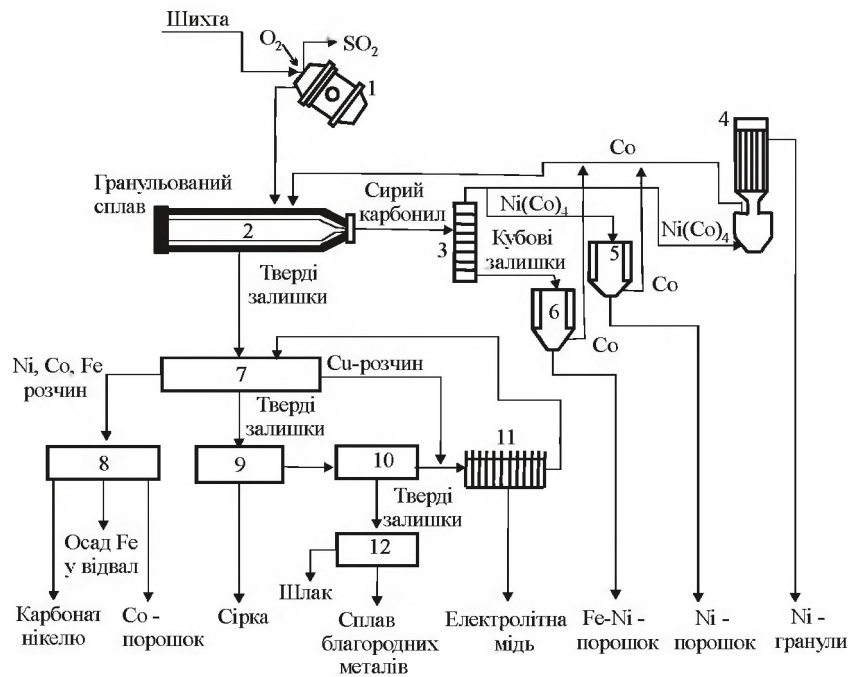
підготовки оксидом вуглецю під високим тиском; 2) ректифікації забрудненого карбонілу нікелю і 3) термічного розкладання чистого карбонілу із здобуттям порошку нікелю і оборотного оксиду вуглецю. Вихідною сировиною для карбонільного процесу можуть служити не лише мідно-нікелевий фاینштейн, але і анодний скрап, гранульовані сплави (збагачений феронікель, чорновий нікель або сплав, які отримані у вертикальному кисневому конвертері), металева фракція, що виділяється при розділовій флоатації фاینштейну, і інші матеріали, що містять нікель і мідь або залізо.

Фізичний характер сировини і форма металів, що входять в його склад, мають істотне значення для досягнення необхідних результатів. При крупності матеріалу більше 30 мм знижується ефективність роботи установки з-за труднощі дифузії оксиду вуглецю всередину окремих шматків.

Вживання матеріалу дрібніше 1...5 мм утрудняє просмоктування циркулюючого реакційного газу через шари (у разі використання реактору типу порожнистого автоклаву) і приводить до високого винесення пилу. При крупності більше 30 мм знижується ефективність установки з-за дифузійних обмежень. Оптимальна крупність матеріалу 10...25 мм.

При використанні карбонільного процесу для розділення мідно - нікелевого фاینштейну, якнайкращі результати виходять при переробці передутого (металізованого) фاینштейну з пониженим вмістом сірки. Вміст сірки у сировині визначається її складом. Так, на заводі в Оппау в передутому фاینштейні залишили кількість сірки, необхідну для утворення сульфідів міді Cu_2S . На рис. 2.42 наведена технологічна схема карбоніл-процесу під тиском заводу «Коппер-Кліфф» (Канада).

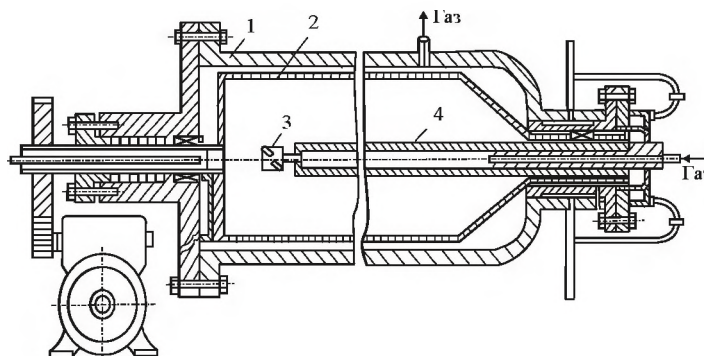
На рафінувальному заводі «Коппер-Кліфф» вихідна сировина складається з суміші металізованої фракції, що отримується при розділовій флоатації мідно-нікелевого фاینштейну; електролітного шламу, що містить благородні метали; мідно - нікелевого сплаву; залишків сульфідних анодів і фاینштейну. З цих матеріалів складають шихту, що містить 62 % Ni, 14 % Cu, 1 % Co, 2 % Fe, 20 % S.



1 – кисневий конвертер; 2 – реактор карбонілювання; 3 – колона ректифікації; 4 – розкладач для здобуття нікелевих гранул; 5 – розкладач для здобуття нікелевого порошку; 6 – розкладач для здобуття залізо-нікелевого порошку; 7 – автоклавне вилуговування; 8 – очищення розчинів; 9 – видалення сірки із залишків; 10 – вилуговування; 11 – електроосадження міді; 12 – плавка

Рисунок 2.42 – Технологічна схема карбоніл-процесу заводу «Коппер-Кліфф»

При рафінуванні нікелю за цим способом в сталевий реактор (рис. 2.43) завантажують гранульований чорновий нікель. Карбоніл нікелю, що забруднений карбонілом заліза, сублімується, а уся мідь, платиноїди і кобальт залишаються у залишку.



1 – нерухомий корпус високого тиску; 2 – судина, що обертається, з газопроникними стінками; 3 – клапан (при нормальній подачі газу відкритий); 4 – внутрішній фільтр

Рисунок 2.43 – Реактор для синтезу карбонілу нікелю заводу «Коппер-Кліфф»

Технічний карбоніл нікелю для очищення від заліза, піддають фракційній перегонці - ректифікації. Очищений карбоніл направляють у башту розкладання, що підігрівається до 200...220 °С. Продуктами розкладання є порошок різної крупності і гранули. Карбонільний нікель містить не більше 0,001 % Cu; 0,005 % Fe; 0,002 % S; до 0,03 % C.

Товарною продукцією можуть бути також пластини різних геометричних форм і розмірів, які отримані методом порошкової металургії з карбонільного порошку.

Крім того, отримують мідь, кобальт, сірку і сплав благородних металів, що направляється на афінажний завод. Вживання карбонільного процесу забезпечує поліпшення комплексного використання сировини з витяганням в коштовні продукти поряд з нікелем заліза і кобальту. Виробництво карбонільного нікелю у світі безперервно розвивається.

Карбонільний нікель високої чистоти широко використовують для виробництва спеціальних сплавів, що знаходять вживання у атомній і ракетній техніці. З високоякісного нікелевого порошку методами порошкової металургії можна отримувати нікелеві стрижні, дріт будь-якого діаметру, фасонні вироби, елементи, що фільтрують, підшипники, електроди для акумуляторів, труби, стрічки і інші вироби. Дисперсний нікелевий порошок знаходить вживання у електровакуумній, електроламповій, радіотехнічній і інших галузях промисловості.

2.7 Гідрометалургія нікелю

Гідрометалургійні способи при здобутті нікелю, а також і кобальту, набули значно більшого поширення, чим у металургії міді. Ці способи для витягання нікелю почали застосовувати в промисловості в кінці сорокових років ХХ століття, а в даний час їх застосовують для переробки окислених нікелевих руд, нікелевих сульфідних концентратів, піротинових концентратів, штейнів, фінштейнів та інших никельвмісних матеріалів. Як розчинник використовують сірчаноокислі, аміачні і соляноокислі розчини. використовують аміачні розчини у зв'язку з їх селективністю, здатністю утворювати розчинні з'єднання нікелю, невисокою агресивністю, простотою регенерації.

2.7.1 Переробка окислених руд

2.7.1.1 Теоретичні основи аміачного вилуговування

Як аміачні розчинники використовують водні розчини аміаку, сульфату амонію і вуглекислого амонію. Амонійні солі добре розчиняються у воді, особливо при підвищеній температурі.

При обробці початкової сировини аміачними розчинами нікель, кобальт, мідь і цинк утворюють розчинні комплексні з'єднання, що дозволяє вибірково перевести ці метали в розчин. Залізо та породоутворюючі компоненти залишаються у твердому залишку

У аміачних розчинах присутні аміакати металів, які дисоціюють згідно рівнянню

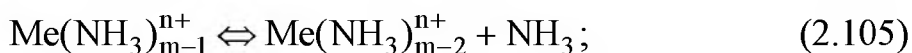


Константа рівноваги цього процесу

$$K = \frac{[\text{Me}^{n+}] \cdot [\text{NH}_3]^m}{[\text{Me}(\text{NH}_3)_m^{n+}]} \quad (2.104)$$

отримала назву константи нестійкості комплексу.

Зменшення концентрації вільного аміаку в розчині або підвищення температури веде до ступінчастого відщеплювання молекул аміаку по рівнянням:



і так далі.

Відповідні константи рівноваги:

$$K_1 = \frac{[\text{Me}(\text{NH}_3)_{m-1}^{n+}][\text{NH}_3]}{[\text{Me}(\text{NH}_3)_m^{n+}]}, \quad (2.106)$$

$$K_2 = \frac{[\text{Me}(\text{NH}_3)_{m-2}^{n+}][\text{NH}_3]}{[\text{Me}(\text{NH}_3)_{m-1}^{n+}]}.$$

називають ступінчастими константами нестійкості аміакатів. Останні входять до складу сумарної константи нестійкості, оскільки $K=K_1K_2 \dots K_n$.

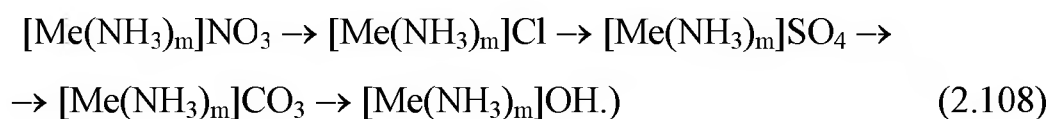
Величини констант нестійкості аміачних комплексів кобальту, нікелю, міді за даними Б. П. Нікольського наведені в табл. 2.22. Як впливає з цієї таблиці, стійкість згаданих аміакатів знижується в ряду



Якщо у внутрішню сферу комплексу впроваджуються молекули води, то утворюються аквакомплекси типу $\text{Me}[(\text{NH}_3)_{n-p} \cdot (\text{H}_2\text{O})_p]^{n+}$, які схильні до гідролізу з утворенням основних солей або гідратів металів. Розвиток вказаних процесів визначається не тільки типом і структурою комплексу, але і температурою, а також концентраціями аміаку і амонійної солі.

Різна стійкість аміакатів застосовується у ряді технологічних схем для розділення металів фракційною дистиляцією.

Інша важлива характеристика аміакатів - це їх розчинність. Наприклад, аміакати тривалентного кобальту розчиняються погано - вже при концентрації 3...5 г/л Со з аміачного розчину випадають кристали $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]_n(\text{A})_3$. Тому використовувати аміачне вилуговування для переробки сировини з підвищеним вмістом кобальту нерационально. Розчинність аміачних комплексів залежить від типу аніона і зменшується в ряду:



Таблиця 2.22 – Константи нестійкості комплексних іонів (температура 30 °С)

| Аміакати | Ступінчаста константа нестійкості | Загальна константа нестійкості |
|---------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| $\text{Co}(\text{NH}_3)^{2+}$ | $7,75 \cdot 10^{-3}$ | $7,75 \cdot 10^{-3}$ |
| $\text{Co}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ | $2,34 \cdot 10^{-2}$ | $1,81 \cdot 10^{-4}$ |
| $\text{Co}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ | $8,9 \cdot 10^{-2}$ | $1,62 \cdot 10^{-5}$ |
| $\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ | $1,73 \cdot 10^{-1}$ | $1,8 \cdot 10^{-6}$ |
| $\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ | $6,6 \cdot 10^{-1}$ | $1,85 \cdot 10^{-6}$ |

Продовження табл. 2.22

| | | |
|---------------------------------|----------------------|-----------------------|
| $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ | 4,2 | $7,75 \cdot 10^{-6}$ |
| $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ | – | $3,1 \cdot 10^{-33}$ |
| $\text{Ni}(\text{NH}_3)^{2+}$ | $1,62 \cdot 10^{-3}$ | $1,62 \cdot 10^{-3}$ |
| $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ | $5,75 \cdot 10^{-3}$ | $9,31 \cdot 10^{-6}$ |
| $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ | $1,86 \cdot 10^{-2}$ | $1,73 \cdot 10^{-7}$ |
| $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ | $6,45 \cdot 10^{-2}$ | $1,12 \cdot 10^{-8}$ |
| $\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ | $1,78 \cdot 10^{-1}$ | $2,0 \cdot 10^{-9}$ |
| $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ | $9,34 \cdot 10^{-1}$ | $1,86 \cdot 10^{-9}$ |
| $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$ | $7,1 \cdot 10^{-5}$ | $7,1 \cdot 10^{-5}$ |
| $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ | $3,16 \cdot 10^{-4}$ | $2,24 \cdot 10^{-8}$ |
| $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ | $1,29 \cdot 10^{-3}$ | $2,89 \cdot 10^{-11}$ |
| $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ | $7,4 \cdot 10^{-3}$ | $2,14 \cdot 10^{-13}$ |
| $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ | 3,0 | $6,42 \cdot 10^{-13}$ |
| $\text{Cu}(\text{NH}_3)^+$ | $6,6 \cdot 10^{-7}$ | $6,6 \cdot 10^{-7}$ |
| $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$ | $2,04 \cdot 10^{-5}$ | $1,35 \cdot 10^{-7}$ |

При вилуговуванні стійкість аміакатів забезпечують за рахунок використання оптимальної температури і концентрації аміаку. Особливо це важливо при переробці сировини, яка містить залізо. Присутнє залізо окислюється і утворює гідратовані оксиди з підвищеною адсорбуючою здатністю. Нестійкі аміакати кольорових металів гідролізують з утворенням гідратів; останні взаємодіють з оксидами заліза, утворюючи нерозчинні сполуки типу $\text{MeFe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Це є однією з причин втрат кольорових металів.

При аміачному вилуговуванні металізованих продуктів з найбільшою швидкістю розчиняються свіжо відновлені матеріали. Тому при використанні відновного випалу металізований продукт відразу направляють на вилуговування.

2.7.1.2 Аміачне вилуговування окислених нікелевих руд

Для прикладу розглянемо технологію аміачного вилуговування на кубінському заводі «Команданте Рене Латоур». На кубінському заводі переробляють окислену нікелеву руду наступного складу, %: 1,2...1,4 Ni; 0,08...0,10 Co; 35...40 Fe; 7...10 MgO; 1,6...2,0 Cr_2O_3 ; 12...15 SiO_2 . Особливістю руди є невисокий вміст

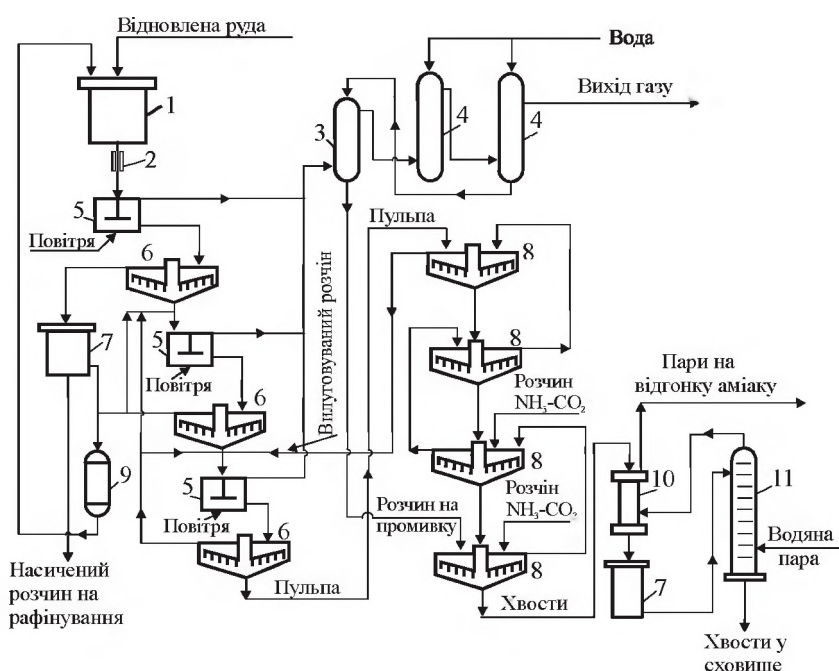
кобальту і підвищений вміст кислотоємних порід. Руду підсушують до вмісту 2...3 % вологи в барабанних печах довжиною 41 м і діаметром 3,5 м, що працюють за принципом протитечії на повітрі, яке підігріте до 140 °С. При цьому видаляють до 95 % вологи. У зв'язку з великим вмістом дрібної фракції виніс пилу досягає 16...20 %. Пил уловлюють в циклонах, а потім в електрофільтрах і об'єднують з підсушеною рудою.

На вібраційних грохотах відокремлюють крупні шматки (серпентинітовий різновид руди). Цю фракцію дроблять в молоткастих дробарках, потім відокремлюють дрібну частину, а крупну частину руди подрібнюють в кульових млинах, що працюють в замкнутому циклі з пневмосепаратором. Кінцева крупність помелу руди складає 85...90 % фракції $-0,074$ мм.

Подрібнену руду подають в обпалювальний цех, який обладнано механічними 17-ти подовими печами. Діаметр печей 5,7 м, висота 18,0 м. Для відновлення використовують генераторний газ, що містить 28...30 % CO; 15...16 % H₂; 3...5 % CO₂. Газ подають на нижній і четвертий поди печі. Гази, що відходять з печі, містять 3...5 % ZCO; менше 5 % H₂ і близько 13 % CO₂. На 1 т руди витрачається близько 50 л мазуту і 140 м³ газу. Температура випалу по подам печі змінюється у діапазоні від 380 °С знизу до 740 °С зверху. При температурі вище 780 °С зростає кількість розчинного оксиду магнію у огарку. Руда знаходиться в печі близько 4 годин, при цьому відновлюється до металу 80...85 % Ni і 3...4 % Fe; решта заліза відновлюється до магнетиту.

Недогарок, що має температуру 600 °С, охолоджують в холодильнику до 80...90 °С. Довжина холодильнику 24 м, діаметр 3 м; він складається з двох концентрично розташованих циліндрів. Недогарок переміщається в кільцевому просторі, а по внутрішній трубі рухається вода. Щоб виключити окислення металеві фази недогарку, яке істотно знижує показники вилуговування, недогарок охолоджують в нейтральній атмосфері і відразу направляють у ванну з розчином, що містить 6,5 % NH₃ і 3,5 % CO₂. При розпульпуванні недогарку підтримують температуру, що виключає випаровування аміаку. Технологічна схема вилуговування наведена на рис. 2.44.

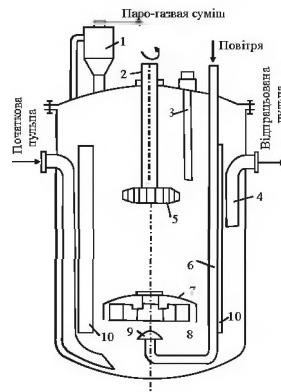
Вилуговування проводять у бетонних турбоаераторах (рис. 2,45) у три стадії. На першій стадії подають найбільшу кількість повітря – $100 \text{ м}^3/\text{т}$ недогарку. На другій і третій стадії вилуговування витрата повітря складає $50 \text{ м}^3/\text{т}$. При вилуговуванні розчиняється до 90...95 % відновленого нікелю, що складає близько 80 % від вмісту його в руді. Гази, що відходять від турбо-аераторів, містять аміак, який уловлюють у скруберах. Пульпу після кожної стадії вилуговування направляють у відповідні згущувачі закритого типу, де відокремлюють багатий розчин. Тверду фазу з останньої стадії піддають протиточному відмиванню декантацією у згущувачах.



1 – ємкість для пульпи; 2 – магнітний флокулятор; 3 – зрошуваний скрубер; 4 – скрубери; 5 – турбоаератори; 6 – згущувачі; 7 – ємкість багатого розчину; 8 – згущувачі для промивки; 9 – холодильник; 10 – підігрівач; 11 – колона для відгону аміаку з залишків від вилуговування

Рисунок 2.44 – Технологічна схема гідрометалургійної переробки окисленої нікелевої руди на заводі «Команданте Рене Латоур»

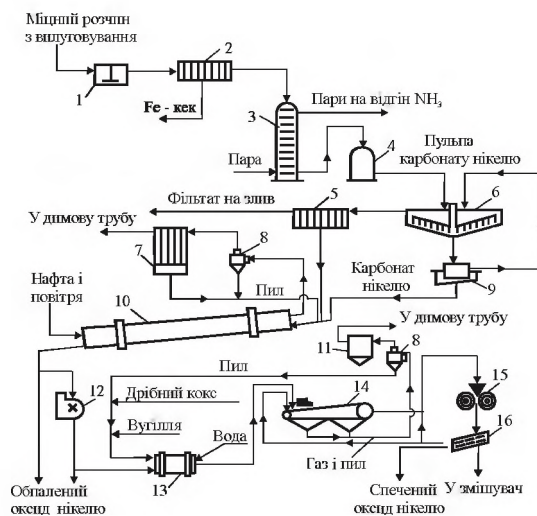
Вміст аміаку в промивних розчинах змінюється від 2 до 14 %, а вуглекислого газу – від 2 до 9 %. Промиті відвальні залишки містять, %: 0,2...0,3 Ni; 0,05...0,08 Co; 40...45 Fe; 15...16 SiO₂; 4...6 Al₂O₃; 7...8 MgO, та близько 2% Cr₂O₃. Втрати аміаку з хвостами досягають 1,4...1,8 т/добу. Вважається, що після магнітної сепарації можна агломерувати збагачений до 60 % Fe продукт і використовувати його при доменній плавці.



1 – сепаратор-пастка; 2 – вал; 3 – датчик температури; 4 – розвантажувальний патрубок; 5 – верхня мішалка (відкрита турбіна); 6 – повітропровід; 7 – статор нижньої мішалки; 8 – турбіна; 9 – диспергатор повітря; 10 – відбивні перегородки

Рисунок 2.45 – Турбоаератор

З першої стадії вилуговування виводять розчин, що містить, г/л: до 12 Ni; 0,08...0,20 Co; 0,7...0,9 Fe. Схема переробки такого розчину наведена на рис. 2.46.



1 – турбоаератори; 2 – фільтр; 3 – колона для відгону аміаку; 4 – барботер; 5 – фільтрпрес; 6 – згущувач; 7 – електрофільтр; 8 – циклон; 9 – барабанний фільтр; 10 – трубчаста піч; 11 – пилова камера; 12 – молоткаста дробарка; 13 – барабанний змішувач; 14 – агломераційна машина; 15 – валкові дробарки; 16 – грохот

Рисунок 2.46 – Технологічна схема переробки розчинів першої стадії вилуговування заводу «Команданте Рене Латоур»

Обробкою розчину повітрям у турбоаераторах залишковий вміст заліза знижують до 0,03 г/л. Залістисті кеки промивають на фільтрі і направляють у відвал, а промивні води об'єднують з очищеним розчином.

Відгін аміаку проводять у багатотарілкових сталевих колонах діаметром 2,5 м і заввишки 16,5 м, що обігріваються парою що має температуру 190...200 °С; при залишковому вмісті в розчині близько 2 % NH₃ утворюються основні карбонати нікелю і кобальту. Витрата пари досягає 290 кг на 1 м³ розчину. Після згущування і фільтрації пульпи отримують осад, що містить, %: 49...50 Ni; 0,4 Co; 0,1 Fe; 2,4 S; 0,4 MgO. Вологість осаду дорівнює близько 60...65 %. Його прожарюють в печі, що обертається, завдовжки 56 м і діаметром 4 м, що працює за принципом протитечії. Піч опалюють мазутом, температура в гарячій зоні складає 1100 °С, а на виході з печі 375 °С. При вмісті кисню в газах, що відходять, вище 2 % отримують огарок із вмістом сірки не більше 0,03 %. Винос пилу при випаленні досягає 11 %, гази, що відходять, очищають спочатку у циклонах, а потім - у електрофільтрах. Уловлений пил повертають на випал. Склад оксиду, що виходить, %: 77...78 Ni; 0,6...0,8 Co; 0,1...0,3 Fe; 0,01...0,02 S; , біля 0,01 Zn.

Для отримання продукту, більш зручнішого для використання у виробництві сталі, оксид нікелю спікають на агломашині з просмоктуванням повітря довжиною 12,6 м і шириною 2,0 м.

Складу шихти, що поступає у змішувач, %: 35 - свіжого оксиду нікелю, 45 - оборотного агломерату, 12 - пилу, 8 - вугілля. Запальна фурма працює на дизельному паливі, витрата якого складає 2 % від маси шихти. Частково охолоджений агломерат поступає у валкову дробарку, а потім його розсіюють: фракція +25 мм використовується для створення ліжку на агломашині, фракція -25 +6 мм - є готовий продукт, а матеріал крупністю -6 мм - зворотний агломерат. Товарний агломерат (синтер) у середньому містить, %: 88...90 Ni; 0,7 Co; 0,04 Cu; 0,3 Fe; 0,05 S; 0,0005 Pb; 0,04...0,14 C; 1,7 SiO₂; 7,5 O₂. Загальне витягування нікелю з руди невелике і складає 76 %. Рентабельність технології істотно залежить від повноти утилізації аміаку. Усі турбоаератори, згущувачі, фільтри герметизовані, аміачні розчини направляють у дистилятори, гази з яких промивають в адсорберах, а потім у скруберах. Сюди ж направляють гази від прожарення карбонату нікелю, а також димові гази з електростанції, що містять до 12 % CO₂. Розчини з перших

скрубєрів підкріплюють рідким аміаком і повертають на вилуговування відновленої руди, розчини подальших скрубєрів використовують для промивки хвостів. На кубинському заводі для отримання 1 т (Ni+Co) витрачають 0,60...0,65 т аміаку, 16...17 т мазуту, 12...14 тис. м³ генераторного газу.

Аміачне вилуговування окислених нікелевих руд придатне для обмеженого типу сировини (переважно магнезійних, малозалізистих руд), при цьому загальне витягування нікелю і, особливо, кобальту невисоке. При виробництві оксиду нікелю кобальт взагалі не витягується у самостійний продукт, тому для руд з підвищеним вмістом кобальту, аміачна технологія малоефективна.

2.7.1.3 Сірчаноокисле вилуговування окислених нікелевих руд

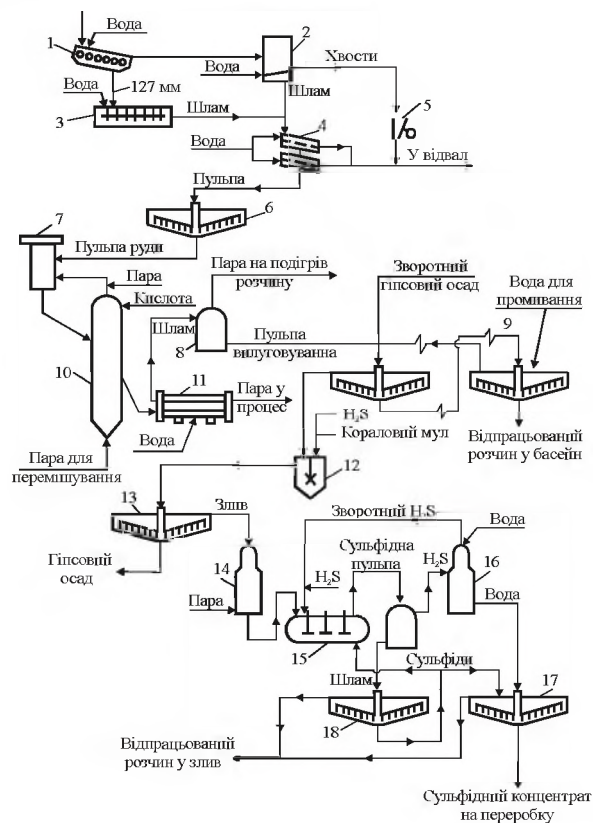
Породоутворюючі мінерали окислених руд мають основний характер (див. розділ 2.3). Частина нікелю і кобальту у них представлено ізоморфною домішкою у важко розчинних складних оксидах.

Безпосередня обробка окислених нікелевих руд, особливо руд магнезійного типу, розчинами сірчаної кислоти не дає позитивних результатів, оскільки потрібна велика витрата кислоти, витягання нікелю і кобальту невисоке, а у розчин переходить велика кількість заліза, що погіршує подальше виділення кольорових металів.

У разі використання для вилуговування автоклавів можливе забезпечення високого і селективного витягування нікелю, кобальту і супутніх кольорових металів з залізистого різновиду окислених руд. Цей процес розроблено американськими дослідниками і реалізовано у промисловому масштабі на заводі «Моа-Бей» (Куба).

У переробку поступають руди, що містять, %: 1,35 Ni; 0,14 Co; 47 Fe; 0,04 Zn; 0,024 Cu; 3,0 SiO₂; 1,0 MgO; 2,5 Cr₂O₃; 8 Al₂O₃. Основні породоутворюючі мінерали представлені гетитом, гіббситом, серпентінітами, кварцом. Особливістю руд є висока вологість, що коливається від 25 % поблизу поверхні і до 40 % у підстави рудного тіла. Ця особливість, а також невисокий вміст порід основного характеру, зокрема MgO, і підвищена концентрація кобальту визначила вибір сірчаноокислого вилуговування. Технологічна схема заводу приведена на рис. 2.47. і включає наступні основні операції:

- автоклавне вилуговування;
- промивка кеку і очищення від домішок никельвмісного розчину;
- осадження сульфідного никель-кобальтового концентрату.

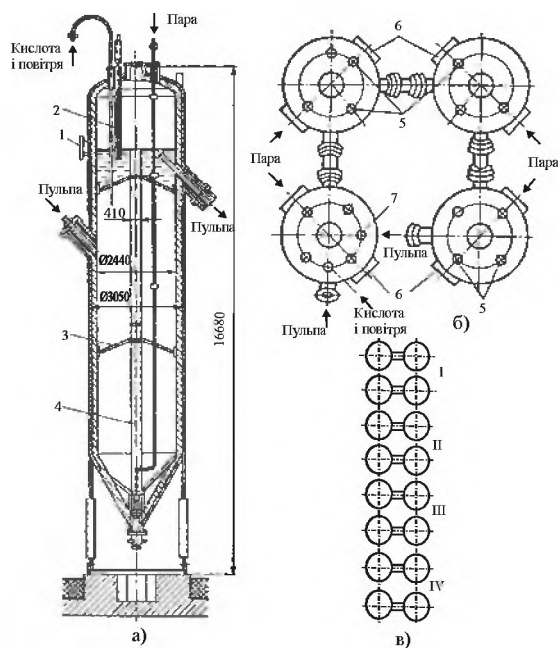


1 – вібраційний грохот; 2 – скруббер-відстойник; 3 – логушер; 4 – грохот; 5 – щічна дробарка; 6 – приймальний згущувач; 7 – підігрівач; 8 – самовипарювач; 9 – промивні згущувачі; 10 – автоклави для вилуговування руди; 11 – теплообмінник; 12 – реактор для нейтралізації; 13 – згущувач для відділення гіпсу; 14 – підігрівач; 15 – автоклав для осадження сульфідів; 16 – холодильник; 17 – промивні згущувачі; 18 – згущувач для сульфідної пульпи

Рисунок 2.47 – Технологічна схема сірчанокислого вилуговування окисленої нікелевої руди

Руду, що здобувається, подають в логушери, потім відмивають на ситах з крупністю отворів $-0,83$ мм. Крупні шматки направляють у відвал, а фракцію $-0,83$ мм у вигляді пульпи, що містить 25...35 % твердого, транспортують на завод по бетонному трубопроводу завдовжки 4,6 км. і діаметром 0,63 м в приймальні чани, звідки сифоном подають у згущувачі. Нижній злив згущувачів, що містить 45...48 % твердого, самопливом поступає в підігрівачі, де його температуру підвищують до 80...94 °С. Підігріту пульпу діафрагмовим насосом закачують в башту-підігрівач, де гострою парою температуру підвищують до 230...250 °С.

Вилуговування здійснюють безперервно в чотирьох паралельних батареях, кожна з яких включає чотири автоклави. Діаметр автоклаву 3,05 м, висота 15,85 м, ємкість 62 м³. Як і башти-підігрівачі, корпус автоклаву виготовлено з листової сталі, освинцьовано, потім викладено кислототривкою цеглиною і далі графітовими блоками. Автоклавна колона і схема компоновки автоклавів показані на рис. 2.48. Усі трубопроводи, арматура, фланці і інші металеві деталі, що контактують з розчином, виготовлені з титану.



1 – рівнемір; 2 – датчик рівнеміру; 3 – титанові розтяжки; 4 – центральна труба; 5 – резервні люки; 6 – люки для ремонтних робіт; 7 – введення термопар

Рисунок 2.48 – Автоклави для сірчанокислового вилуговування окисленої нікелевої руди (а), компоновка батареї автоклавів (б) і установка батарей (в)

У перший автоклав кожної батареї триступінчатим насосом подають 98 %-ну сірчану кислоту. Перемішування пульпи здійснюють гострою парою, що подається в центральну трубу. Вилуговування проводять при температурі 240...245 °С і загальному тиску 3,8...4,2 МН/м² в течії близько півтори години. Пульпу з четвертого автоклаву з температурою 230...245 °С охолоджують в теплообміннику до 120...125 °С. Тепло, що відводиться, рекуперують у вигляді пари низького тиску для підігріву пульпи у першому ступеню підігрівачів. Теплообмінник виготовлений з безшовних титанових труб з поверхнею охолодження 135 м². У зв'язку з підвищеною

абразивністю пульпи швидкість її руху в теплообміннику підтримують не вище 1,8 м/с. Потім пульпу охолоджують до 95 °С у баках-самовипарювачах і направляють на 6-ти стадійне протиточне відмивання декантацією в згущувачах діаметром 70 м.

Промитий залишок від вилуговування направляють у відвал. Вихід залишку від маси руди складає в середньому близько 93 %. Хімічний склад залишку, %: 0,06 Ni; 0,0008 Co; 51 Fe; 4,3 Al; 0,43 Mn; 2,1 Cr; 3,5 SiO₂ і 3,0 S. За умови видалення хрому і зниження вмісту сірки цей продукт можна використовувати як залізняк.

У розчин витягують, %: до 95...96 (Ni+Co); 0,36 Fe; близько 11 Al і SiO₂, 3,2 Cr; 57...60 (Mg+Mn) і повністю цинк і мідь. Таким чином, цей спосіб вилуговування забезпечує високе витягування кольорових металів з бідної сировини.

Отриманий розчин містить, г/л: 5,95 Ni; 0,64 Co; 0,8 Fe; 2,3 Al; 0,11 Cu; 0,18 Zn; 1,98 Mn; 2,76 Mg; 28 H₂SO₄. Перед нейтралізацією розчин обробляють сірководнем для відновлення тривалентного заліза у двовалентне і шестивалентного хрому – у тривалентний. Це виключає осадження заліза при нейтралізації, що спрощує розділення пульпи і знижує безповоротні втрати нікелю і кобальту.

Для нейтралізації використовують роздроблені корали з рифів, що містять до 95 % CaCO₃, що здобуваються драгою з дна морської затоки. Коралову пульпу ретельно промивають і подають в реактори з механічним перемішуванням. При нейтралізації кислотність знижують до 2,5...2,8 г/л H₂SO₄. Нейтралізовану пульпу зливають у згущувач. Гіпсовий осад направляють у цикл промивки хвостів від вилуговування.

Освітлений розчин підігрівають до 120...135 °С і обробляють сірководнем в трикамерних автоклавах. Металева стінка автоклава захищена шаром гуми товщиною 5 мм, поверх якої виконана футеровка з кислототривкої цеглини. Товщина кладки 114 мм. Автоклав обладнано двоімперними мішалками. Коефіцієнт його заповнення рівний 80 %. Сірководень подають у третє відділення автоклаву. Загальний тиск у автоклаві складає близько 1 МН/м², тривалість перебування розчину в автоклаві 20...25 хвилин. Як затравку використовують оборотний сульфідний концентрат. За цих умов осаджують, %: 99 Ni; 98 Co; 4 Fe; 13 Cr; повністю Cu і Zn. Алюміній,

магній і марганець практично повністю залишаються у розчині.

Пульпу з автоклаву випускають у сепаратори, звідки зливають у два паралельних згущувача. Газові продукти з сепаратору направляють у скруббер для конденсації пари, а сірководень за допомогою компресору повертають у автоклав. Верхній злив згущувачів скидають у відвал. Він містить, г/л: 0,037 Ni; 0,007 Co; 0,47 Fe; 1,42 Al; 1,22 Mn; 1,71 Mg; 0,16 Cr; 0,09 Ca; 7 H₂SO₄.

Кінцевою продукцією заводу є сульфідний концентрат, що містить, %: 55 Ni; 5...6 Co; 0,4...0,5 Fe; 0,3...0,4 Cr; 0,2...0,5 Cu; 1,0...1,6 Zn і 35...36 S. Вологість концентрату рівна 15...16 %.

Продуктивність заводу близько 23,0 тис. т нікелю на рік у концентраті. На отримання 1 т (Ni+Co) у концентраті витрачається 6,3...6,8 т сірки, 3,0...3,4 т вапняку, 16...18 т кислоти, 0,85...0,90 т сірководню, 50...60 т пари високого тиску, 4,0...4,3 тис. кВт на годину електроенергії.

Таким чином, особливостями автоклавної технології є чутливість до складу сировини, висока витрата кислоти, пари, використання складної апаратури, трудність її експлуатації; для переробки отриманого концентрату необхідне додаткове складне виробництво. Через вказані причини ця технологія не набула поширення в світовій практиці переробки окислених нікелевих руд.

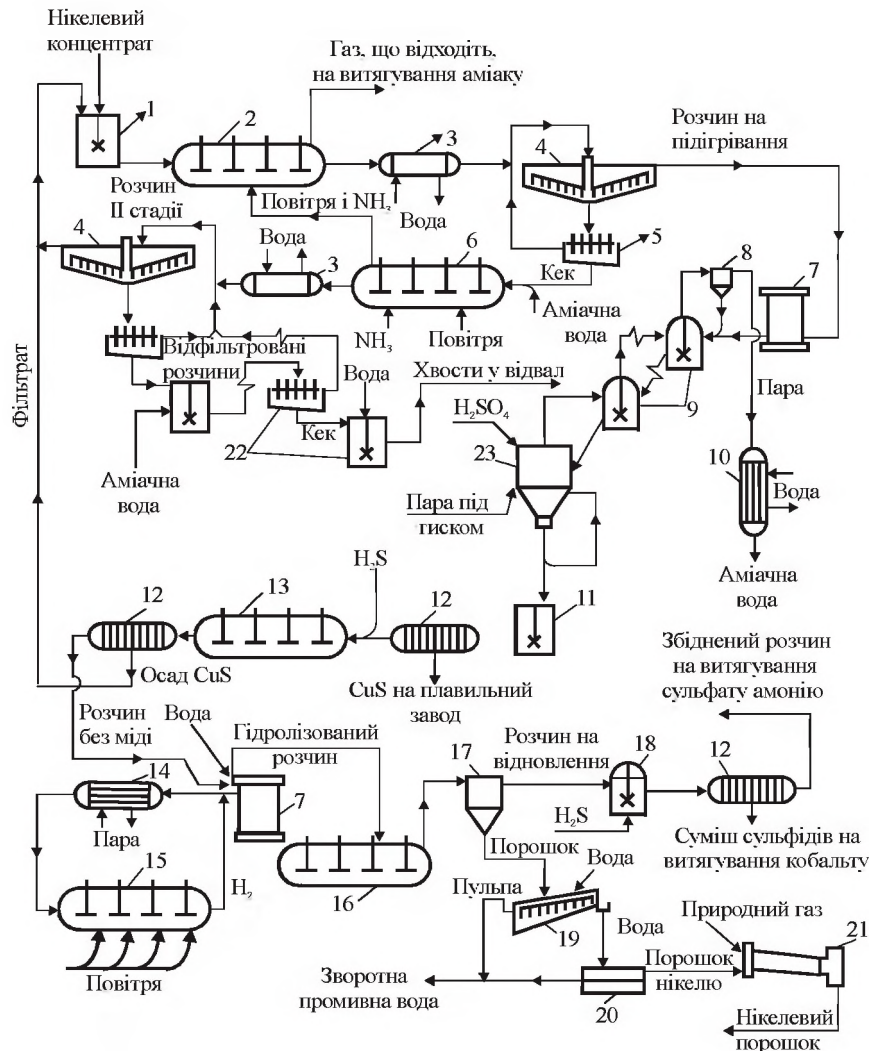
2.7.2. Переробка сульфідних нікелевих матеріалів

2.7.2.1. Автоклавне аміачне вилуговування сульфідного нікелевого концентрату

Автоклавне вилуговування для переробки нікелевого концентрату збагачувальної фабрики в Лінн-Лейк здійснене на заводі «Форт-Саскачеван» канадської компанії «Шерріт - Гордон».

Концентрат має наступний склад, %: 10...14 Ni; 1,5...1,8 Cu; 0,3...0,4 Co; 30...38 Fe; 28...31 S. Пізніше була організована переробка фашштейну фірми «Ле-Никель», що містить 79 % Ni; 1,5 % Co; 0,5 % Fe; 19,0 % S і незначну кількість благородних металів. Завод розташовано поблизу сільськогосподарських районів, споживаючих сульфат амонію як добриво. З урахуванням цього, а також у зв'язку з віддаленістю від промислових центрів і недоліком в робо-

чий силі фірма прийняла аміачну автоклавну технологію, що забезпечує витягання нікелю, кобальту, міді у вигляді товарної транспортабельної продукції, а сірку – у вигляді сульфату амонію. Технологічна схема заводу «Форт-Саскачеван» наведена на рис. 2.49.

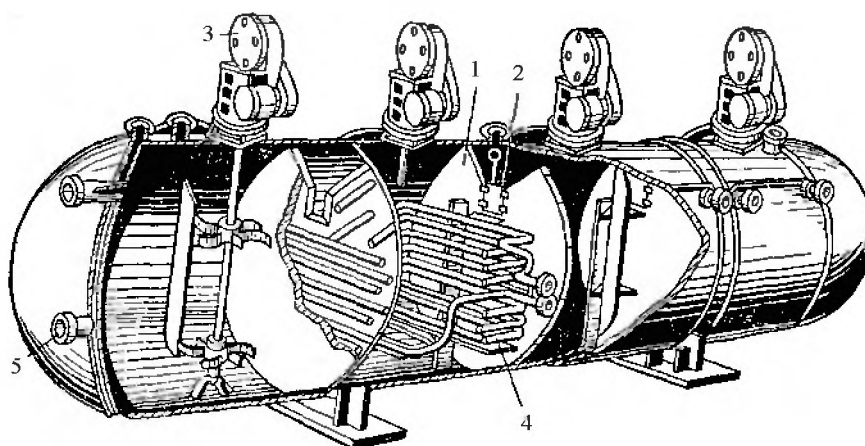


1 – репульпатор; 2 – автоклав; 3 – холодильник; 4 – згущувач; 5 – дисковий фільтр; 6 – автоклав другої стадії вилуговування; 7 – підігрівач; 8 – сепаратор; 9 – апарати для кип'ячення аміачного розчину; 10 – конденсатор; 11 – емкiсть для пульпи після першої стадії очищення від міді; 12 – фільтр-прес; 13 – автоклав для тонкого очищення від міді; 14 – підігрівач високого тиску; 15 – автоклав для оксигідролізу; 16 – автоклав для осадження нікелю; 17 – емкiсть для зберігання пульпи порошку; 18 – реактор для обробки розчину сірководнем; 19 – промивний класифікатор; 20 – фільтр; 21 – сушильна піч; 22 – установка дискових фільтрів і репульпаторів для обробки відвального кеку; 23 – реактор Cu другої стадії кип'ятіння розчину у циклі очищення від міді

Рисунок 2.49 – Технологічна схема аміачного вилуговування на заводі «Форт-Саскачеван»

Пульпа концентрату, приготована на розчині, що містить 250

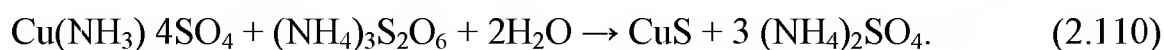
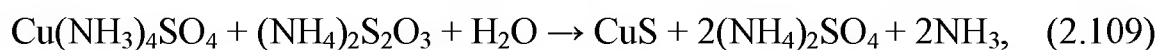
г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ і 125 г/л NH_3 , поступає на двостадійне безперервне вилуговування у автоклавах горизонтального типу (рис. 2.50). Діаметр автоклаву 3,35 м, довжина 13,7 м, об'єм 120 м^3 ; внутрішня поверхня автоклаву й устаткування виготовлені з хромонікелевої сталі. Вилуговування здійснюють при температурі $77\dots 82 \text{ }^\circ\text{C}$, загальному тиску $700\dots 870 \text{ кН/м}^2$ і безперервному оновленні газової фази. Рівень пульпи, тривалість перебування і її температуру автоматично контролюють і регулюють. Завантаження пульпи і безперервний її випуск також автоматизовані. У розчин переходить, %: до $90\dots 95 \text{ Ni}$; $50\dots 75 \text{ Co}$; $88\dots 92 \text{ Cu}$; $60\dots 75 \text{ S}$.



1 – перегородка; 2 – регулюючий затвор; 3 – перемішуючий пристрій; 4 – змійовик для охолодження; 5 – патрубок для випуску пульпи

Рисунок 2.50 – Горизонтальний чотирьохкамерний автоклав

Після вилуговування пульпу згущують з добавкою флокулянту і зневоднюють, кек промивають на дискових фільтрах. В цілях запобігання втрат аміаку апаратура герметизується і знаходиться під невеликим розрідженням. Хімічний склад продуктів нікелевого виробництва заводу «Форт-Саскачеван» наведені у табл. 2.23. Відфільтрований розчин поступає на двохстадійне очищення від міді. На першій стадії відганяють гострою парою надмірний аміак в перебігу 2 годин при температурі $110\dots 120 \text{ }^\circ\text{C}$. Мідь починає осідати при концентрації аміаку менше 70 г/л в результаті взаємодії з тіоновими сполуками:

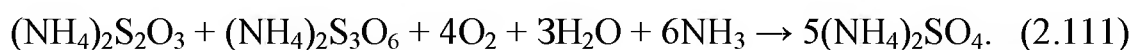


Таблиця 2.23 – Хімічний склад продуктів нікелевого циклу заводу «Форт-Саскачеван»

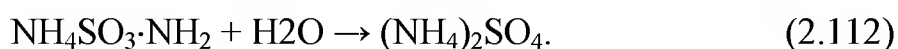
| Найменування продукту | Ni | Co | Cu | S _Σ | S ₂ O ₃ ²⁻ + S _x O _y | NH ₃ ^{CB} | (NH ₄) ₂ SO ₄ | NH ₂ ⁻ |
|-------------------------------------|------|------|------------|----------------|---|-------------------------------|---|------------------------------|
| Розчин після вилуговування, г/л | 46 | 0,7 | 0,57...1,0 | – | 5...10,7 | 100 | 340 | 10 |
| Осад сульфїду Міді, % | 0,75 | 0,06 | 70 | 22,5 | – | – | – | – |
| Розчин після збезміднення, г/л | 46,0 | 0,9 | 0,002 | 115 | 40 | 29 | 350 | 10 |
| Розчин перед осадженням нікелю, г/л | 46 | 0,9 | 0,002 | 120 | 0,005 | – | 375 | 0,05 |
| Розчин після осадження нікелю, г/л | 1,0 | 0,9 | 0,001 | 136 | – | 2,0 | 500 | – |
| Змішаний сульфїдний осад, % | 20 | 20 | – | 30 | – | – | 30 | – |

Операцію закінчують після досягнення молярного відношення, NH₃:Ni=2,2. При цьому залишковий вміст міді складає 0,1...0,5 г/л. Тонке очищення від міді проводять в автоклавах з механічним перемішуванням при температурі 120...125 °С і тиску сірководню 20...100 кН/м².

Осад від першої стадії промивають, сушать і відправляють на мідеплавильний завод. Осад від тонкого очищення забруднений нікелем і кобальтом, тому після репульпації його повертають на першу стадію вилуговування сульфїдного концентрату. Політїонати, що залишилися, а також сульфамат здатні забруднювати нікелевий порошок сіркою при подальшій операції автоклавного осадження нікелю. Політїонат - іони окисляють до сульфат - іонів в автоклаві при 175...180 °С і тиску кисню 700 кН/м²; залишковий вміст політїонатів знижується до 5 мг/л за рахунок реакції



Сульфамат руйнується тільки при температурі 240...250 °С за рахунок гідролізу згідно реакції



Після обробки продовж 20 хвилин залишковий вміст сульфамату не перевищує 50 мг/л.

Очищений від домішок розчин підігрівають до 190 °С і подають у автоклави для осадження нікелю. Процес проводять при температурі 175...205 °С і тиску 350 кН/м². Процес циклічний, на першій стадії додають сульфат закису заліза для утворення центрів кристалізації – гідроксиду заліза. Після закінчення першого циклу відпрацьований розчин зливають при зупинених мішалках, заливають в автоклав свіжу порцію розчину і знов проводять осадження нікелю. Такі цикли повторюють 30...50 разів, при цьому відбувається укрупнення частинок порошку – «ущільнення», тому ці цикли іноді називають «ущільнювачами».

Після досягнення необхідної крупності порошку (зазвичай через 70...80 годин) пульпу розвантажують через холодильник, зневоднюють, порошок промивають, сушать. Частину порошку брикетують або прокатують в стрічку, що йде на виробництво монет. До 2 % порошку осідає на внутрішній поверхні автоклава; щоб виключити його «заростання», ці відкладення розчиняють у рідині, що містить 200 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ і 3...4 г/л NH_3 при температурі 100..110 °С і тиску кисню 210 кН/м². Кінцевий розчин використовують для отримання зародків при новому циклі осадження.

Виділення нікелю відбувається достатньо селективно, співосадження кобальту не перевищує 4...6 %. У зв'язку з необхідністю отримання нікелевого порошку вищої чистоти розробили спеціальну технологію. Рядовий порошок розчиняють при температурі 95 °С і тиску 140...420 кН/м³. Отримуваний розчин, що містить 100 г/л Ni і менше 0,6 мг/л Cu, очищають від заліза при 82 °С, і рН=5 з використанням перекису водню, а кобальту - з використанням реагенту α -нітросо- β -нафтол. У очищеному розчині міститься, мг/л: 0,1 Co, 0,2 Cu, 0,5 Fe.

Автоклавне осадження порошку проводять при тиску $2,4 \text{ MN/m}^2$, температурі $177 \text{ }^\circ\text{C}$ і молярному відношенні $\text{NH}_3:\text{Ni}=2,2$. Щоб виключити забруднення порошку, як затравку використовують бікарбонат натрію у кількості 5 г/л замість зазвичай використовуваного сульфату закису заліза. Хімічний склад домішок у отримуваних порошках наведено у табл. 2.24.

Таблиця 2.24 – Масова частка (%) домішок у нікелевих порошках, що отримані різними способами,

| Елемент | Способи отримання | | | |
|---------|-------------------|--------------|-------------|---------------|
| | Електролізний | Карбонільний | автоклавний | |
| | | | рядовий | вищої чистоти |
| Кобальт | 0,07 | 0,0012 | 0,07 | 0,0001 |
| Мідь | 0,012 | 0,0011 | 0,006 | 0,0001 |
| Залізо | 0,012 | 0,015 | 0,010 | 0,0001 |
| Сірка | 0,004 | 0,0017 | 0,016 | 0,0003 |
| Вуглець | 0,020 | 0,013 | 0,004 | <0,0001 |
| Миш'як | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,0001 |
| Бор | 0,003 | <0,001 | <0,001 | <0,0001 |
| Літій | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,0001 |
| Магній | 0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,0001 |
| Свинець | 0,002 | <0,001 | <0,001 | 0,001 |
| Телур | <0,005 | <0,005 | <0,005 | <0,0001 |
| Цинк | <0,005 | <0,005 | <0,005 | – |

При автоклавній обробці карбонатних пульп варіюють їх складом і номенклатурою органічних добавок, отримуючи порошу з низькою насипною масою ($0,3 \text{ г/см}^3$) і розвиненою поверхнею (до $10 \text{ м}^2/\text{г}$). Така пороша найбільш придатна для виробництва нікель-кадмієвих акумуляторів. Крім того, отримують порошу з контрольованою щільністю ($0,6$; $0,7$ і $0,8 \text{ г/см}^3$). Розчин після осадження нікелю характеризується відношенням нікелю до кобальту – $1:1$. Цей розчин обробляють сірководнем при температурі $68\dots70 \text{ }^\circ\text{C}$ і тиску газу 35 кН/м^2 . Колективний осад направляють в кобальтове відділення для отримання порошку кобальту. Розчин після осадження сульфідів металу містить до $40\dots45 \%$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; його направляють на отримання кристалів сульфату амонію.

На заводі «Форт-Саськачеван», окрім нікелевого концентрату, переробляють штейни, скрап; організовано виробництво складних порошків і порошків з спеціальними властивостями, а також аміак-

вмісних хімікатів. Кінцеве витягування в товарні продукти складає 90 % Ni, 45 % Co, 89 % Cu, 75 % S. На переробку 1 т концентрату витрачається 0,18 т безводного аміаку, 1,9 тис. м³ стислого повітря і 85 м³ водню.

2.7.2.2. Сірчаноокисла переробка мідно-нікелевого фінштейну

На заводі «Харьявалта» (Фінляндія) мідно-нікелевий концентрат флотації переплавляють плавкою у зваженому стані з підігрівом дуття. Отримуваний штейн піддають конвертуванню з отриманням малосірчистого фінштейну, який переробляють гідрометалургійним способом по технологічній схемі, яку показано на рис. 2.51. У табл. 2.25 приведено склад початкової сировини і продуктів її переробки на даному заводі.

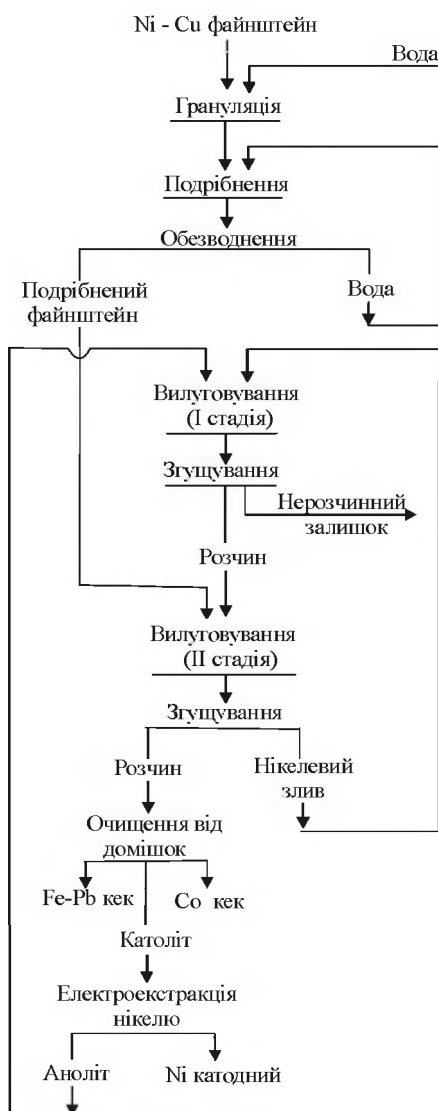


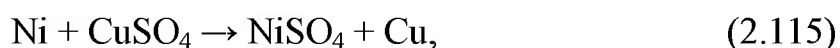
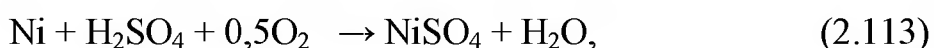
Рисунок 2.51 – Схема переробки мідно-нікелевого фінштейну на заводі «Харьявалта»

Таблиця 2.25 – Хімічний склад сировини і продуктів його переробки на заводі «Харьявалта», %

| Найменування початкових матеріалів і отримуваних продуктів | Ni | Cu | Fe | S | SiO ₂ | pH (H ₂ SO ₄) |
|--|------|-------|-----|------|------------------|--------------------------------------|
| Нікелевий концентрат, % | 5,4 | 0,6 | 38 | 26 | 16 | – |
| Штейн, % | 35,0 | 12,0 | 25 | 24 | – | – |
| Відвальний шлак, % | 0,2 | 0,25 | 43 | 1,0 | 31 | – |
| Файнштейн, % | 63,0 | 28,0 | 0,4 | 7,0 | – | – |
| Залишок після вилуговування файнштейну, % | 18,0 | 53,0 | – | 16,0 | – | – |
| Розчин після I стадії вилуговування, г/л* | 88,0 | 0,002 | 0,5 | – | – | 6,0 |
| Розчин після II стадії вилуговування, г/л ** | 70,0 | 18,0 | 0,7 | – | – | – |
| Розчин після електроекстракції міді, г/л | 70,0 | <15,0 | – | – | – | (6,0) |

Примітка: * 0,2 г/л Со; ** 0,08 г/л Со

Розплавлений файнштейн гранулюють водою. Крупність гранул складає 0,5...3,0 мм; їх подрібнюють в кульовому млині до тонини 90...93 % фракції –0,053 мм. Після подрібнення пульпу зневоднюють на дисковому фільтрі, воду повертають у млин, а кек направляють на другу стадію вилуговування. У файнштейні нікель на 78 %, а мідь на 62 % представлені металевою фазою; решта цих металів знаходиться у формі сульфідів. При вилуговуванні прагнуть селективно і достатньо повно перевести нікель в розчин. Щоб виключити можливе утворення водню при розчиненні нікелю в сірчаній кислоті і прискорити розчинення міді, розчин інтенсивно аерують повітрям. Основні сумарні реакції при вилуговуванні представлені нижче



Із зменшенням вмісту сірки у файнштейні повнота витягання нікелю зростає, оскільки знижується вміст труднорозчинної сульф-

фідної фази. Операцію вилуговування проводять за принципом протитечії в дві стадії при температурі 70...80 °С у реакторах об'ємом 35 м³ кожен. При вказаному режимі сульфід практично не розчиняються, а мідь починає переходити в розчин тільки після розчинення металевої фази нікелю. Загальне витягування нікелю в розчин досягає 90 %.

На першу стадію вилуговування поступає нижній злив згущувача другої стадії вилуговування і відпрацьований електроліт з циклу електроекстракції нікелю. Після вилуговування пульпу фільтрують, розчин направляють на електрозбезміднення у ваннах зі свинцевими анодами, де вміст міді знижується до 6...15 г/л з відповідним підвищенням кислотності розчину. Завдяки цій операції виключається накопичення міді у розчині, що поступає з черговою партією фاینштейну. Кек повертають у плавильне відділення.

На другій стадії вилуговування свіжий фاینштейн обробляють частково зневодненим розчином. Завдяки надлишку металізованого нікелю отримують практично безмідистий розчин. Пульпу згущують, нижній злив направляють на другу стадію вилуговування, а верхній злив після контрольного освітлювання на фільтр-пресах виводять у відділення електролізу нікелю, де проводять очищення від кобальту, заліза, свинцю, а потім — електроліз у ваннах з нерозчинними анодами.

Технологічну схему заводу «Харьявалта» доцільно застосовувати тільки для переробки нікелевих фاینштейнів з невисоким вмістом міді (не більше 12 %), оскільки мідь витягують у вигляді брудних катодів регенеративних ванн. Не витягуються по цій схемі благородні метали, платиноїди, селен, теллур. Для мідно-нікелевих фاینштейнів, з високим вмістом міді (до 27...32 %), з присутністю значних кількостей благородних і рідкісних металів така схема економічно не виправдана. Більший інтерес схема представляє для фاینштейнів, що отримують у схемі переробки окислених нікелевих руд, оскільки в них практично відсутні благородні метали, а вміст міді не перевищує 0,9...1,3 %.

2.7.2.3 Солянокисле вилуговування мідно-нікелевого фاینштейну

На заводі «Хрістіансанд» (Норвегія) використовується технологія переробки мідно-нікелевого фاینштейну з вилуговування розчинами соляної кислоти (рис. 2.52), яку розробила фірма «Фалконбрідж».

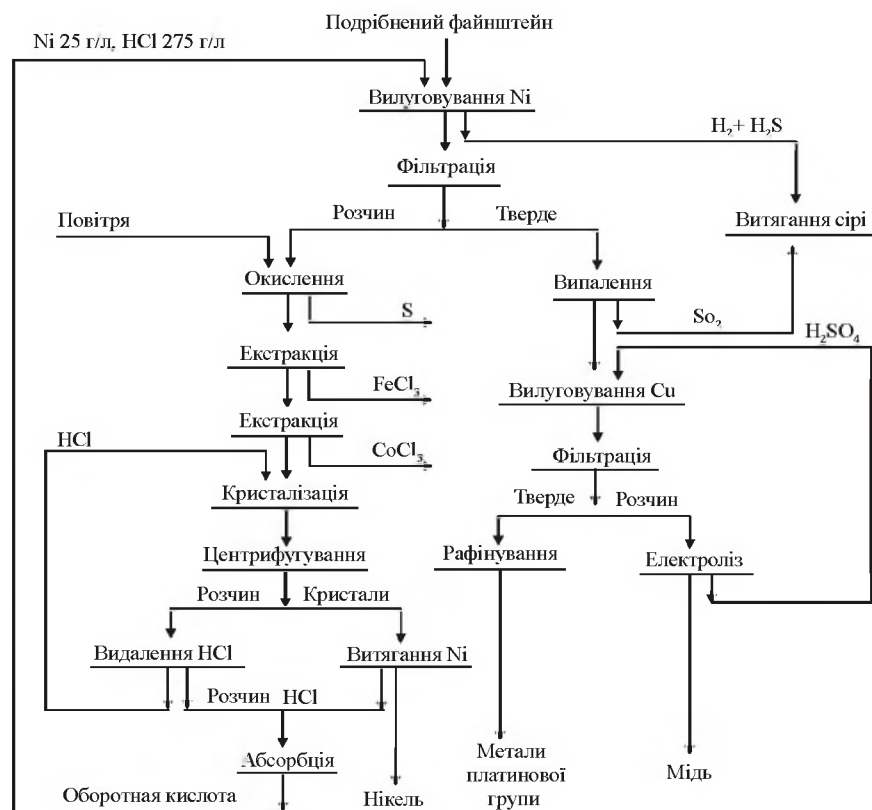


Рисунок 2.52 – Технологічна схема фірми «Фалконбрідж» для соляно-кислого вилуговування мідно-нікелевого файнштейну

У файнштейні у середньому міститься, %: 50,5 Ni; 1,1 Co; 23,5 Cu; 1,3 Fe; 23,2 S. Подрібнений файнштейн (98 % фракції –0,044 мм) обробляють в реакторах оборотним розчином, що містить 27...28 г/л HCl і 25...30 г/л Ni, у три стадії при температурі 65 ...70 °С. Через 11...12 годин в розчин витягують до 99 % Ni і близько 2 % Cu. Газ, що виділяється при вилуговуванні, складається з суміші водню, сірководню і пари кислоти, направляють в зрошуваний скруббер для уловлювання HCl, потім допалюють і переробляють на зріджений сірчистий ангідрид, в який витягують до 68 % сірки від вмісту її у файнштейні.

Нерозчинний залишок, що містить мідь і платинові метали, двічі промивають, підсушують повітрям до вологості 10 % і направляють у цикл витягання міді. Нікелевий розчин обробляють повітрям для видалення залишків сірководню і окислення заліза і після фільтрації направляють на очищення екстракції від заліза з отриманням залізного, кобальтового і мідного реекстрактів. Останній повертають у цикл вилуговування, а кобальтовий елюат – на витягання кобальту. Залізо екстрагують 40 %-им трибутил-фосфатом, а

кобальт і мідь – 11%-им триізооктиламіном. Очищення від свинцю здійснюють у сорбційних колонах.

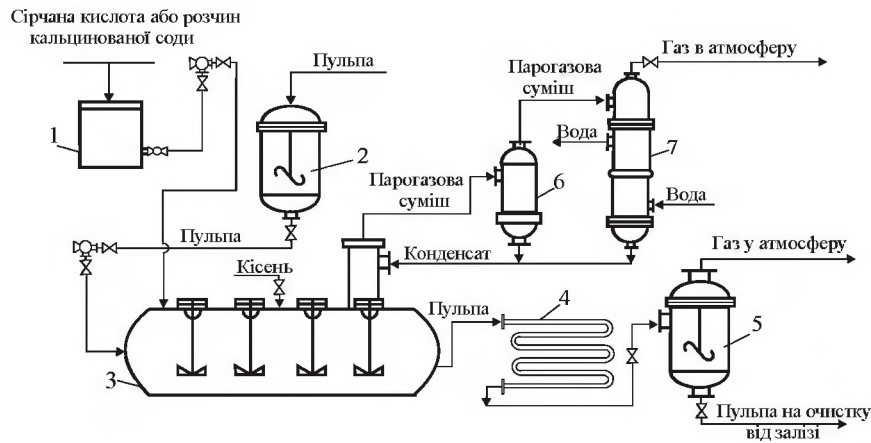
Очищений розчин піддають кристалізації при температурі 26 °С у апараті з механічним перемішуванням. Пульпу кристалів розділяють на центрифугі; тривалість одного циклу складає 8 хвилин; розчин повертають на вилуговування, а кристали $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ сушать у печі, що обертається. Гази з сушильного барабану подають у адіабатичний абсорбер, який працює при температурі 65 °С. При цьому отримують розчин, що містить 45 г/л Ni і 105 г/л HCl. Розчин повертають на вилуговування. Сухі кристали, що містять 39 % Ni, обпалюють у реакторі КС при температурі 850 °С з метою термічної дисоціації $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, з отриманням NiO, який містить біля 78 % Ni. Киплячий стан отримують за рахунок газів від згоряння нафти. Гранули NiO після охолодження класифікують. Фракцію –0,5 мм повертають у КС як затравку для осадження оксиду нікелю. Фракцію –1,2 +0,5 мм відновлюють у трубчастій печі воднем при температурі біля 600 °С.

Основною кінцевою продукцією є гранули металевого нікелю з чистотою не менше 99,7 % Ni. Ця технологія забезпечує високе витягування кольорових металів і сірки у якісні продукти.

2.7.2.4 Сірчаноокисле вилуговування нікель-кобальтового штейну

На ЮУНК з 70-х років ХХ століття ефективно працює автоклавна установка для окислювального сірчаноокислого вилуговування штейну, який отримують при витягуванні кобальту з конвертерних шлаків у технології конвертування нікелевого фінштейну (див. розділ 2.5.7.3.3).

Нікель-кобальтовий штейн (сульфідна автоклавна маса) містить, %: 30...40 Ni; 4...5 Co; 32...45 Fe і 21...22 S. Технологічна схема процесу наведена на рис. 2.53. Початковий матеріал дроблять і подрібнюють до крупності –0,0074 мм. Пульпу з вмістом твердого 12...25 % закачують у автоклав. Вилуговування проводять у безперервному режимі у горизонтальних чотирьохкамерних автоклавах місткістю 15 м³ при температурі 130...140 °С і тиску 1,2 МПа у середовищі повітря, яке збагачено киснем до 60...80 %. При цьому в розчин витягується по 97...98 % нікелю і кобальту.



1 – бак для розчину; 2 – апарат з мішалкою; 3 – автоклав; 4 – холодильник; 5 – судина для розширювання; 6 – відбійник крапель; 7 – конденсатор

Рисунок 2.53 – Технологічна схема вилуговування нікель-кобальтового штейну на ЮУНК

Після вилуговування отримують розчини, що містять, г/л: 15...65 Ni; 5...20 Co; 2...5 Fe; 0,2...4,0 Cu. Такі розчини на вітчизняних заводах переробляють за гіпохлоритною (гідратною) схемою з послідовним виділенням з розчину заліза, міді, марганцю і нікелю. На останній стадії технології осаджують кобальт у формі гідроксиду. Отриманий гідроксид прожарюють з отриманням оксиду кобальту Co_3O_4 , частину якого реалізують у вигляді товарної продукції, а частину - відновною плавкою перетворюють у метал. Побічним продуктом технології є залізний кек, який йде в оборот, мідний і нікелевий купорос та гідроксид нікелю.

Контрольні питання до розділу 2

1. Основні фізичні, механічні і хімічні властивості нікелю.
2. Основні галузі промисловості, в яких використовується нікель.
3. Виробництво і споживання, баланс світового ринку нікелю, структура споживання, біржова динаміка рівня цін на нікель у останні роки.
4. Характеристика окислених нікелевих руд.
5. Класифікація, хімічний і мінеральний склад сульфідних мідно-нікелевих руд і концентратів.
6. Цінні супутники мідно - нікелевої сировини.
7. Способи отримання феронікелю.
8. Пірометалургійне отримання нікелю й кобальту.
9. Гідрометалургійні способи переробки нікелевої сировини.
10. Поведінка компонентів шихти при плавленні на феронікель.
11. Поведінка домішок при рафінуванні феронікелю в конвертерах.
12. Технологічна схема виробництва феронікелю на Побужському комбінаті.
13. Електроплавлення недогарку окисленої руди.

14. Конструкція вертикального конвертеру.
15. Особливості рафінування і розливання феронікелю.
16. . Пірометалургійна переробка окислених нікелевих руд.
17. Підготовка окислених руд до плавки на штейн.
18. Процеси, що відбуваються при відновно-сульфідуючій плавці.
19. Практика роботи шахтних печей плавки на нікелевий штейн.
20. Особливості конвертування нікелевих штейнів
21. Збіднення шлаків від конвертування нікелевого штейну.
22. Окислювальний випал нікелевого фінштейну.
23. Відновлення оксиду нікелю до вогневого металу.
24. Особливості переробки окислених руд способом Ванюкова.
25. Методи переробки сульфідної мідно-нікелевої сировини.
26. Особливості плавки і конвертування мідно-нікелевих штейнів.
27. Існуючі методи розділення міді і нікелю.
28. Теоретичні передумови флотаційного розділення фінштейну.
29. Технологічні параметри ефективного розділення міді і нікелю флотацією.
30. Особливості електролітичного рафінування нікелю.
31. Очищення нікелевого електроліту від заліза, нікелю і кобальту.
32. Особливості електролізу сульфідних анодів.
33. Суть карбонільного процесу.
34. Основні реакції аміачного вилуговування окислених руд.
35. Особливості сірчаноокислого вилуговування окислених руд.
36. Технологічні схеми переробки окислених нікелевих руд.
37. Технологічні схеми переробки сульфідних нікелевих матеріалів.
38. Автоклавне аміачне вилуговування сульфідного нікелевого концентрату.
39. Особливості сірчаноокислої переробки мідно-нікелевого фінштейну і нікель – кобальтового штейну.
40. Суть соляноокислого вилуговування мідно-нікелевого фінштейну.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Состояние и перспективы развития цветной металлургии Украины / Под ред. В.А. Попова. – Донецк: Издательский дом «Кальмиус», 2008. - 300с.
2. Тяжелые цветные металлы и сплавы. Справочник, Т1, Изд. ЦНИИЭИцветмета. - М.: Металлургия, 1999. - 379 с.
3. Фортунатов Н.С. Комплексная переработка сульфидных руд. Изд. АВН УкрССР. - Киев: Наукова думка, 1959. - 184 с.
4. Ванюков А.В., Уткин Н.И. Комплексная переработка медного и никелевого сырья. - М.: Металлургия, 1988. - 432 с.
5. Металлургия меди, никеля и кобальта. Под ред. И.Ф. Худякова. - 1977. - Ч. I - 295 с., Ч. II – 263 с.
6. Набойченко С.С., Смирнов С. И. Гидрометаллургия меди. - М.: Металлургия, 1974. - 272 с.
7. Богачева Л.М., Исмаатов Х.Р. Гидрометаллургическая переработка медьсодержащих материалов. - Ташкент: Фан, 1989. - 116 с.
8. Ванюков А.В., Быстров В.П., Васкевич А.Д. Плавка в жидкой ванне. - М.: Металлургия, 1988. - 384 с.
9. Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Шлаки и штейны цветной металлургии (свойства расплавов и пути снижения потерь металлов со шлаками). - М.: Металлургия, 1969. - 406 с.
10. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Белявский Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. - М.: Металлургия, 1983. - 423 с.
11. Погорелый А.Д. Теория металлургических процессов. - М.: Металлургия, 1971. - 503 с.
12. Колобов Г.А., Бредихин В.Н., Маняк Н.А., Шевелев А.И. Металлургия цветных металлов. - Донецк: ДонНТУ, 2007. - 462 с.
13. Уткин Н.И. Производство цветных металлов. – М.: Интернет Инжиниринг, 2000. - 442 с.
14. Матвеев Ю.Н., Стрижко В.С. Технология металлургического производства цветных металлов. – М.: Металлургия, 1986. - 368 с.
15. Вольдман Г. М., Зеликман А. Н. Теория гидрометаллургических процессов. Учебник для ВУЗов, 2003. – 480 с.
16. Лякишев Н.П. Диаграмма состояния двойных металлических систем: Справ.: В 3т. - М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. - 992 с., 1997. Т. 2. – 1024 с.; 2001. Т. 3. Кн. 1. – 872 с.; 2000. Т. 3. Кн. 2. – 448 с.
17. Ванюков А.В., Зайцев В.Я., Теория пирометаллургических процессов. - М.: Металлургия, 1973. – 504 с.
18. Рыжонков Д.М. Теория металлургических процессов. - М.: Металлургия, 1987. – 391 с.
19. Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н. Теория металлургических процессов. - М.: Металлургия, 1986. – 463 с.
20. Линчевский Б.В. Термодинамика и кинетика взаимодействия газов с жидкими металлами. - М.: Металлургия, 1986. – 221 с.

21. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов. - М.: Металлургия, 1985. – 344 с.
22. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. - М.: Металлургия, 1988. – 559 с.
23. Морачевский А.Г. Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем. - М.: Металлургия, 1987. – 240 с.
24. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. - М.: Металлургия, 1994. – 440 с.
25. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. - М.: Высшая школа, 1999. – 509 с.
26. Кривандина В.А. Теплотехника металлургического производства. Учебник для ВУЗов. - М.: МИСИС, 2002. – 1280 с.
27. Галкин А.М. Реологические свойства цветных металлов. Научное издание, 2003. – 320 с.
28. Падерин С.Н., Филиппов В.В. Теория и расчеты металлургических систем и процессов. - М.: МИСиС, 2001. – 334 с.
29. Линчевский Б.В. Физическая химия. - М.: МГВМИ, 2001. – 255 с.
30. Коротич В.И. Металлургия. Учебник для вузов. - Екатеринбург: УГТУ, 2001. – 395 с.
31. Баймаков Ю.В., Журин А.И. Электролиз в гидрометаллургии. - М.: Металлургия, 1977. – 466 с.
32. Онаев И.А., Спитченко В.С. Восстановление сульфидов. - Алма-Ата: Наука, 1988. – 144 с.
33. Набойченко С.С., Агеев Н.Г., Дорошкевич А.П. Процессы и аппараты цветной металлургии. - Екатеринбург: УГТУ, 1997. – 648 с.
34. Пастухова Э.А. Физическая химия и технология в металлургии. - Екатеринбург: УрО РАН, 1996. – 324 с.
35. Дамаскин Б.Б., Петрий О.П. Основы теоретической электрохимии. - М.: Высшая школа, 1978. - 239 с
36. Старк С.Б. Газоочистные аппараты и установки в металлургическом производстве, 2-е изд. перераб. - М.: Металлургия, 1990. – 400 с
37. Бередерий О.Г., Микшевич Н.В. Охрана окружающей среды на предприятиях цветной металлургии. - М.: Металлургия, 1992. – 192 с.
38. Равич Б.М., Охладников В.П., Лыгач В.Н., Менковский М.А. Комплексное использование сырья и отходов. - Л.: Химия, 1988 – 288 с.
39. М. Дж. Колли Новые способы извлечения металлов. - М.: Металлургия, 1987. – 276 с.
40. Арсентьев П.П., Яковлев В.В., Крашениников М.Г. Физико-химические методы исследования металлургических процессов. - М.: Металлургия, 1988. – 511 с.
41. Цымбал В.П., Мочалов С.П., Калашников С.Н. Модели и механизмы самоорганизации в технике и технологиях. - Новокузнецк: СибГИУ, 2002. – 400 с.

Володимир Петрович Грицай
кандидат технічних наук, професор

Віктор Миколайович Бредихін
кандидат технічних наук, доцент

Іван Федорович Червоний
доктор технічних наук, професор

Володимир Іванович Пожуєв
доктор фізико-математичних наук, професор

Микола Олександрович Маияк
доктор технічних наук, професор

Олександр Вольфович Рабинович
доктор технічних наук, професор

Олександр Іванович Шевелєв
доктор технічних наук, професор

Володимир Сергійович Ігнат'єв
кандидат технічних наук, професор

МЕТАЛУРГІЯ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ

Частина 5

Металургія важких металів

Книга 2

Технологія міді та нікелю

Підручник

Підписано до друку 07.10.2011р. Формат 60x84 1/32. Папір офсетний.

Умовн. друк. арк. 24,9. Наклад 500 прим.

Видавничий договір № 10у/11.

Запорізька державна інженерна академія
Свідоцтво про внесення до Державного реєстру суб'єктів
видавничої справи ДК № 2958 від 03.09.2007 р.

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

69006, м. Запоріжжя, пр. Леніна, 226,

ЗДІА,

тел. 2-238-240