

Міністерство освіти і науки України
Запорізька державна інженерна академія

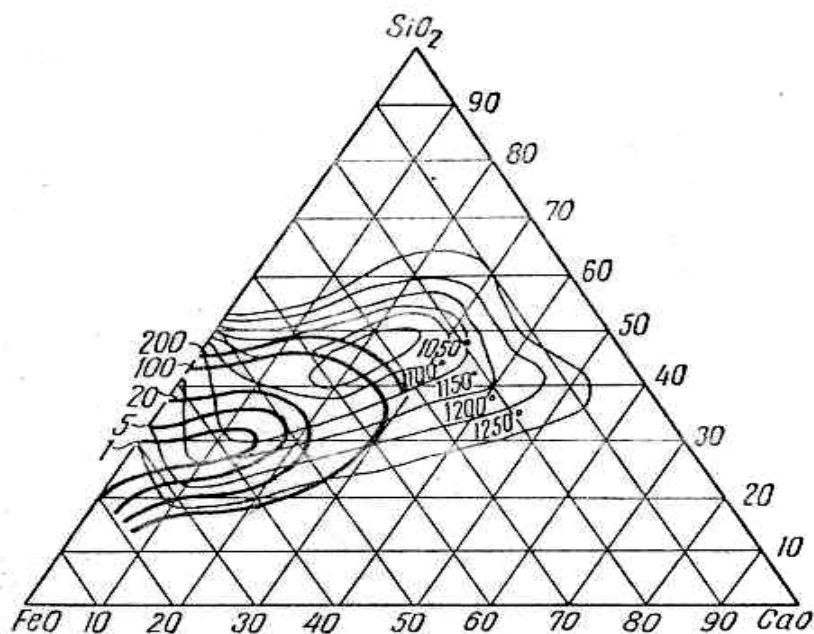


БРЕДИХІН В.М., МАНЯК М.О., СМИРНОВ В.О.,
ПОЖУЄВ В.І., ЧЕРВОНИЙ І.Ф., ГРИЦАЙ В.П.

МЕТАЛУРГІЯ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ

Частина 7

Вторинна металургія кольорових металів



Запоріжжя
2009

УДК 669.331

ISBN ...

Рецензенти:

Волчок І.П., академік АН ВШУ, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технології металів Запорізького національного технічного університету (м. Запоріжжя);

Прутцьков Д.В., провідний науковий співробітник лабораторії металургії легких металів Інституту титану, доктор хімічних наук (м. Запоріжжя);

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

Бредихін В.М., Маняк М.О., Смирнов В.О., Пожуєв В.І., Червоний І.Ф., Грицай В.П. **Металургія кольорових металів**. Підручник. Ч.7. Вторинна металургія кольорових металів / Під ред. докт. техн. наук, професора Червоного І.Ф. – ЗДІА, Запоріжжя, 2009. – 452 с.

У підручнику розглянуті джерела утворення та ресурси вторинних кольорових металів промислової бази України. У практичній роботі відходи іноді називаються побічними продуктами, адже лом і відходи – це свого роду “консерви” промисловості, використання яких вигідне за відповідних обставин. До найбільш важливих видів, що мають народногосподарське значення, належать металева й металовмісна вторинна сировина, що включає всі відходи при виробництві та обробці металу, а також різні металовироби, що вибувають зі сфери виробничого й побутового споживання.

Підручник розрахований на студентів вузів, що навчаються за фахом «Металургія кольорових металів», а також може бути корисний інженерно-технічним і науковим працівникам, що працюють у цій галузі.

Рис. 142, табл. 104. Бібліогр. список: 74 назв.

Міністерством освіти і науки України ухвалено видання з грифом «Затверджено Міністерством освіти і науки України як підручник для студентів вищих навчальних закладів, які навчаються за напрямом «Металургія». Лист № 14/18-Г-1705 від 09.07.2008 р.

ЗМІСТ

| | Стор. |
|--|-----------|
| ВСТУП | 5 |
| 1 МЕТАЛИ В ПЕРІОДИЧНІЙ СИСТЕМІ Д.І. МЕНДЕЛЄЄВА | 7 |
| 1.1 Фізичні властивості металів | 8 |
| 1.2 Хімічні властивості металів | 18 |
| 2 ДЖЕРЕЛА УТВОРЕННЯ ТА РЕСУРСИ ВТОРИННИХ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ | 21 |
| 2.1 Джерела утворення | 22 |
| 2.2 Класифікація відходів | 23 |
| 2.3 Ресурси відходів виробництва та споживання (лом) | 31 |
| 3 ТЕХНОЛОГІЯ ТА УСТАТКУВАННЯ ПЕРВИННОЇ ОБРОБКИ | 36 |
| 3.1 Сортування лому й відходів | 36 |
| 3.1.1 Піротехнічний контроль | 37 |
| 3.1.2 Радіаційний контроль | 38 |
| 3.1.3 Видове сортування | 40 |
| 3.2 Устаткування для сортування | 44 |
| 3.2.1 Класифікація відходів за величиною | 46 |
| 3.2.2 Фрагментація, подрібнення | 47 |
| 3.2.3 Дроблення відходів | 55 |
| 3.2.4 Спеціальні методи руйнування відходів | 67 |
| 3.2.5 Компактування відходів | 68 |
| 3.2.6 Агрегування відходів | 72 |
| 3.3 Сепарація відходів | 73 |
| 3.3.1 Сухі методи сепарації | 73 |
| 3.3.2 Вологі методи сепарації | 86 |
| 4 МЕТАЛУРГІЯ ВТОРИННОЇ МІДІ | 93 |
| 4.1 Переробка лому й відходів на мідній основі | 93 |
| 4.2 Плавка мідевмісних відходів у шахтних печах | 115 |
| 4.3 Плавка мідевмісних відходів у відбивних печах | 154 |
| 4.4 Теплова робота однокамерних печей для плавки бронзи | 171 |
| 4.5 Плавка мідевмісних відходів у електричних печах | 177 |
| 4.6 Конвертація чорної міді | 187 |
| 4.7 Вогневе рафінування конвертерної міді | 215 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5 | МЕТАЛУРГІЯ ВТОРИННОГО СВИНЦЮ | 250 |
| 5.1 | Переробка лому та відходів на свинцевій основі | 250 |
| 5.2 | Підготовка свинецевовмісних відходів до металургійного переділу | 253 |
| 5.3 | Плавка свинецевовмісних відходів у шахтних печах | 280 |
| 5.4 | Плавка свинецевовмісних лому у відбивних печах | 305 |
| 5.5 | Плавка свинецевовмісних відходів у відбивних печах | 313 |
| 5.6 | Плавка свинецевовмісних відходів у роторних печах . | 317 |
| 5.7 | Плавка свинецевовмісних відходів у електротермічних печах | 327 |
| 5.8 | Плавка свинецевовмісних відходів в котлах | 337 |
| 5.9 | Вогняне рафінування чорного свинцю | 341 |
| 5.10 | Гідрометалургійне рафінування чорного свинцю | 364 |
| 5.11 | Переробка відходів металургійного переділу свинцю.. | 373 |
| 5.12 | Виробництво сплавів на свинцевій основі | 381 |
| 5.13 | Газоочистка при переробці вторинної свинецевовмісної сировини | 389 |
| 6 | МЕТАЛУРГІЯ ВТОРИННОГО АЛЮМІНІЮ | 394 |
| 6.1 | Переробка лому та відходів на алюмінієвій основі..... | 394 |
| 6.2 | Підготовка лому й відходів алюмінію до металургійного переділу | 400 |
| 6.3 | Теоретичні основи плавки алюмінієвого лому та відходів | 403 |
| 6.4 | Пічні агрегати для плавки лому й відходів алюмінію | 419 |
| 6.5 | Розливання й обробка сплавів | 446 |
| 7 | РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА..... | 450 |

ВСТУП

Впродовж всього розвитку людства метали та їх сплави супроводжують його. На честь окремих металів названі цілі епохи – бронзовий (мідні сплави) та залізний вік. У основі найбільших науково-технічних і промислових революцій завжди лежали матеріали і, в першу чергу, метали.

Сталь, наприклад, забезпечила бурхливий розвиток залізниць, мідь створила умови для стрімкого зростання електротехніки, алюміній підняв авіацію на нечувано висоту, титан забезпечив розвиток ракетно-космічної техніки, кремній і рідкоземельні метали зумовили революцію в області інформаційних і телекомунікаційних технологіях.

Сьогодні практично зникли межі між традиційними й «новими» матеріалами: сплавами, гібридами, композитами, наноматеріалами. І це не дивно, адже «старі матеріали» – особливо металеві – постійно удосконалюються, прагнучи відповідати вимогам за якістю й ціною. При зниженні цін на нові матеріали їх вихід на ринок відбувається в наступній послідовності: космічна техніка, авіація, автомобілебудування, виробництво товарів народного споживання. Прикладом тому є структура ММС (матеріал з металевою матрицею, посилений скляними або вуглецевими волокнами). Вузли і деталі із сплаву ГЛЕР (композиту на основі алюмінію, посиленого скловолокном) складає 22 % загальної маси аеробуса А380, а в новому літаку компанії Боїнг «Дрімлайнер» частка композитів складає більше 50 %.

Політика в області охорони навколишнього середовища в найбільшій ступені позначаються на розвитку металургії. Так, для зниження маси автомобіля і, як наслідок, зменшення викиду вихлопних газів, в них все більше використовують легкі метали (Al, Mg, Ti). Наприклад, у викидах європейського автомобіля у 2000 р. містили в собі 90 кг алюмінію, а в 2006 р. – 125 кг.

Тенденції в області збереження навколишнього середовища, зростання цін на енергоносії диктують необхідність обов'язкової утилізації відходів виробництва та відходів споживання (лому). У той же час досягнення науки й техніки значно ускладнюють процеси переробки відходів. На жаль, світові та Європейські директиви й побажання, що зобов'язують розробників матеріалів і устаткування (машин) передбачати способи їх утилізації, залишаються в більшості випадків добрими намірами.

Основне призначення вторинної кольорової металургії полягає в забезпеченні збору, заготівлі, первинної обробки, виробництва сплавів і напівфабрикатів з використанням лому та відходів кольорових металів.

В наш час заготовлюються лом і відходи практично всіх кольорових металів. Враховуючи обмеженість запасів рудної сировини й багатих родовищ, лом і відходи кольорових металів набувають все більшого значення в задоволенні потреби народного господарства в алюмінії, міді, свинцю, цинку та дорогоцінних металів.

На практиці відходи іноді називаються також побічними продуктами. Проте це поняття не слід застосовувати, оскільки, на відміну від продукту,

відходи, що утворюються при виготовленні виробу, не є результатом цілеспрямованої діяльності виробника.

Всі відходи мають потенційну споживчу вартість і тому їх необхідно залучати до народногосподарського обороту шляхом проведення необхідних організаційних і технічних заходів. При використанні відходи або їх окремі компоненти стають повноцінною сировиною, так званими вторинними сировинними ресурсами.

Лом і відходи – це свого роду “консерви” промисловості, використання яких вигідне за відповідних обставин.

До найбільш важливих видів, що мають народногосподарське значення, належить металева та металовмісна вторинна сировина, що включає всі відходи при виробництві й обробці металу, а також різні металовироби, що вибувають з сфери виробничого та побутового споживання. Відходи, що утворюються на першому та другому металургійних переділах, у ливарному виробництві й використовувані безпосередньо, належать до оборотних відходів.

У народногосподарському обороті найбільше значення мають металеві й металовмісні відходи.

Необхідність використання металевих і металовмісних вторинних ресурсів пов'язана з такими причинами:

- зменшення ресурсів сировини й зростання потреби в них;
- збільшення витрат на геологічну розвідку й освоєння рудних запасів;
- витрати на охорону навколишнього середовища постійно зростають;
- економічна доцільність використання вторинних ресурсів.

Слід зазначити, що економічна складова, що стимулює використання вторинних ресурсів, визначається такими чинниками:

- часткове покриття потреби в сировині, адже сировина в собівартості продукції складає 70...90 %;
- зниження витрат на виготовлення продукції за рахунок скасування деяких технологічних операцій;
- вилучення з імпорту окремих видів сировини;
- зниження енергетичних витрат.

Автори виражають вдячність Чернової Ірині Вікторівні, завідувачу кафедри українознавства, кандидату філологічних наук, доценту Запорізької державної інженерної академії та Москаленко Світлані Яківні, старшому лаборанту кафедри металургії кольорових металів Запорізької державної інженерної академії за технічну допомогу при підготовці підручника до друку.

1 МЕТАЛИ В ПЕРІОДИЧНІЙ СИСТЕМІ Д.І. МЕНДЕЛЄЄВА

Основою сучасної науки про хімічні елементи є Періодичний закон Д.І. Менделєєва, відкритий ним у 1869 р., а віддзеркаленням закону є Періодична система хімічних елементів. У формулюванні Д.І. Менделєєва Періодичний закон свідчив: *“Властивості простих тіл, а також форми та властивості сполук елементів перебувають у періодичній залежності від величини атомної ваги елементів”*.

Револьюційні відкриття в ХІХ столітті та особливо в ХХ столітті, такі, як відкриття електрона, радіоактивності, ізоотопів, будови атома не тільки не поколивали Періодичну систему Д.І. Менделєєва, але й сприяли глибинному розкриттю її фізичного сенсу.

Періодичний закон Д.І. Менделєєва, що набув у наш час квантовохімічного обґрунтування, служить основою для фундаментальних і прикладних досліджень у металургії, хімії, фізиці, астрономії, медицині та в інших науках. Це сталося, коли були відкриті передбачені Д.І. Менделєєвим ^{21}Sc , ^{31}Ga , ^{32}Ge , ^{86}At , благородні гази, об'єднані рідкоземельні елементи в сімейство лантаноїдів. Подальшим розвитком і підтвердженням спільності періодичності закону стало відкриття сімейства актиноїдів і особливе отримання штучних радіоактивних елементів сімейства актиноїдів і трансактиноїдів. На частку металів, які є найважливішими матеріалами в техніці, в Періодичній системі перепадає близько 80 % від загального числа нині відомих елементів. Проте однозначно віднести елемент до категорії металеві або неметалеві (металоїдній) природи, в принципі, неможливо: в кожному елементі тієї чи іншою мірою співіснують металеві й неметалеві властивості. Тому лише при переважанні тих або інших властивостей можна відносити елемент до однієї з цих категорій. При розгляді властивостей металів в узагальненому вигляді можна накреслити умовну межу між елементами металеві та неметалеві природи. Після цих визначень можна накреслити умовну межу між металами й неметалами.

Елементи металеві та неметалеві природи відрізняються будовою атомів. Так, атоми більшості металів мають у зовнішньому квантовому (електронному) шарі, або, як часто говорять, на зовні-

шньому енергетичному рівні, мале число електронів: 1, 2, 3. Лише германій Ge, олово Sn і свинець Pb мають у зовнішньому шарі по 4 електрони, сурма Sb і вісмут Ві мають у зовнішньому шарі по 5 електронів і лише полоній Po має 6 електронів. Великий радіус атомів цих шести елементів, розташованих у великих періодах, компенсує тут велике число зовнішніх електронів і приводить до типової для металів легкості їх відриву. У хімічних реакціях атоми зазвичай набувають стійкішої електронної конфігурації зовнішнього квантового шару (конфігурація з 8 електронами). Звідси випливає, що практично єдина функція елементів - металів полягає у віддачі електронів, тобто **відновна** здатність (по відношенню до реагуючих з ними елементів). Для неметалів можлива подвійна функція: добір електронів у зовнішній шар до відповідної стійкої конфігурації з 2 або 8 електронами (**окислювальна** здатність) або, подібно до металів, віддача електронів, тобто **відновна** здатність, набагато менш характерна для неметалів.

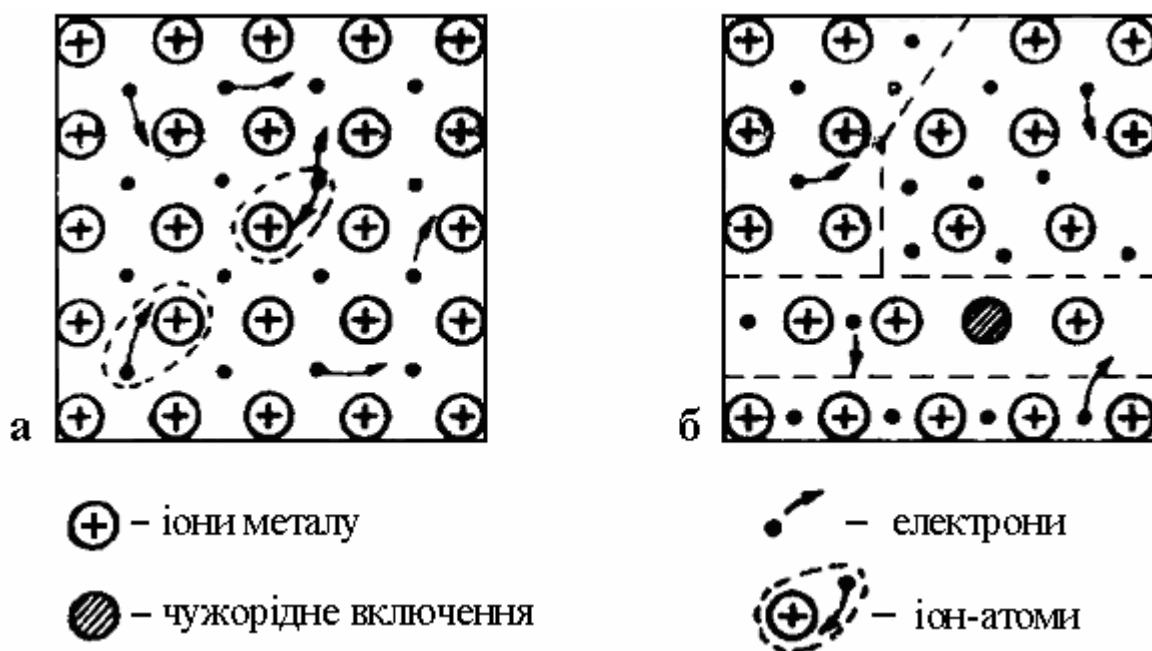
1.1 Фізичні властивості металів

Всі тверді металеві речовини мають кристалічну будову з впорядкованим розташуванням їх структурних частинок. Залежно від природи цих частинок, тобто чи є вони молекулами, атомами або іонами, кристалічні решітки прийнято класифікувати як: молекулярні, атомні, іонні (координаційні). Проте існують ще металеві решітки в металів.

Електронегативність – здатність атома утримувати зовнішні (валентні) електрони. Вона визначається ступенем тяжіння цих електронів до позитивно зарядженого ядра. Ця властивість виявляється в хімічних зв'язках, як зсув електронів зв'язку у бік більш електронегативного атома. У шкалі відносних електронегативностей елементів Л. Полінга (розрахованих на підставі залежності енергій зв'язків від відмінностей в електронегативностях зв'язаних атомів) метали й елементи-органогени розташовуються в такий ряд:

| | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Елементи | K | Na | Li | Mg | H | S | C | J | Br | Cl | N | O | F |
| Електронегативність, χ | 0,8 | 0,9 | 1,0 | 1,2 | 2,1 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,8 | 3,0 | 3,0 | 3,5 | 4,0 |

Прийнято вважати, що в «вузлах» металевих решіток містяться позитивні іони металів, оточені електронами. Ці об'єднані електрони більш менш вільно переміщуються між іонами, не втрачаючи в той же час зв'язку з ними; тому вийти за межі решітки за звичайних умов вони не можуть. Їх називають напіввільними електронами або «електронним газом». Звідси й властиві для металів властивості: електро- і теплопровідність, здатність відображати світлові промені (блиск металів) і радіохвилі (основа радіолокації), сірувато-сріблястий (у деяких золотавий) колір, пластичність, ковка, механічна міцність. Електрони, підходячи при своєму переміщенні до того або іншого іона, утворюють з ним на мить атом, проте останній знову розпадається на іон і електрони. Через мить такий же неміцний атом виникає в іншому місці решітки й знову розпадається і так далі, атоми ніби обмінюються своїми електронами. Тому структурні частинки металу є по суті то іонами, то атомами, або, так би мовити, в середньому іон-атомами. Їх умовно позначають символом $M^{n+} \cdot n\bar{e}$, де точка – знак зв'язку, n – заряд іона (рис.1.1.а).



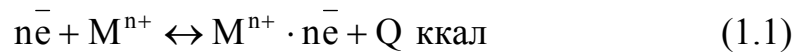
а – ідеальна; б – спотворена

Рисунок 1.1 – Схематичне зображення металевого типу решіток

Природа металевого зв'язку, що утримує ці структурні частинки у вузлах решітки, особлива. Цей зв'язок не можна назвати ковалентним (що міцно зв'язує атоми за допомогою загальної елект-

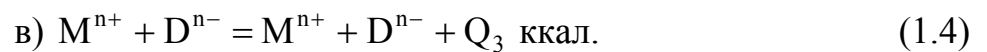
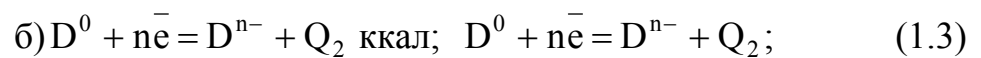
ронної пари), не назвеш його і електровалентним, що міцно зв'язує частинки протилежних зарядів. Спостерігається цей зв'язок тільки в твердому металі. Електронні пари металів складаються, як і в інертних газів, з одноатомних молекул, зв'язаних одна з одною тільки слабкими силами міжмолекулярної взаємодії.

Прийнято вважати, що в металі існує рівновага між іон-атомами, іонами та електронами, яку можна зобразити так:

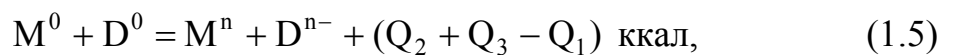


Процес утворення металевого зв'язку між іонами та електронами супроводжується виділенням теплоти; зворотний процес – розщеплення іон-атомів поглинанням теплоти. У різних металів тепловий ефект і міцнісні зв'язки – різні.

Розглянемо спрощено процес з'єднання металу з неметалом за стадіями:



У результаті маємо:



де, D^0 – неметал; D^{n-} – негативний іон; $M^{n+}D^{n-}$ – хімічна сполука; $M^{n+} \cdot \bar{n}e = M^0$ – метал.

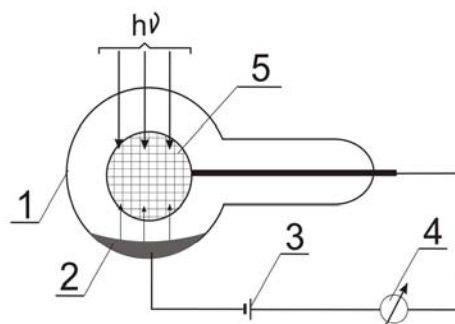
Щоб утворилася хімічна сполука, в якій метал знаходиться вже у формі іона M^{n+} , потрібно:

- а) розрив металевого зв'язку з утворенням іонів і електронів;
- б) приєднання електронів до атома неметала з утворенням негативного іона;
- в) об'єднання різних зарядів іонів і утворення електронейтральної молекули.

Стадія а) вимагає витрати енергії, стадії б) і в) протікають з виділенням енергії. Якщо енергія $Q_2 + Q_3 > Q_1$, то метал може мимо-

волі перейти в іонний стан, утворивши хімічну сполуку. Цим відрізняються хімічно активні метали, наприклад лужні. Металевий стан їх енергетично нестійкий і в природі вони зустрічаються у вигляді різних сполук. Якщо ж енергія $Q_2 + Q_3 < Q_1$, то переходу металу в стан хімічної сполуки зазвичай не відбувається, тобто металевий стан для нього є переважним. Такі неактивні метали трапляються в природі у вільному стані. Енергія теплового руху електронів у металі недостатня для того, щоб вони могли довідно вийти за межі металевої решітки. Але при додаванні до металу достатньої енергії електрони залишають металеву решітку й метал набуває надмірного позитивного заряду. Так, наприклад, при сильному нагріванні металів спостерігається термоелектронна емісія (випускання електронів під впливом температури) – процес, використовуваний у кінескопах телевізорів, радіолампах та інших електровакуумних приладах.

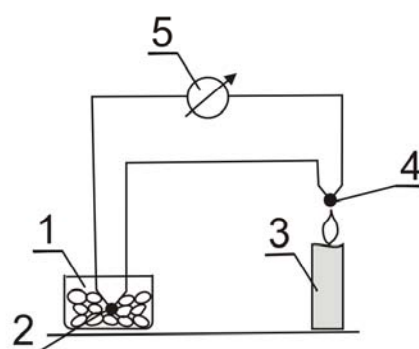
Вихід електронів спостерігається й при дії на метал потоком світла. Це явище називають **фотоелектричним ефектом**, воно було відкрито в 1887 р. Г. Герцем і детально вивчене російським ученим А.Г. Столетовим. Найбільш активні метали (лужні) виявляють цей ефект навіть при дії на них світлом видимого спектру. Менш активні метали випускають електрони тільки під дією світла ультрафіолетового спектру, що має вищу енергетику. На цьому ефекті заснована робота фотоелементів – приладів, які перетворюють світлову енергію на електричну, рис. 1.2.



1– скляна посудина з інертним газом; 2– катод (шар цезію); 3 – джерело струму; 4 – гальванометр; 5 – платиновий сітчастий анод; $h\nu$ - кванти світла; e_f - фотоелектрони

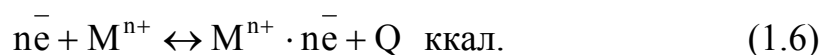
Рисунок 1.2 – Схема роботи фотоелемента

При контакті або спайці двох різних металів у точці контакту (спаї) створюється контактна різниця потенціалів. Її виникнення пояснюється тим, що «тиск» (концентрація) «електронного газу» в різних металах різна. Величина цієї різниці потенціалів називається *термоелектрорушійною силою (ТЕРС)*, а її величина залежить від температури спаю. Зрозуміло, що рух електронів (електрострум) можливий лише в замкнутому ланцюзі, складеному з двох металевих (різних) провідників і лише за умови різниці температур двох спаїв. На цьому явищі заснована робота *термопар*, приладів для вимірювання температури, рис.1.3.



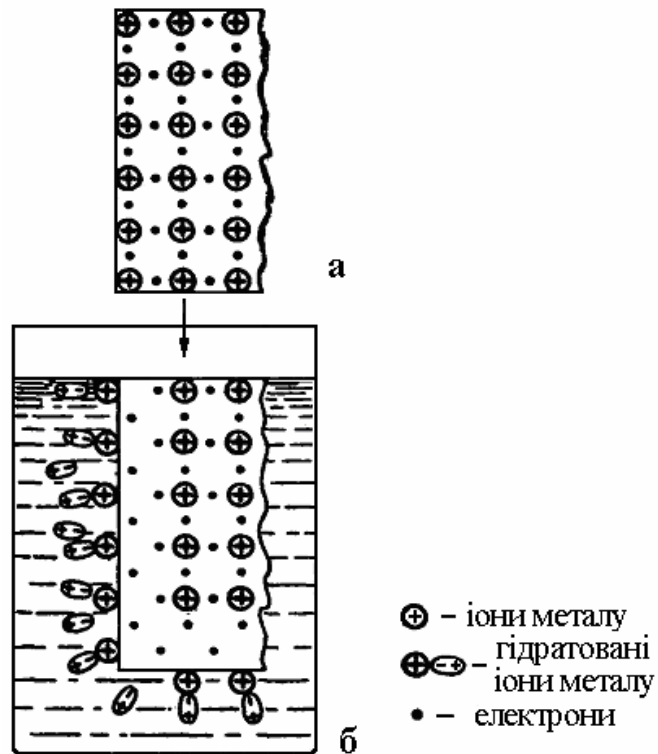
1 – посуд з танучим льодом ($t_1 = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$); 2 – холодний спай; 3 – джерела тепла; 4 – вимірювана температура (гарячий спай); 5 – гальванометр;

Рисунок 1.3 – Схема роботи термопари



На зрушення рівноваги впливає також контакт металу з водою або розчином солі. Розглянемо випадок, коли метал занурений у воду. Полярні молекули води своїми негативними полюсами “витають” позитивні іони металу з кристалічної решітки, відводячи їх у розчин у вигляді вже гідратованих іонів. Починається процес «розчинення» металу, що нагадує за своїм механізмом розчинення кристала солі, коли одна молекула води – одним полюсом, а інша – іншим, виривають з поверхні кристала позитивні та негативні іони солі й поступово переводять їх у розчин. На відміну від цього процесу молекули води не в змозі забрати електрони з кристалічної решітки металу, унаслідок чого після виходу в розчин позитивних іонів металу з поверхневого шару метал, що залишився, заряджа-

тиму надмірним негативним зарядом (рис.1.4). Іони металу перебувають під дією сили тяжіння їх молекулами води та сили, яка прагне повернути їх назад у метал, тобто одночасно протікатимуть два протилежні процеси: розчинення металу та осадження його іонів з розчину.



а – до занурення у воду; б – після занурення у воду

Рисунок 1.4 – Схема утворення подвійного електричного шару на межі метал-вода

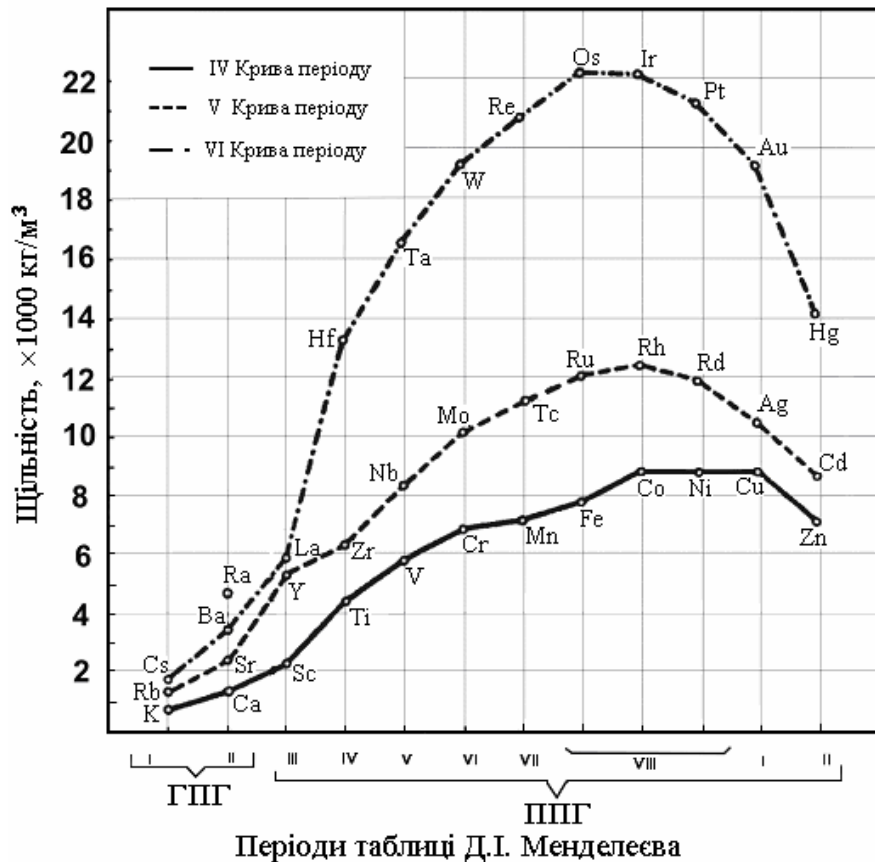
Це приведе, рано чи пізно, до рівноваги, яка відповідає спостережуваному на розділі двох фаз (метал-вода або розчин) так званого абсолютного рівноважного електродного потенціалу, з утворенням подвійного електричного шару. Оскільки в різних металів заряд і розміри іонів, ступінь гідратації останніх, а також тиск «електронного газу» різні, то неоднакові й співвідношення швидкостей розчинення та осадження, неоднакове «положення» рівноваги. Через це відрізняються один від одного й величини електродних потенціалів: найбільшої абсолютної величини вони досягають у лужних металів, найменшої – в неактивних і благородних.

Якщо у воду, в яку занурений якийсь метал, додати будь-яку розчинну сіль цього металу, що містить його іони, то зворотний

процес осадження іонів з розчину за принципом Ле Шательє посилюється (на шкоду процесу розчинення). Положення рівноваги зміниться, а величина потенціалу зменшиться, причому тим значніше, чим більше іонів металу введено в розчин. Отже, величина абсолютного електродного потенціалу (ϵ) є для кожного металу змінна.

Домішки та чужорідні вкраплення в кристалічну решітку металу ускладнюють переміщення електронів, які знижують тепло-, електропровідність і пластичність, але підвищують твердість.

На рис. 1.5 і 1.6 представлені зміни щільності (питомих мас) і температури плавлення металів головних підгруп (ГПГ) і побічних підгруп (ППГ) періодичної системи. На рис. 1.6 видно, що в періодах щільність спочатку зростає, потім знижується; щільність металів IV і V періодів порівняно близька одна до одного, щільність же металів VI періоду значно вища (вплив лантанового стиснення); максимум щільності у всіх періодах припадає на метал VII-VIII груп.



ГПГ – головна підгрупа, ППГ – побічна підгрупа
Рисунок 1.5 – Зміна щільності металів за періодами

Найбільша щільність притаманна металам, кг/м^3 : осмій – 22500; іридій – 22400; платина – 21500; реній – 20900; вольфрам – 19300; золото – 19300, тантал – 16500. Найменшу щільність має лужний метал літій – 500 кг/м^3 .

На рис. 1.6 видно, що температура плавлення за періодами спочатку зростає, а потім зменшується. Максимуми припадають в V і VI періодах на метали V-VI-VII груп; температура плавлення металів V і VI періодів близька й значно перевищуючи температуру плавлення металів IV періоду. Найбільшу температуру плавлення мають, $^{\circ}\text{C}$: вольфрам – 3370; реній – 3170; тантал – 3000; осмій – 2700. Найменшу температуру плавлення мають ртуть – мінус 39; галій – 30 і цезій – 28.

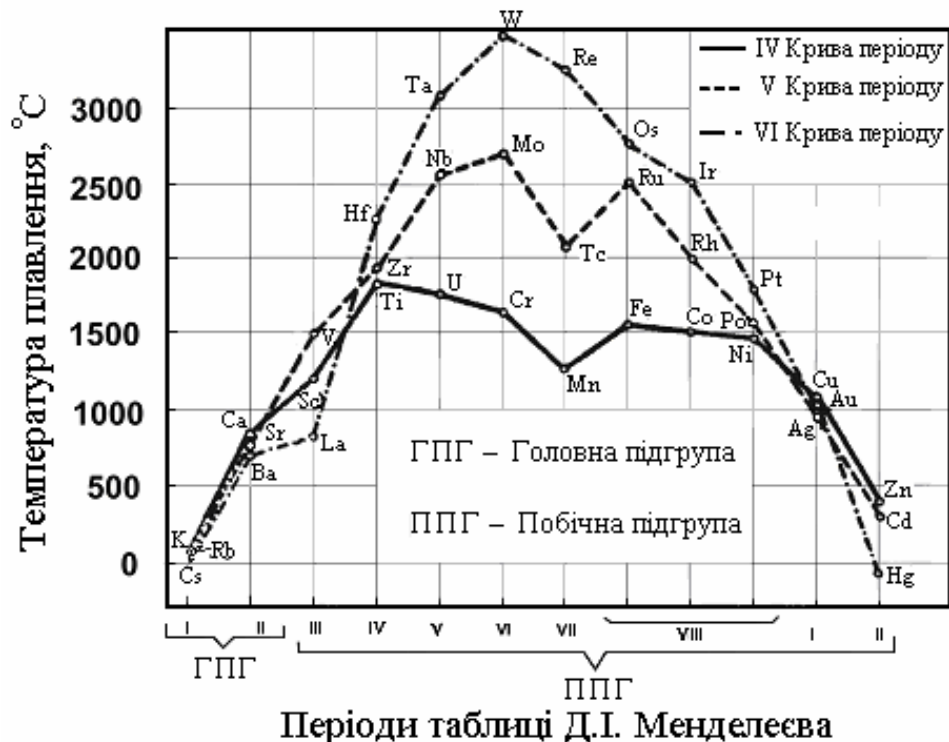


Рисунок 1.6 – Зміна температури плавлення металів за періодами

Найбільшою відносною електропровідністю в порівнянні з електропровідністю ртуті, що приймається за одиницю, володіють: алюміній – 26; золото – 35,5; мідь – 46; срібло – 49; найменшою – вісмут – 1.

Найбільшою відносною твердістю за 10-бальною мінералогічною шкалою (твердість алмазу – 10) володіють: хром – 9; осмій,

тантал і вольфрам – 7; залізо – 4,5; мідь і алюміній – 3. Найменша твердість властива лужним металам, особливо цезію – 0,2.

Найбільшою відносною здатністю до розширення при нагріванні володіють лужні метали, особливо цезій – 1,6; найменшою – молібден і вольфрам – 0,06.

Найбільшою відносною стисливістю також відрізняються лужні метали, особливо цезій – 15,4; найменшою – молібден – 0,12, платина – 0,10 і вольфрам – 0,07.

Найбільшою відносною теплопровідністю володіють: срібло – 49; мідь – 46,2; золото – 35,3; алюміній – 26; найменшою – вісмут і ртуть – 1. Всі три останні властивості (відносне розширення, стисливість і теплопровідність) оцінюються по відношенню до цих же властивостей у ртуті, що приймаються умовно за одиницю.

Відмінність фізичних властивостей у різних металів тісно пов'язана з їх атомною масою, щільністю упаковки, будовою та розмірами іон-атомів, різною формою і ступенем взаємного перекриття електронних хмар, числом електронів, що скидаються атомами в «електронний газ». Багато металів *парамагнітні*, тобто опір проходженню магнітних силових ліній крізь них менший, ніж через порожнечу. Металева пластинка з такого металу, поміщена в магнітне поле, розташується не упоперек поля, а по лінії, що сполучає полюси магніту, притягуючись до них. Властивість парамагнітності на відміну від протилежної властивості *діамагнітності* (рис.1.7) пов'язана з наявністю в атомах металів непарного числа вільних (що не утворили попарно зв'язку) електронів. Деякі метали (наприклад, залізо, кобальт, нікель і деякі з лантаноїдів) є *ферромагнітні*.

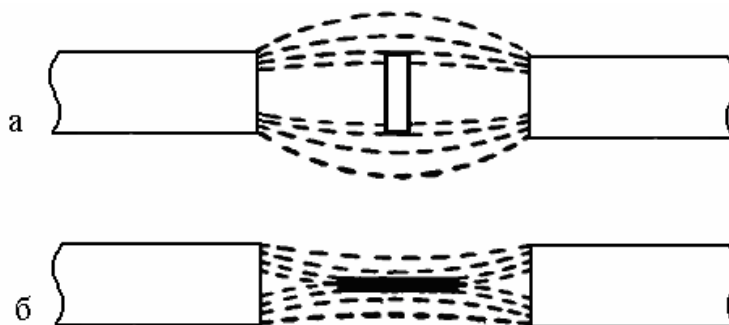


Рисунок 1.7 – Схема а) діа- і б) парамагнетизму

Феромагнітність – це такий різкий прояв парамагнітності, коли тіло, притягуючись магнітом, само стає таким, іноді навіть після видалення магніту. Це властиво не всім алотропним видозмінам даного металу й тому при деяких критичних температурах, коли одна видозміна перебудовується в іншу й феромагнітність зникає («точка Кюрі»). Наприклад, α -Fe при температурах нижче 768 °C феромагнітні, але при температурі ~ 780 °C ця властивість зникає (у інтервалі температур 768...900 °C стійка вже інша форма – β -Fe).

При тісному контакті двох металів спостерігається також дифузія (проникнення) атомів одного з цих металів в іншій. Іноді цей процес двосторонній: поверхневі, а поступово й глибші шари кожного з металів, обмінюючи частково свої іон-атоми на іон-атоми іншого металу, збагачуються. Механізм дифузії зводиться до заміни атомів одного металу атомами іншого у вузлах кристалічної решітки, іноді – до укорінювання атомів металу між вузлами кристалічної решітки іншого або до укорінювання їх в міжкристалічні порожнини. Глибина проникнення може бути різною; залежить вона від концентрації дифундуючого металу й температури, збільшуючись із зростанням останньої. Дифундувати в поверхневі шари металу можуть і атоми неметалів (азоту, бору, вуглецю, кисню). На цьому явищі дифузії заснована хіміко-термічна обробка металів – *поверхнєве зміцнення*.

Відмінною рисою багатьох металів і сплавів є й те, що через порожнини їх решіток здатні більшою чи меншою мірою дифундувати молекули газоподібного водню, малі за своїм розміром. Через щільний (на вигляд) метал водень «просочується», як через фільтр. Процес дифузії посилюється під тиском і при нагріванні. Це шкідлива якість металів іноді приводить до витoku водню із сталевих контактних апаратів (наприклад, при синтезі аміаку), іноді ж спричиняє водневу крихкість деяких металів і сплавів.

Для розуміння властивостей металів важливо також знати, що їх реальна кристалічна структура не ідеальна.

По-перше, в просторовій сітці іон-атомів, трапляються вади різного роду (порожні місця, чужорідні вкраплення).

По-друге, одні ділянки або шари “сітки” різним чином зміщені по відношенню до інших ділянок, або шарів (*дислокаціям*).

По-третє, при застиганні розплавленого металу кристали, що зароджуються, при їх зростанні тиснуть один на одного, спотворюючи природну форму та утворюють неправильної форми конгломерати (*кристаліти*), часто з порожнечами між ними. «Шви» і неоднорідності в металах, що виходять за рахунок всього цього, погіршують їх властивості і, рано чи пізно, можуть привести до корозійних руйнувань по цих «швах». Доведено, що теоретично розрахована міцність «ідеальних» кристалів даного металу та його практична міцність розходяться іноді в десятки і сотні разів (!). Це перевірено на вирощених спеціальними способами ідеальних ниткоподібних металевих кристалах («вусах»). Очевидно штучне отримання ідеальної кристалічної структури, що повторює без зміни та спотворення n разів форму елементарного кристала, різко розширило б можливість застосування металів і сплавів у техніці.

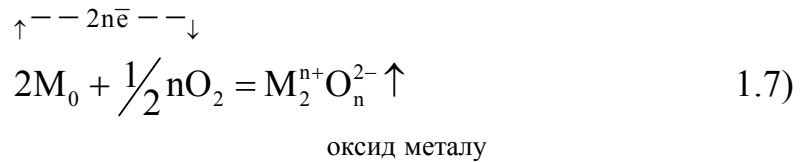
Для практичного застосування металів важливі і їх механічні властивості. Найважливіші з них – *твердість, пластичність, міцність* (на розтягування, стиснення), *повзучість та втома*.

1.2 Хімічні властивості металів

Хімічні властивості металів різноманітні й виявляються, головним чином, у різних *окислювально-відновлювальних* реакціях.

Сполуки з неметалами. Спостерігаються як прямі, так і непрямі сполуки металів з різними неметалами. Оскільки різні метали, так само як і неметали, можуть дуже відрізнитися своєю хімічною та фізичною характеристикою (атомною масою, будовою атомів, валентністю), то і отримувані бінарні (що складаються з двох елементів) сполуки загальною формулою M_xD_y (де M – атом металу, D – атом неметалу) відрізняються найрізноманітнішими фізичними й хімічними властивостями.

Окремий, але особливий і важливий випадок взаємодії металів з неметалами – це їх взаємодія, пряма або непряма, з киснем (окислення). Цей процес проходить по-різному, залежно від природи металу та умов реакції (повітря сухе, повітря вологе, чистий кисень, температура, тиск). Загальна схема процесу, де n - валентність (заряд) металу і число атомів кисню, така:



Процес окислення може відбуватися в природних умовах перебування металу на відкритому повітрі, при плавці металів або при їх термічній обробці.

Прикладом непрямого окислення може служити взаємодія металу з перегрітою парою, наприклад:



Якщо елемент утворює декілька оксидів і гідроксидів, то відмінність їх, відповідно до валентності елементу, уточнюється префіксами: *моно-, дво-, три-, тетра-* і так далі. Наприклад: FeO, Fe(OH)₂ – *двооксид, двогідроксид* заліза, Fe₂O₃, Fe(OH)₃ – *триоксид, тригідроксид* заліза; замість раніше прийнятих: *закис, гідрат закису* заліза; *окисел, гідрат окислу* заліза.

Залежно від об'єму, структури (рихлої або щільної), ступені адгезії (зчеплення) з поверхнею металу та інших чинників оксидні плівки металів бувають *захисними (що пасивують метал)* або *незахисними*. Приклади захисних оксидних плівок: ZnO[Zn], CdO[Cd], PbO[Pb], CoO[Co], Al₂O₃[Al], Cr₂O₃[Cr], Fe₂O₃[Fe], Cu₂O[Cu], BeO[Be]. Приклади незахисних: Na₂O[Na], K₂O[K], CaO[Ca], BaO[Ba], MgO[Mg], FeO[Fe]. Ця відмінність впливає на корозійну стійкість металів.

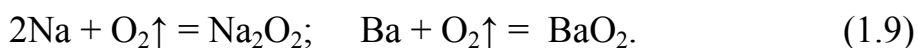
Застосовані тут умовні позначення, наприклад ZnO[Zn], означають, що практично цинк [Zn] завжди покритий оксидною захисною плівкою ZnO. Тому, якщо нас цікавить відношення металу до якогось середовища (води, кислоти, лугу), то необхідно в першу чергу з'ясувати, як відноситься до неї його оксидна плівка. Якщо вона в цьому середовищі нерозчинна, то і прихований метал взаємодіяти з середовищем не буде, навіть якщо взаємодія принципова можливо.

Оскільки повітря, з яким взаємодіють метали, містить в собі, крім N₂ і O₂ ще й CO₂, а також H₂O (пара), то часто плівки, що покривають метал і спрощено вважаються нами оксидними, насправді

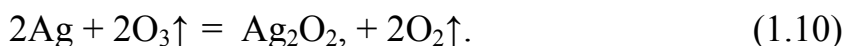
мають складніший склад. Крім оксиду, вони можуть включати пероксиди та нітриди (наприклад, у літію); у низці випадків вони включають повні або неповні гідроксиди (наприклад, склад іржі $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ або основні карбонати в цинку).

Оксиди й відповідні гідроксиди мають основний, амфотерний або кислотний характер, залежно від природи металу та його валентності в з'єднаннях.

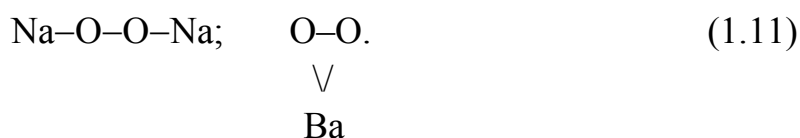
Деякі метали при окисленні утворюють не оксиди, а пероксиди. Це є типовим для лужних металів, тобто для елементів головної підгрупи I групи й для лужноземельних металів, чотирьох нижніх елементів головної підгрупи II групи, наприклад:



Аналогічним чином



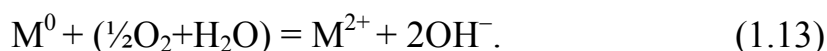
У цих «перекисах», які можна вважати солями перекису або пероксиду водню H_2O_2 , є характерний для перекисних з'єднань «кисневий місток» ($-\text{O}-\text{O}-$), наприклад:



Нормальні ж оксиди цих елементів отримують з їх пероксидів, наприклад:



Говорячи про відношення металів до кисню, слід відзначити, що багато з них реагують з киснем, розчиненим у воді за схемою:



Тут розчин кисню у воді є єдиною окислювальною системою. Цією реакцією керуються при розгляді процесів *корозії*.

2 ДЖЕРЕЛА УТВОРЕННЯ І РЕСУРСИ ВТОРИННИХ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ

Метал з руди та метал з відходів не має хімічних і фізичних відмінностей. Проте енергетичні витрати для отримання металу з руди значно більші (іноді на порядок), ніж при отримання металу з відходів.

У зв'язку з цим отримання кольорових металів з відходів виробництва та споживання вже доволі давно стало другим способом цілком конкурентним і ефективним. Так, у промислово розвинених країнах приріст виробництва кольорових металів за 90-і роки минулого сторіччя складає %: алюмінію – 16 (з вторинної сировини – 13); міді – 6 (з вторинної сировини – 30); свинцю – 8 (з вторинної сировини – 15); цинку – 9 (з вторинної сировини – 8). З вказаного вище об'єму споживання алюмінію 50 млн.т/рік, при цьому 26,28 млн.т отримано з первинної сировини, а 22,24 млн. т – з вторинної.

Для України спосіб отримання кольорових металів з лому та відходів їх виробництва став після 1991 р. надзвичайно актуальним. Це пояснюється тим, що в Україні відсутня промислова здобич руд алюмінію, міді, цинку, свинцю й низки інших кольорових металів. На сучасному етапі з кольорових металів з власної рудної бази в Україні виробляються тільки титан, ртуть, цирконій, кремній, гафній і уран.

З урахуванням приведених даних можна зробити певні висновки:

- одним з основних джерел алюмінієвої, свинцевої, цинкової та мідної сировини на ринку України будуть лом і відходи кольорових металів;
- лом і відходи кольорових металів економічно доцільно переробляти на крупних спеціалізованих підприємствах, що мають у своєму розпорядженні сучасні технології та устаткування для обробки, сортування, підготовки й переробки вторинної сировини.

2.1 Джерела утворення

Відходи – це свого роду «консерви промисловості» і держава, залучаючи їх до обігу, має значні переваги перед державами, які одержують той же метал з руди. В принципі, знаючи об'єми споживання кольорових металів у країні, та за яких напрямками він витрачається, можна прогнозувати обсяг та фізичні види повернення відходів металу за роками. Це дозволяє коректувати імпорт металу та об'єми здобутку відповідної руди, замінюючи її відходами споживання, що повертаються з експлуатації (лом).

Розвинена державна структура зі збору, підготовки й металургійної переробки лому й відходів виробництва є необхідною й достатньою умовою для динамічного та стійкого розвитку економіки будь-якої держави. Держава, яка не здатна переробляти (утилізувати) власні відходи, не має майбутнього. Види металевої та металовмісної вторинної сировини (лом і відходи) показані на рис.2.1.

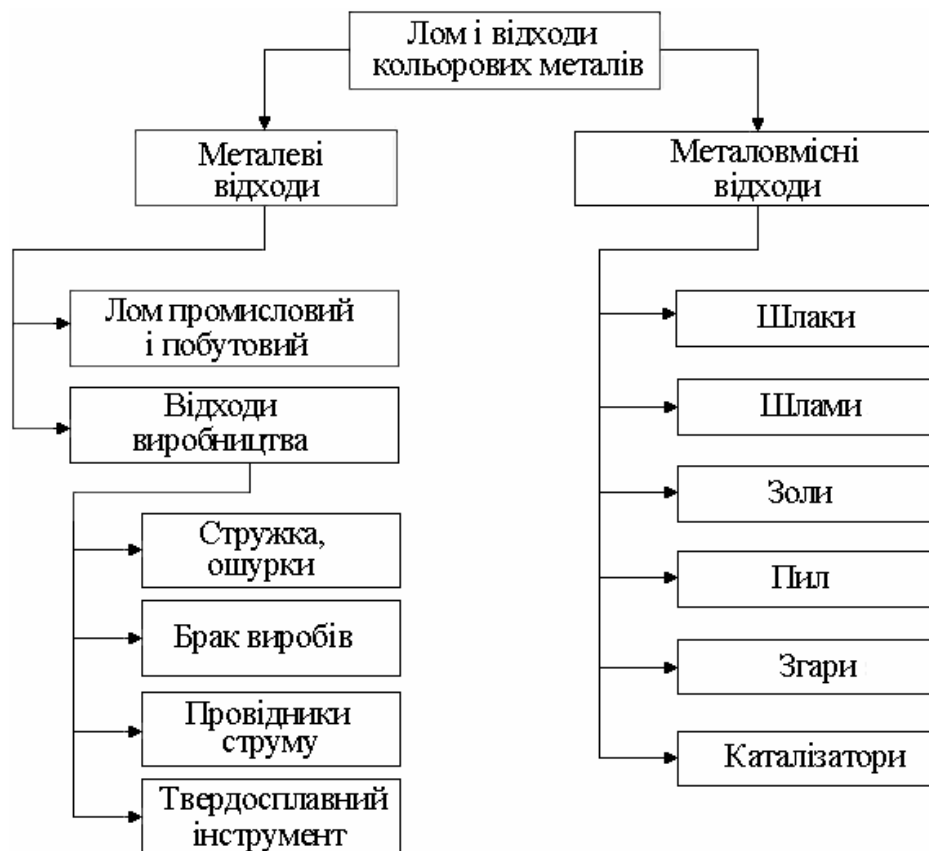


Рисунок 2.1 – Види лому та відходів кольорових металів

Найбільш значущу частину вторинної сировини складають відходи виробництва. Залежно від того, в якій формі знаходиться метал у відходах, вони діляться на два види: металеві й неметалеві. Проте між цими групами відходів існують різноманітні форми переходу. При цьому слід врахувати, що є значні економічні й технічні переваги при використанні вторинної сировини порівняно з рудою. Ці переваги полягає в наступному:

- зменшуються загальні витрати на виробництво продукції, оскільки відпадає необхідність у одній або декількох технологічних операціях;
- знижується питоме споживання енергії на виробництво продукції;
- замкнутий колообіг металу обмежує дія несприятливих чинників на стан навколишнього середовища.

Загалом використання лому економічно вигідне й це виражається в значній частці металу, вироблюваного з лому та відходів. Проте початковий стан лому зазвичай такий, що в більшості випадків його не можна безпосередньо подавати на переплавку, тобто його фізичні властивості та склад не відповідають вимогам, що висуваються до металургійної шихти. З цієї причини лом повинен заздалегідь готуватися (збагачуватися) до переплавки, що можна вважати першою стадією його переробки. Для вирішення цього завдання застосовуються різні технологічні процеси й устаткування. При цьому часто використовують багатий досвід підготовки мінеральної сировини (руди).

2.2 Класифікація відходів

Значна кількість видів відходів і різноманітність технологій їх переробки, як вторинної сировини, диктують необхідність чіткої їх класифікації, ДСТУ 3211-95 (ГОСТ 1639-93). Класифікація лому й відходів кольорових металів – поділ лому й відходів за видами, фізичними ознаками, хімічним складом і засміченістю. Відходи кольорових металів і сплавів ділять на класи, групи і сорти.

Клас – одиниця класифікаційного поділу, що визначає лом і відходи кольорових металів і сплавів за фізичними ознаках (лом, ошурки, шлак і т.п.).

Група – одиниця класифікаційного поділу, що визначає сукупність марок кольорових металів і сплавів, об'єднаних за механічними та (або) по технологічними властивостями й близькими за хімічним складом (чистий алюміній, алюмінієві ливарні сплави, алюмінієві сплави, що деформуються, і т.п.).

Сорт – одиниця класифікаційного поділу, що характеризує лом і відходи кольорових металів і сплавів за видами, засміченістю і розмірами.

За джерелами утворення відходи виробництва ділять на:

- відходи металургійного виробництва (шлаки, знімання, сплеси тощо);
- відходи прокатного переділу (обріз кінців, стружка, ошурки, окалина і т.п.);
- відходи ливарного виробництва (літники, прибули, знімання, і ін.);
- відходи механічної обробки литва, пресованих виробів, поковок і так далі (ошурки, висікання, обріз, облой та ін.);
- відходи кабельного виробництва (обріз кінців кабелю і дроту, путанка тощо); відходи хімічного виробництва (відпрацьовані каталізатори, шлами);
- відходи процесів гарячого й електролітичного покриття (згар, шлами).

За способом використання відходи поділяють на поточні, оборотні, відвальні і безповоротні втрати.

Поточні відходи утворюються на підприємствах у процесі виробництва.

Оборотні відходи використовуються на підприємствах, де вони утворюються.

Відвальні – це відходи, переробка яких методами, що існують на сьогодні, економічно не доцільна.

Безповоротні втрати – це відходи, що утворюються при корозії, стиранні, чистовій механічній обробці, чаді металів, незібрані

відходи. Безповоротні втрати складають 8...10 % від випуску кольорових металів.

За фізичними ознаками, відповідно до ГОСТ 18978-73 „Лом і відходи кольорових металів і сплавів. Терміни й визначення”, відходи діляться на певні типи.

Вибухонебезпечні – відходи, в яких є вибухові й легкозаймисті речовини, герметично закриті й порожнисті предмети, що містять лід, вологу, мастила, спеціальні рідини, а також будь-які відходи, що не пройшли піротехнічного контролю.

Знешкоджувані – відходи, звільнені від вибухонебезпечних предметів, отруйних і шкідливих речовин.

Габаритні – відходи, габарити яких відповідають вимогам завантаження металургійних печей.

Негабаритні – відходи, габарити яких не відповідають вимогам завантаження металургійних печей.

Легковагі – відходи з низькою об'ємною щільністю (фольга).

Шматкові – відходи, отримані при литві, плющенні, куванні, штампуванні. До кускових відходів не належать шлаки, пил, окалина, тирса і тому подібне

Ошурки – відходи, що утворюються при обробці напівфабрикатів і виробів на металообробних верстатах. Ошурки діляться на в'юнподібні (з довжиною витка більше 100 мм), сипкі (з довжиною витка до 100 мм) і змішані, низькоякісні, такі, що складається з суміші в'юнподібних і сипких ошурків й містять сторонні вкраплення.

Порошкоподібні – відходи, що утворюються при виробництві металевих порошків і виробів з них.

Відходи споживання (лом) за джерелами утворення укрупнено ділять на три групи:

1. Промислові, транспортні й сільськогосподарські (машини, устаткування, деталі, вироби, інструмент).

2. Військові (літакові, корабельні, ракетні, боєприпаси та інше військове майно).

3. Побутові (предмети домашнього ужитку), такі, що утворюються у населення.

Відходи споживання (лом) першої та другої груп утворюють категорію амортизаційного лому. Аналогічно до відходів виробництва відходи споживання (лом) ділять за фізичними ознаками.

Відповідно до ДСТУ 3211-95 (ГОСТ 1639-93) „Лом і відходи кольорових металів і сплавів. Загальні технічні умови” відходи кольорових металів підрозділяються на такі класи:

Клас А – кускові відходи, представлені у вигляді частини об’єму заготовки з кольорових металів і сплавів, відокремлюваної при обробці металу тиском, розкрої, литві, а також лом – відходи споживання у вигляді виробів або їх складових частин.

Клас Б – ошурки кольорових металів і сплавів, представлена як відходи виробництва у вигляді вузького поверхового шару металу, відокремлюваного від заготовки при обробці різанням.

Клас В – порошкоподібні та пастоподібні відходи, що утворюються в процесі виготовлення й обробки різних виробів.

Клас Г – інші відходи.

Клас Ж – відходи кабелю й провідників струму.

Клас І – інший лом складний.

Клас Л – відходи біметалів.

Клас Н – відходи каталізаторів.

Лом і відходи кольорових металів підрозділяються за видами металів:

- мідь і мідні сплави;
- алюміній і алюмінієві сплави;
- вольфрам, вольфрамовмісні хімічні сполуки, сплави вольфраму;
- кадмій; кобальт, його сполуки та сплави;
- магній і магнієві сплави;
- молібден, молібденовмісні хімічні сполуки й сплави;
- нікель і нікелеві сплави;
- олово та олово-свинцеві сплави;
- ртуть та її з’єднання;
- свинець і свинцеві сплави;
- титан і титанові сплави;
- цинк і цинкові сплави;
- лом складний;
- лом побутовий.

Класи залежно від хімічного складу діляться на групи. Залежно від виду металу кількість груп різна; кожна перша група є технічно чистим металом, а кожна остання – це низькоякісні відходи. Кожну групу розділяють на сорти, що характеризують якісні ознаки лому й відходів: зміст металу, ступінь обробки, габарити, засміченість.

До **першого сорту** належать найбільш якісні лом і відходи, що не вимагають додаткової підготовки для металургійного переділу. Відходи першого сорту постачають сортовані за марками сплави, а у разі можливості їх пакування – в пакетах або ж в пачках чи стопках.

Другий сорт – відходи, що складаються із сплавів однієї групи або марки, але засміченість у яких вища, ніж в першому сорті.

Третій сорт – відходи, що постачаються за групами сплавів, мають засміченість чорними металами або іншими кольоровими металами більшу, ніж у другому сорті.

Відходи кольорових металів, що не відповідають вимогам до сортів основних груп, але що направляються на переробку, належать до низькоякісних. Максимальні розміри окремих шматків низькоякісних відходів не повинні перевищувати $1000 \times 1000 \times 2000$ мм³ (за угодою із споживачем допускається здача відходів, що перевищують вказані розміри й масу).

Мідь, алюміній, свинець, цинк і їх сплави складають ~ 95 % заготовлюваних на сучасному етапі відходів кольорових металів. Решта частини заготовлюваних лому й відходів представлена титаном, нікелем, магнієм, оловом, вольфрамом, кадмієм, кобальтом, молібденом, ртуттю або їх сполуками і сплавами. Різновидами складного лому є освинцеваний кабель і дроти з мідною або алюмінієвою жилами, кабель з алюмінієвою оболонкою та мідною жилою. Найбільш багатоконпонентним з складних видів є лом або відходи у вигляді браку радіоапаратури й електротехнічних виробів. Побутовий лом містить переважно сплави міді, алюмінію, магнію, нікелю, олова, свинцю та цинку.

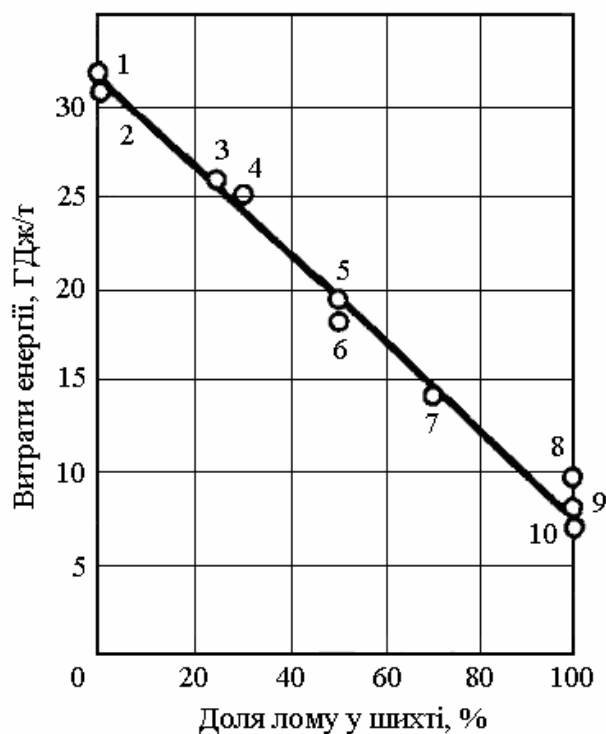
Віднесення відходів до якоїсь класифікаційної групи вимагає *випробування сировини*, яка включає комплекс операцій з відбору й підготовки проби для визначення засміченості, металургійного ви-

ходу й хімічного складу. Під *засміченістю* розуміють наявність механічних домішок (включаючи вологу й мастило) в ломі і відходах, під *металургійним виходом* – вихід кольорового металу або сплаву у відсотках при плавці шихтових матеріалів. Лом може мати *приобрєнення*, тобто деталі із сталі, чавуну, неметалічного матеріалу, а також кольорового металу і сплаву, що відрізняється за хімічним складом від лому, з яким вони сполучені. Ефективність використання вторинної сировини тісно пов'язана з її підготовкою й переробкою, тим більш, що понад 60 % заготовлених лому й відходів кольорових металів здається як низькоякісна сировина. Для отримання якісних металів і сплавів вона повинна бути піддана *первинній обробці*, під якою розуміють операції піротехнічного й радіаційного контролю, а також сукупність процесів сортування, обробки й надання лому й відходам до відповідної маси й розмірів.

Використання металевих і металовмісних вторинних ресурсів пов'язане з кількома умовами. Обсяг їх утворення повинні бути доволі великими, а для їх заготівлі, переробки й реалізації необхідні відповідні економічні, організаційні та науково-технічні можливості. Ступінь залучення до обороту вторинної сировини залежить від багатьох чинників. До основних чинників відносяться погіршення умов заготівлі первинної сировини (обмежені ресурси), що розглядається в довгостроковому плані, при одночасному зростанні потреби в них. Значне збільшення витрат на геологічну розвідку й освоєння природних запасів. Вищі транспортні витрати, витрати на охорону навколишнього середовища, зростання ціни на сировину й економічні переваги при використанні вторинної сировини. Останній чинник є особливо стимулюючим для все більшого використання вторинної сировини. Це пояснюється певними причинами:

- частково покривається потреба в сировині на перспективу;
- зменшуються загальні витрати на виготовлення продукції, оскільки відпадає необхідність у одній або декількох технологічних стадіях виробництва;
- замінюється сировина, що імпортується;
- знижується питоме споживання енергії на виробництво продукції;

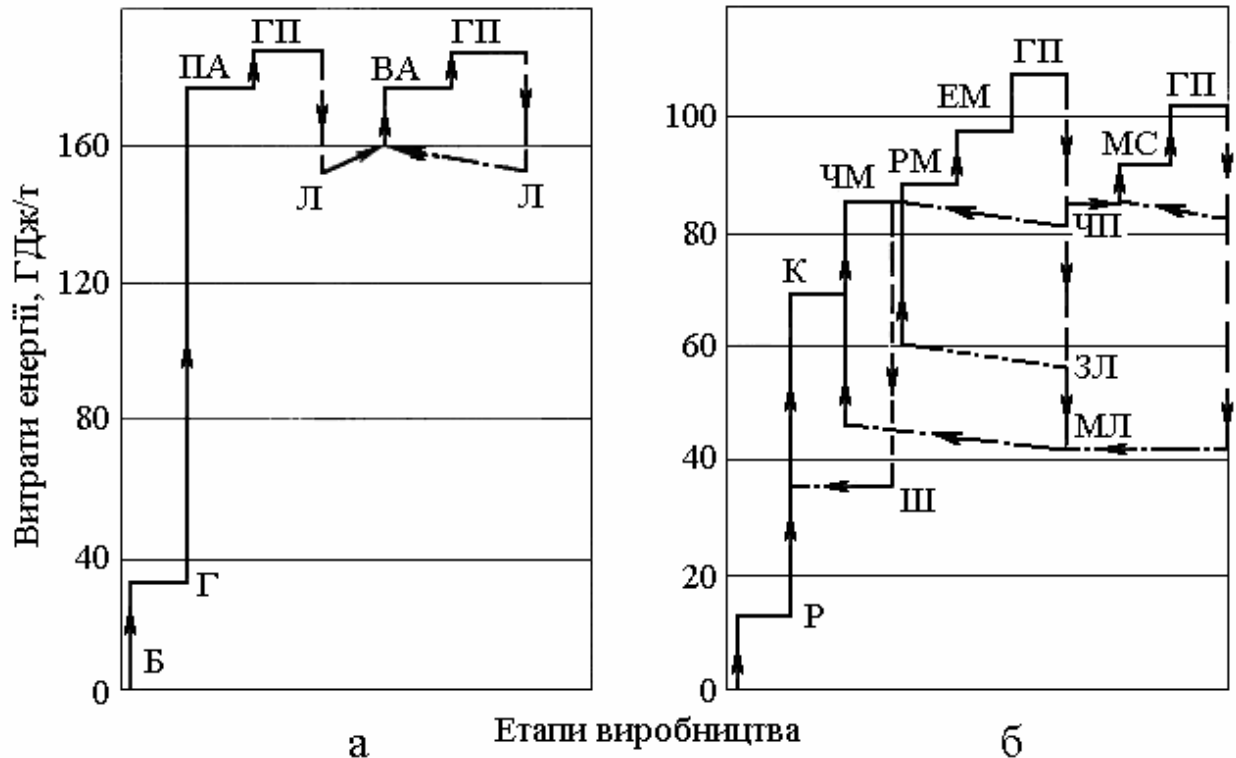
- замкнутий колообіг металу обмежує дію несприятливих чинників на стан навколишнього середовища. З металевої та металовмісної вторинної сировини переважним є перше, оскільки вміст металу в ній набагато більший, ніж у відповідній рудній сировині, і, крім того, незначна частка неметалевих і металевих забруднень. Тому, порівняно з рудною сировиною, використання лому в металургійному виробництві забезпечує часто значне зменшення тривалості технологічного процесу й витрат електроенергії, тобто є економічно вигіднішим. Собівартість і питомі капітальні вкладення при виробництві кольорових металів з лому в декілька разів менше, ніж при використанні первинної сировини. Значно нижче при цьому й витрата електроенергії, що пояснюється наявністю в ломі акумульованої енергії. В результаті цього, з підвищенням частки лому в шихті сталеплавильного виробництва відбувається зниження питомої витрати енергії (рис. 2.2).



1 – ЛД-конвертер (руда); 2 – електропіч (металошихта складається повністю з лому); 3 – ЛД-конвертер (руда й лом); 4,8 – ЛД-конвертер (лом); 5 – електропіч (50 % складає лом); 6,7,10 – мартенівська піч на кисневому дутті; 9 – електропіч (металошихта складається повністю з лому).

Рисунок 2.2 – Питома витрата енергії на виробництво сталі різними способами

Значна економія енергії досягається особливо при використанні алюмінієвого лому (рис. 2.3а). При переплавці мідного лому економиться енергії менше, оскільки він часто забруднений, тобто має відносно низький енергетичний рівень (рис. 2.3б).



Б – боксит; Г – глинозем; ПА – первинний алюміній; ГП – готовий продукт; Л – лом; ВА – вторинний алюміній; Р – руда; Ш – зола, шлак; Д – концентрат; ЧМ – чорнова мідь; РМ – рафінована мідь; ЕМ – електролітична мідь; ЧЛ – чистий лом; ЗЛ – забруднений лом; МЛ – лом мідних сплавів; МС – мідний сплав.

Рисунок 2.3 – Питома витрата енергії та енергетичний рівень окремих стадій виробництва алюмінію (а) і міді (б)

Первинний стан лому, що утворюється, такий, що в більшості випадків його не можна відразу ж подавати на переплавку, тобто його фізичні властивості та склад не відповідають вимогам металургійної промисловості. З цієї причини лом повинен заздалегідь готуватися до переплавки, що можна вважати першою стадією його переробки. Для вирішення цього завдання застосовуються різні технологічні процеси і устаткування. При цьому часто можливо використовувати досвід підготовки мінеральної сировини, що й спостерігається на практиці.

2.3 Ресурси відходів виробництва та споживання (лом)

Ресурси відходів кольорових металів і сплавів – це частина фонду кольорових металів і сплавів, що перейшла в категорію відходів до моменту, на який визначається фонд. При цьому під відходами кольорових металів і сплавів маються на увазі залишки кольорових металів і сплавів, що утворюються в процесі виробництва (відходи виробництва), споживання й експлуатації продукції (відходи споживання або лом), що втратили первинні споживчі властивості.

Відходи виробництва – залишки сировини, матеріалів, напівфабрикатів, що утворилися при виробництві продукції та початкові споживчі властивості, що втрапилися повністю або частково.

Відходи споживання (лом) – вироби й матеріали, що втратили споживчі властивості через фізичний або моральний знос.

Розрізняють **оборотні відходи** – частина відходів кольорових металів і сплавів, призначена для використання, в місцях її утворення й **товарні відходи** – частина відходів, призначена для реалізації на внутрішньому ринку та для експорту. Основними методами розрахунку ресурсів лому й відходів, тобто вторинної сировини кольорових металів, є нормативний, розрахунково-аналітичний і розрахунково-статистичний.

При цьому під вторинною сировиною кольорових металів і сплавів мають на увазі лише ту частину відходів кольорових металів і сплавів, повторне використання яких технічно можливе й економічно доцільне.

Ресурси відходів кольорових металів і сплавів залежать від об'ємів споживання кольорових металів і повноти їх використання при виробництві різних виробів. Чим більший коефіцієнт використання металів (КВМ), тим менший вихід відходів.

Іноді використовують поняття питомого виходу відходів, під яким розуміють кількість лому й відходів, що утворюються при споживанні одиниці кольорових металів.

Величина КВМ визначається відношенням кількості металу в готовому виробі (M_i) до кількості металу, витраченого на його виготовлення (M):

$$КВМ = M_i/M.$$

Відношення кількості металу у відходах ($M_{\text{відх}}$) до кількості металу, витраченого на створення виробу, називається коефіцієнтом виходу відходів (КВВ) і розраховується таким чином: $КВВ = M_{\text{відх}}/M$.

Вихід відходів металу ($M_{\text{відх}}$) залежить від виходу металу в готову продукцію (M_i) і безповоротних його втрат (B_B):

$$M_{\text{відх}} = M - (M_i + B_B).$$

Вихід відходів у приладобудуванні складає 60 %; у автомобільній промисловості при обробці прокату – 16 %; у радіопромисловості – 44 %.

Існують значні резерви зниження виходу відходів і поліпшення використання кольорових металів. Досвід використання кольорових металів західними країнами показує, що КВВ нижчий, ніж в Україні %: у США – на 55, в Італії – на 45, у Франції – на 42, у ФРН – на 33, в Англії – на 15. Створення мало- і безвідходних технологій у різних галузях промисловості, посилення роботи з економії та оптимального використання кольорових металів дозволять зменшити величину КВВ люмінієвих сплавів на 4 %; мідних – на 8,5 %; цинку – на 9 %; свинцю – на 17. Тому темпи зростання об'ємів утворення товарних ресурсів відходів кольорових металів знизяться.

Машини, агрегати, конструкції містять вузли й елементи з кольорових металів. Заміна морально та фізично застарілих виробів призводить до переходу цих металів у відходи споживання, при цьому метал втрачається через корозію або фізичний знос, а також через неповний збір відходів.

Ресурси відходів споживання розраховують визначенням щорічних металоінвестицій кольорових металів у народне господарство й термінів служби їх у виробках. Термін служби кольорових металів у різних виробках коливається від 2 до 30 років (табл. 2.1 і 2.2).

Таблиця 2.1 – Значення КВВ у виробках з алюмінію в різних галузях

| Вироби з алюмінію в галузях | Строк дії, років | КВВ, % | Вироби з алюмінію в галузях | Строк дії, років | КВВ, % |
|-----------------------------|------------------|--------|------------------------------|------------------|--------|
| Транспорт | 10 | 75 | Обладнання | 10 | 60 |
| Машинобудування | 10 | 60 | Тара, упаковка | 2 | 50 |
| Електротехніка | 15 | 80 | Товари побутового споживання | 15 | 30 |
| Будівництво | 30 | 40 | | | |

КВВ – коефіцієнт використання виробів

Таблиця 2.2 – Значення КВВ у виробках з міді в різних галузях

| Вироби з міді в галузях | Строк дії, років | | | | КВВ, % | | | |
|-----------------------------|------------------|--------|-------|-------------|-----------------|--------|-------|-------------|
| | листовий прокат | прутки | труби | інші вироби | листовий прокат | прутки | труби | інші вироби |
| Житлове будівництво | 29 | 19 | 24 | 29 | 28 | 20 | 36 | 28 |
| Транспортне машинобудування | 9 | 9 | 9 | 9 | 26 | 20 | 44 | 36 |
| Споживчі товари | 4 | 4 | 9 | 7 | 20 | 12 | 18 | 20 |
| Загальне машинобудування | 18 | 18 | 18 | 18 | 40 | 40 | 40 | 35 |
| Електротехніка | 24 | 24 | 24 | 19 | 24 | 24 | 24 | 42 |

Ресурси кольорових металів у відходах споживання ($P_{сп}$) можна приблизно підрахувати з виразу

$$P_{сп} = (П - П_{сп} - O_{відх} - B_v) \cdot K_{пов},$$

де $П$ – загальне споживання кольорового металу за відповідний рік, тис. т; $П_{сп}$ – об'єм споживання кольорового металу для виробництва продукції, яка не має відходів споживання (фарба, ліки, хімічні реактиви тощо), тис. т; $O_{відх}$ – об'єм утворення товарних відходів при виробництві і обробці металопродукції, тис. т; $K_{пов}$ – коефіцієнт повернення кольорових металів у відходах споживання, частка одиниці.

Щорічно в Україні безповоротно втрачається ~15,0 тис. т алюмінію й 10,0 тис. т міді, основні джерела втрат яких показані в табл.2.3.

Таблиця 2.3 – Основні джерела втрат Al і Cu %

| Джерела втрат | Al | Cu |
|---|----|----|
| Відходи споживання при закритті підприємств | 15 | 40 |
| Відходи чорних металів | 20 | 20 |
| Відходи споживання побутові | 30 | 10 |
| Шлаки ливарні з малим змістом металу | 15 | 5 |
| Шлаки вторинної кольорової металургії | 10 | 10 |
| Відходи електро- і радіотехніки | 10 | 15 |

Вторинна цинковмісна сировина включає відходи виробництва й споживання (амортизаційний лом). Структура вторинних сировинних ресурсів для цинку у зв'язку з особливостями його використання в народному господарстві характеризується таким співвідношенням: частка відходів виробництва складає 78 %, а амортизаційного лому – 22 %. Основна кількість вторинної цинковмісної сировини утворюється на підприємствах чорної металургії – 28,2 %; кольоровій металургії – 14,7 %; автомобільною промисловістю – 7,7 % та електротехнічною промисловістю – 3,7 %.

Структура товарних відходів цинку та його сплавів за джерелами утворення наступна, %:

У виробництві:

оцинкованій жерсті.....53;
 прокату.....11;
 литва.....11;
 хімічній продукції..... 11;
 Разом 86.

При механічній обробці:

Прокату.....6
 литва.....8
 Разом.....14
 Всього.....100

Кількість відходів, що утворюються, залежить від об'єму споживання цинку й виходу відходів. Вихід відходів у різних виробництвах, що використовують цинк і його сплави, складає %:

| | |
|------------------------------------|----|
| Автомобілебудування..... | 12 |
| Сільгоспмашинобудування..... | 18 |
| Чорна металургія (цинкування)..... | 5 |
| Друкарські сплави..... | 3 |
| Гальванічні джерела струму..... | 20 |
| Хімічна продукція..... | 18 |

Високий вихід відходів при цинкуванні сталі пояснюється переважним застосуванням способу гарячого покриття. При електролітичному цинкуванні вихід відходів у декілька разів нижче. Вихід відходів при виробництві деталей автомобілів, тракторів і сільськогосподарських машин може бути знижений у результаті широкого впровадження прогресивних методів литва.

Кількість лому, що утворюється, тим більша, чим більший фонд кольорових металів. На цей показник робить також вплив термін служби виробів і деталей. Так, термін служби цинкового прокату в машинобудуванні оцінюється в 12 років, після чого він переходить у амортизаційний лом. Структура амортизаційного лому цинку та його сплавів за джерелами утворення наступна, %: друкарські сплави – 25; моторний лом (карбюратори) – 55; інший – 20.

3 ТЕХНОЛОГІЯ ТА УСТАТКУВАННЯ ПЕРВИННОЇ ОБРОБКИ

3.1 Сортування лому й відходів

Сортування відходів виробництва та споживання кольорових металів – це розділення змішаної сировини на метали, сплави, за розмірами та величиною засміченості. Використовують наступні види сортування. Видове візуальне сортування, при якому сортувальник, використовуючи свій досвід, розділяє механічну суміш на метали або сплави. Різновидом видового сортування є приладове сортування, при якому сортувальник використовує переносні (мобільні) прилади. При операції сортування використовуються технологічні лінії – сепаратори. Сепарація проводиться за фізичними властивостями – магнітними, електричними, гравітаційними. Новим видом сортування є інформаційна сепарація, при якій автоматично в потоці визначається хімічний склад шматка лому й він спрямовується у відповідний короб.

Видове сортування відходів виконується за зовнішніми ознаками – кольором, характером зламу, магнітними властивостями, за клеймом, нанесеним на деталі, краплинним методом і за досвідом попередніх сортувань. Видове сортування може проводитися з використанням приладів за принципом «прилад до відходів» або «відходи до приладу».

Згідно з ДСТУ 3211-95 (ГОСТ 1639-93), лом і відходи, що заготовлюються й постачаються на переробку, в обов'язковому порядку повинні бути перевірені на *вибухобезпечність* (піротехнічний контроль), *радіаційне забруднення та хімічну безпеку*.

***ВИБІРКОВИЙ КОНТРОЛЬ ЛОМУ НА ВИБУХОБЕЗПЕЧНІСТЬ, РАДІАЦІЙНЕ ЗАБРУДНЕННЯ ТА ХІМІЧНУ БЕЗПЕКУ АБО ПОСИЛАННЯ НА СУПРОВІДНІ ДОКУМЕНТИ (ПЕРЕВІРКА ПРОВЕДЕНА ПОСТАЧАЛЬНИКОМ) НЕ ДОПУСКАЄТЬСЯ.
ЛОМ, ЯКИЙ НЕ ПРОЙШОВ НА ПЕРЕРОБНОМУ ПІДПРИЄМСТВІ
ПЕРЕВІРКУ НА ВИБУХОБЕЗПЕЧНІСТЬ, ВВАЖАЄТЬСЯ ВИБУХО-
НЕБЕЗПЕЧНИМ.***

Якщо в процесі приймання відходів відбулося випадкове змішування вже перевірених і неперевірених відходів, то весь об'єм підлягає повторній перевірці на вибухобезпечність.

3.1.1 Піротехнічний контроль

Вивантаження і перевірка металобрухту, що надходить на ділянку, а також видалення з нього вибухонебезпечних предметів (ВНП) (окрім незнешкоджуваних боєприпасів) проводиться під керівництвом контролера лому й відходів – піротехніка, що пройшов спеціальне навчання, атестацію та який має спеціальне посвідчення, на право підпису документів (приймально-здавального акту). При цьому розрізняють два види ВНП.

Перший вид ВНП – небезпечні в зберіганні, переміщенні й використанні незнешкодзовані боєприпаси або предмети, які їх нагадують. При виявленні таких предметів роботи на цій ділянці припиняються й викликається фахівець МЧС – ВИБУХОТЕХНІК. Порядок робіт і оформлення нормативних документів визначає ГОСТ 2787-75 і ДСТУ 3211-95 (ГОСТ 1639-93).

Другий вид ВНП – герметичні ємності, посудини, балони, гідроциліндри, радіатори, змійовики, затиснені труби, які містять воду, лід, мастила, паливо, органічні рідини, гази. Переробка такого лому полягає в тому, щоб розкрити такий лом і забезпечити видалення газів, рідин, льоду, тобто розгерметизувати його. Безпосередньо перед завантаженням у мульди й короби або перед завантаженням шихти в плавильні агрегати металобрухт перевіряється на вибухонебезпечність.

Піротехнічна служба виконує наступні функції.

1. Керівництво й нагляд за проведенням робіт з контролю відходів.
2. Відбір і транспортування вибухонебезпечних предметів на склад тимчасового зберігання.
3. Нагляд за організацією робіт при обробці лому військово-технічних засобів і контроль відвантаження знешкоджуваних відходів.
4. Нагляд за транспортуванням, знешкодженням або знищенням

вибухонебезпечних предметів.

5. Нагляд за правильним зберіганням і веденням обліку вибухонебезпечних відходів у сховищі й своєчасною видачею та реєстрацією нарядів-допусків на обробку відходів вогняним способом;
6. Безпосередній інструктаж з техніки безпеки контролерів і робочих, постійно зайнятих або тимчасово повернутих до роботи з відходами.
7. Суворе дотримання всіх положень, правил і інструкцій.

Зберігання вибухонебезпечних предметів проводиться в спеціально обладнаних для цього сховищах або в закритих металевих ящиках на спеціальних відкритих майданчиках. Зберігання замкнутих посудин, резервуарів і інших порожнистих предметів допускається проводити в закритих приміщеннях. Приміщення для зберігання вибухонебезпечних предметів повинні відповідати вимогам "Єдиних правил безпеки при вибухових роботах". Відстань від сховища будівель, споруд і шляхів сполучення повинна бути не менше 30 м. Сховища та спеціальні майданчики для зберігання вибухонебезпечних предметів захищаються колючим дротом або суцільною огорожею заввишки не менш 2 м і охороняються, при знаходженні в них вибухонебезпечних предметів військового походження .

3.1.2 Радіаційний контроль

Останнім часом помітно зросло надходження радіоактивного лому й відходів – наслідок утилізації ядерно-енергетичних установок, які виробили свій ресурс. Тому загроза радіоактивного забруднення матеріалів існує постійно й забезпечити виробництво можливо, в першу чергу, за допомогою радіаційного контролю.

У ломі зустрічаються такі види радіаційного забруднення: *об'ємне, поверхнєве, локальне.*

Об'ємне забруднення є результатом активізації металоконструкцій потоком нейтронів у ядерно-енергетичних установках або розчиненням радіонуклідів у процесі плавлення металу (лому).

Поверхнєве забруднення – це найбільш поширена форма забруднення лому. Причиною його є осадження радіонуклідів на по-

верхні металоконструкцій, наприклад: трубопроводи, відстійники, нагрівачі та інші елементи, які використовуються в атомних, добувних і таких, що переробляють мінеральну сировину підприємствах.

Локальні джерела використовують у промисловості, медицині, у військових виробках. Їх активність варіюється в дуже широкому діапазоні й досягає більш 1000 Ки. Згідно з ДСТУ 3211-95 (ГОСТ 1639-93) на спеціалізованих підприємствах по переробки лому й відходів в обов'язковому порядку повинні проводити вхідний радіаційний контроль (норми радіаційної безпеки України, НРБУ-97, ОСПУ і ДСЕПІН 6.6.1-079/211.3.9.001-02). Радіаційний контроль виконують за допомогою спеціальних приладів, табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Характеристики переносних приладів контролю

| Тип приборів | Вид вимірювання | | | |
|------------------------|---|---|---|--|
| | Потужність дози, мкЗв/год ^{*)} | Щільність потоку α-частинок, част/(см ² ·хв) | Щільність потоку β-частинок, част/(см ² ·хв) | Питома активність, Бк/г ^{**)} |
| ДРБП-01А | 0,1...100 | 30...6000 | 6,0...6·10 ³ | – |
| ДРБП-03 | 0,1...3·10 ⁶ | 6,0...6·10 ⁴ | 6,0...6·10 ⁴ | 0,3...1100 (¹³⁷ Cs) |
| МКС-04Н | 0,1...1000 | – | 1...10 ³ | – |
| МКС-05Н | 0,1...1000 | – | 1...10 ⁴ | 0,1...1000 (β-нукліди) |
| МКС-06Н | 0,1...10 ³ | 1...10 ⁴ | 1...10 ⁴ | 0,1...1000 (β-нукліди) |
| МКС – 07П | 0,1...10 ³ | 1...10 ⁴ | 1...10 ⁴ | 0,05...1000 (β-нукліди) |
| МКС – 1117 (EL – 1117) | 0,05...10 ³ | 1...3·10 ⁴ | 1...10 ⁶ | – |
| ДКС – 96 | 0,1·10 ⁵ | 1...10 ³ | 1...2·10 ³ | – |
| РЗС – 10Н | 0,05...5·10 ³ | 0,2...2·10 ³ | 2...2·10 ⁴ | – |
| ИРД – 02 | 0,1...20 | 10 ³ ...10 ⁶ | 3...2·10 ³ | – |

^{*)} мікроЗиверт за годину;

^{**)} Бекерель на грам

При проведенні контролю на наявність радіаційного забруднення партію відходів контролюють за наступними параметрами:

- МЕД - потужність експозиційної дози γ-випромінювання;
- ПП - щільність потоку β-частинок;

- нефіксоване випромінювання, яке визначають методом вологого мазка.

Відходи вважаються радіаційно забрудненими, якщо: МЕД γ -випромінювання складає більш 30 мкР/год (0,26 мкГр/год); ПП β -частинок більше 30 част/(хв·см²); нефіксоване випромінювання – відсутнє.

Вилучення, облік і тимчасове зберігання радіаційно забруднених фрагментів лому виконують згідно з розділом 6 ДСЕПІН 6.6.1-079/211.3.9.001-02.

Радіонукліди, що потрапляють на плавку з металобрухтом, хімічно взаємодіють з розплавом або флюсом таким же чином, як і нерадіоактивні елементи.

Найбільш небезпечним є ізотоп кобальт-60. Так, якщо джерело кобальту-60 активністю 0,25 Ки розплавлене в 50 т печі, то випромінювання виявляється в готовій продукції вже переносним дозиметром.

Нижче приведені основні одиниці активності й дози поглинання:

Бекерель (Бк) – одиниця активності в системі СІ. Один Бекерель дорівнює одному ядерному перетворенню в секунду або 0,27 нКи;

Грей (Гр) – одиниця поглинання дози іонізуючого випромінювання в системі СІ. Позасистемна одиниця – рад. $1 \text{ Гр} = 100 \text{ рад} = 1 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$;

Зіверт (Зв) – одиниця еквівалентної ефективної дози в системі СІ. Позасистемна одиниця – бер. $1 \text{ Зв} = 1 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1} = 100 \text{ бер}$;

Електрон-Вольт (еВ) – позасистемна одиниця енергії іонізуючого випромінювання. $1 \text{ еВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$.

3.1.3 Видове сортування

Сортування слід починати з моменту вивантаження лому. Основну частину нероздроблених кускових відходів піддають ручному сортуванню на сортувальних конвеєрах і столах. Лом, розсортований при вивантаженні по видових ознаках, складають окремо і піддають подальшій обробці залежно від його індивідуальних осо-

блывостей. Змішаний лом необхідно розсортовувати по основних групах сплавів.

Зовнішні ознаки. Відмінними ознаками при цьому виді сортування є: колір, щільність, твердість, характер зламу, магнітні властивості, форма виробів і ін. Оскільки поверхня металу часто має захисні покриття (фарба, анодування, лакування і ін.), то колір металу слід визначати по зрізу або зламу металу. У табл. 3.2 приведені відмітні ознаки металів і їх сплавів.

Таблиця 3.2 – Відмінні ознаки металів та їх сплавів

| Найменування лому | Колір поверхні | Характерні відмітні ознаки |
|-------------------------------------|------------------------|--|
| <i>Алюміній і алюмінієві сплави</i> | | |
| Алюміній чистий | Сріблясто-білий | М'який, легко шкрябається, стружка в'юноподібна |
| Сплави алюмініво-мідні (дюралюміні) | Світло-сірий | Пружний, стружка в'юноподібна, голкова |
| Сплави алюмінієво-кремнієві | Сірий | М'який, від удару молотком прогинається, стружка сипка |
| Сплави алюміній-цинк | Темно-сірий з блакиттю | Важкий, крихкий, стружка сипка |

Лом ливарних сплавів сортують за ливарними ознаками: ливарні приливи, ребра жорсткості, сліди ліній роз'єму форм, складність конфігурації виробів.

Маркування. Марку сплаву визначають за маркуванням, виконаним у вигляді відлитої цифри або нанесеною фарбою на деталях і заготовках згідно з ГОСТ 2171-90.

Крапельний метод. Спосіб заснований на реакції між елементами сплаву і реактивами, що наносяться у вигляді крапель на поверхню лому. При цьому утворюється пляма або осад з певним забарвленням, який вказує на наявність у сплаві того або іншого компонента. Так, для розпізнавання вмісту в ломі цинку та магнію використовують такий реактив: 5 г сірчаноокислого кадмію, 10 г хлористого натрію, 20 мл концентрованого розчину соляної кислоти на 100 мл води. При нанесенні цього реактиву на деталь, що містить магнієві сплави, утворюється чорна пляма, а на деталях з цинкового сплаву – сіра. Для розпізнавання бронзи олов'яних і безолов'яних

застосовують азотну кислоту (виділяється чорний осад).

Для відділення алюмінієвих сплавів від магнієвих і цинкових сплавів використовують реактив: $CdSO_4 + NaCl + HCl$. На алюмінієвих сплавах, після нанесення краплі вказаного розчину, фарбування поверхні не відбувається, а на магнієвих і цинкових сплавах з'являється чорне забарвлення.

Для відділення сплавів цинку від сплавів кадмію застосовують реактив: $Na_2S + HCl$ (10 % розчин). На поверхні сплавів кадмію утворюється жовте фарбування.

Магнітні властивості. Всі кольорові метали, за винятком нікелю та його сплавів, магнітом не притягуються. Не притягуються магнітом, також неіржавіючі сталі. Їх легко визначити за високою твердістю. Комплексне сортування за видовими ознаками з використанням магнітних властивостей лому й крапельного випробування дає можливість розділити змішаний лом на окремі групи сплавів. Основна порука якісного, надійного сортування відходів – висока кваліфікація та досвід сортувальника, а також максимальне застосування різних приладів і спеціальних інструментів і пристосувань.

У табл. 3.3 наведені відомості про прилади, які можуть бути використані при сортуванні лому.

Таблиця 3.3 – Прилади на основі вимірювання електропровідності вихорструмовим методом

| Назва приладу | Визначувані елементи | Точність вимірювання | Мобільність приладу, маса, кг | Специфіка приладу | Виробник |
|---------------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|---|-----------------|
| ВЭ-96Н “Експерт” | Відповідність марки сплаву | $\pm 1\% \Sigma$ (МСм/м) | Переносний, 0,3 | Не розрізняє матеріали з однаковою електропровідністю | ООО “Фірма АКА” |
| “Вихор-АМ” | Відповідність марки сплаву | $\pm 1\% \Sigma$ (МСм/м) | Переносний, 0,3 | Не розрізняє матеріали з однаковою електропровідністю | ООО “Діаконт” |
| МПВ-2М | Відповідність марки сплаву | $\pm 1\% \Sigma$ (МСм/м) | Переносний, 1,0 | Не розрізняє матеріали з однаковою електропровідністю | НПЦ “Кропус” |

Кожен тип приладів значною мірою специфічний і розроблений переважно для вирішення конкретних завдань, але може бути використаний і для вирішення деяких додаткових завдань.

В даний час використовуються прилади трьох основних класів.

Вихорструмові прилади. Принцип дії заснований на вимірюванні питомої електропровідності аналізованого матеріалу, величина якої потім порівнюється з табличними значеннями для різних сплавів (таблиця додається до приладу або складається за довідниками самим користувачем).

Оптико-емісійні аналізатори. Принцип дії заснований на аналізі спектру матеріалу, який випаровується в електричному (дуговому або іскристому) розряді. Це найбільш численний клас спектральних приладів. Прилади цього класу діляться на стилоскопи (візуальна реєстрація), спектрографи (фотографічна реєстрація) та спектрометри (фотоелектрична реєстрація).

Спектрометри можуть виготовлятися як з використанням фотоелектронних помножувачів (ФЕП), так і з фотодіодними матрицями (ПЗЗ або ССД - матриця). Прилади з ФЕП точніші, але мають обмеження за числом визначуваних елементів, залежно від кількості каналів, закладених в конструкції, що безпосередньо пов'язані з вартістю приладу. Прилади з ПЗЗ-матрицею фіксують весь спектр випромінювання, але число визначуваних елементів залежить від робочої величини спектрального діапазону прилада й можливості аналітичної програми. Спектральні лінії основних кольорових металів перебувають в діапазоні 200...400 нм, лінії сірки, вуглецю й фосфору – 160...190 нм.

Рентген-флуоресцентні аналізатори (РФА). Принцип дії РФА заснований на реєстрації вторинного (характеристичного) випромінювання від атомів основи й домішок у аналізованому матеріалі, що виникає при опромінюванні проби рентгенівським або радіоактивним випромінюванням. Конструкція приладу передбачає наявність рентгенівської трубки або капсули з радіоактивним ізотопом.

Прилади РФА дозволяють визначати будь-які концентрації елементів, в тому числі й основу сплаву. Проте недостатня потужність випромінювачів в переносних варіантах приладів РФА ускладнює визначення концентрації легких елементів (*Al, Si, Mg*). У

теж час прилади даного класу доволі прості й надійні.

Відповідно до трьох основних завдань заготівельників і переробників ломів і відходів кольорових металів і сплавів (грубе сортування, тонке сортування, аналіз готової продукції) може бути рекомендований наступний підхід.

Прилади для сортування лому повинні бути достатньо мобільними, мати можливість якісного (або напівкількісного) аналізу матеріалу невідомого складу для визначення типу сплаву. Для надійного сортування лому за групами й марками сплавів необхідно застосовувати складніші прилади різних типів в залежності як від хімічного складу сплаву (легкі метали, мідна група сплавів і ін.), так і від можливості мобільного їх використання (безпосередньо на ділянці сортування та без відбору проби).

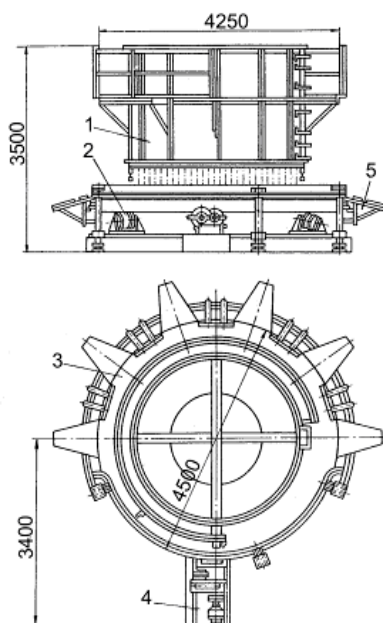
3.2 Устаткування для сортування

Для видового сортування на підприємствах з переробки лому й відходів застосовуються механізовані столи, сортувальні конвеєри, сортувальні лінії.

Механізований стіл (рис.3.1) застосовують для ручного візуального сортування лому й відходів розміром менше 250 мм.

Технічна характеристика сортувального столу

| | |
|---|-------------|
| Діаметр столу, мм..... | 4500 |
| Кількість лотків, шт..... | 6 |
| Швидкість обертання столу, м/хв | 2 |
| Потужність приводу обертання столу, кВт.... | 3 |
| Швидкість підйому бункера, м/хв..... | 1 |
| Об'єм завантажувального бункера, м ³ | 1,9 |
| Продуктивність, т/год..... | ≤ 20 |
| Габаритні розміри, м ³ | 6,5×3,5×5,7 |
| Маса, т..... | 8,1 |



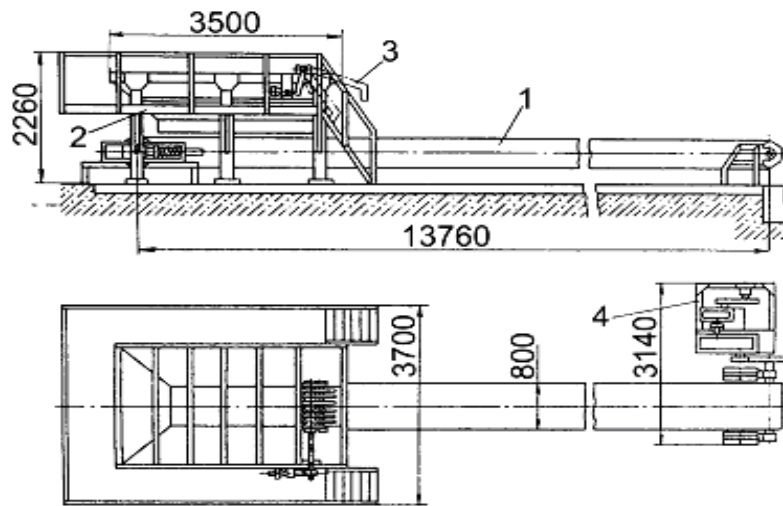
1 – бункер; 2 – опорний ролик столу; 3 – зона сортування; 4 – привід; 5 – лоток приймальний

Рисунок 3.1 – Механізований стіл для сортування лому і відходів

Початковий матеріал краном завантажують у приймальний бункер столу, звідки він рівномірно вивантажується на стіл, що обертається. По периметру столу укріплені лотки, в які сортувальники скидають, відповідні види лому. При потраплянні великогабаритного лому в зону розвантаження, бункер піднімається гвинтом, що приводиться в обертання електроприводом.

Сортувальний конвеєр (рис. 3.2) призначений для сортування крупнокускового, не засміченого дрібними матеріалами і залізними вкрапленнями лому. Технічна характеристика сортувального конвеєра:

| | |
|---|--------------|
| Ширина стрічки сортувального конвеєра, м..... | 0,8 |
| Швидкість руху стрічки конвеєра, м/мін | 1,25... 3,75 |
| Ємність бункера, м ³ | 3,0 |
| Тип живильника | ППН-6 |
| Величина шматків сировини, мм: | |
| Максимальна..... | 450 |
| Оптимальна..... | 300 |
| Встановлена потужність, кВт | 1,5 |
| Продуктивність, т/час | 10,0 |
| Продуктивність, т/час | 10,0 |
| Габаритні розміри, м ³ | 15,0×3,7×2,2 |



1 – пластинчастий конвеєр; 2 – бункер; 3 – регулюючий пристрій; 4 – привід

Рисунок 3.2 – Сортувальний конвеєр

Пластинчастий конвеєр одночасно виконує функції живильника для подачі сировини з бункера на полотно, на якому відбувається візуальне ручне сортування сировини.

Спеціальним пристроєм регулюється продуктивність конвеєра та контролюється величина шматків, що надходять на сортування. Граничне відкриття колосників регулюючого пристрою – 500 мм.

Сортувальна лінія лому й відходів дозволяє проводити обробку крупнокускового й абразивного лому кольорових металів з виділенням залізних вкраплень. Розроблено два типи сортувальних ліній.

3.2.1 Класифікація відходів за величиною

При сортуванні відходів застосовуються грохоти з циліндровими та плоскими поверхнями просіювання.

Циліндрові (барабанні) грохоти часто застосовують при переробці відходів, які автоматично очищаються від застряглих в отворах барабана фрагментів лому при обертанні, тим самим очищають просіваючу поверхню. Барабанні грохоти виготовлені у формі перфорованого циліндра або багатогранної (шести-, восьмигранної) призми, рис. 3.3.

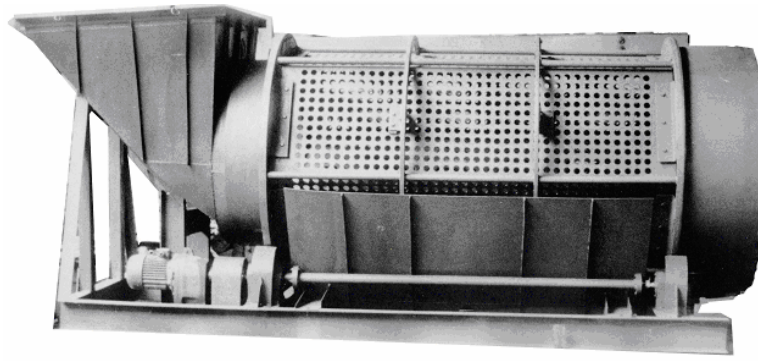


Рисунок 3.3 – Барабанный полігональний грохот

Просіваюча поверхня (перфорація) по довжині грохоту може мати отвори одного або декількох розмірів отворів у формі квадрата, круга, прямокутника, трапеції тощо. При цьому розміри отворів змінюються від менших до більших по ходу руху матеріалу. При класифікації початкової сировини на два продукти застосовують грохоти з однаковими отворами по всій довжині.

3.2.2 Фрагментація, подрібнення

Обробка лому й відходів – це звільнення основного кольорового металу або сплаву від засміченості, а також надання заданої маси й розмірів, зручних для їх подальшої переробки. Основна маса лому й відходів піддається обробці та подрібненню низькооборотними розривниками, прес-ножицями й ножицями гільйотин. Узагальненими значеннями цих процесів є поняття *фрагментації*, тобто розділення лому або відходів як цілого на частини (фрагменти).

Застосування того або іншого способу фрагментації визначається фізико-хімічними характеристиками відходів, що переробляються. Найчастіше перевага надається різанню: вогняному, ножицями, пилами, а також спеціальними розривними пристроями.

Вогняне різання. Різання відходів вогняними методами супроводжується великими втратами металу, має низьку продуктивність і відноситься до робіт підвищеної небезпеки. Воно застосовується переважно для фрагментації великогабаритних відходів (теплообмінники, грибні гвинти й тому подібне) при таких об'ємах переробки, коли застосування інших методів економічно недоцільно.

Залежно від використовуваної апаратури вогняне різання ділиться на такі види: киснево-гасове, киснево-газове, електродугове, плазмове.

Киснево-гасове різання здійснюється з використанням рідкого пального – гасу й кисню. Основні елементи апаратури для киснево-гасового різання: різак, балон з рідким паливом, балон для кисню, гнучкі шланги, редуктор і манометри.

При газовому різанні використовують спеціальні апарати, в яких як пальне використовують суміш газу (природний газ, пропан-бутан, метан та ін.) з киснем.

Одним з різновидів вогняного різання є *різання з використанням* низькотемпературної плазми. Плазма – іонізований газ, в якому концентрації позитивних і негативних зарядів рівні (квазінейтральність). Для отримання низькотемпературної плазми застосовуються високочастотні й дугові плазмотрони – плазмові генератори. У високочастотних плазмотронах (потужність до 1 МВт) плазмоутворююча речовина нагрівається в розрядній камері (зазвичай вихровими струмами). У дугових плазмотронах (потужність від 100 Вт до 10 МВт) плазмоутворююча речовина нагрівається, проходячи через стислу електричну дугу з високою концентрацією енергії.

Механічне різання відходів здійснюється на ножицях з паралельними й похилими ножами (гільйотини, алігаторні ножиці, прес-ножиці й тому подібне). Механічне різання скорочує габаритні розміри відходів для збільшення їх насипної маси. Це дозволяє підвищити навантаження на транспортні засоби, скоротити час завантаження металургійних печей і, як наслідок, скоротити час плавлення відходів. Різання відходів ножицями дозволяє зменшити ступінь скорочення при операціях дрібнення, що збільшує продуктивність устаткування дрібнення та його ефективність.

Алігаторні ножиці. Для різання відходів застосовують алігаторні ножиці з автоматичним режимом роботи.

У алігаторних ножицях матеріал для різання поміщають у простір між нерухомим і рухомим ножами, рис. 3.4.

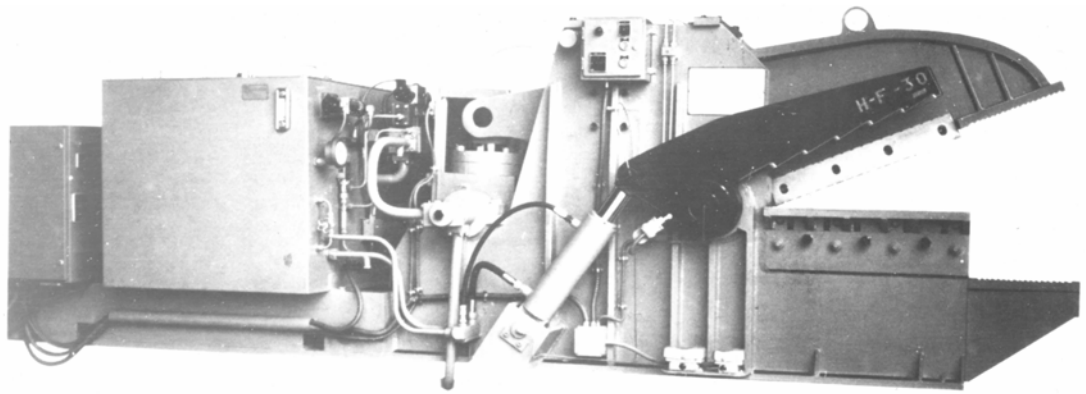


Рисунок 3.4 – Алігаторні ножиці фірми «Хеншель», Німеччина

Рухомий ніж приводиться в рух гідроциліндром або електродвигуном через редуктор і муфту, яка оберігає механізм від поломок. Крім того, в ступиці великої шестерні вмонтована муфта включення, управління якої включається педаллю. Для утримання рухомого ножа у верхньому положенні конструкцією ножиць передбачено гальмо періодичної дії.

Ножиці можуть працювати в трьох режимах:

- 1) Перервний – ніж переміщається вниз або вгору й зупиняється за допомогою кінцевих вимикачів;
- 2) Одноразовий – повний різ, тобто рух вниз-вгору ножової траверси ножиць;
- 3) Безперервний автоматичний рух вниз-вгору ножової траверси ножиць.

Навісні алігаторні ножиці. Відходи можна фрагментувати не тільки за принципом “сировина до устаткування” (стаціонарне устаткування), але й “устаткування до сировини” (пересувне устаткування). Іноді принцип “устаткування до сировини” вигідніший і єдино можливий, наприклад при фрагментації сплутаних відходів кабелю, довгомірних відходів виробництва або великогабаритних відходів споживання.

Особливістю навісних алігаторних ножиць є можливість їх установки на стрілі серійних екскаваторів або на навантажувачах з підключенням гідравлічної системи ножиць до гідросистеми основного агрегату – носія устаткування (рис. 3..5).

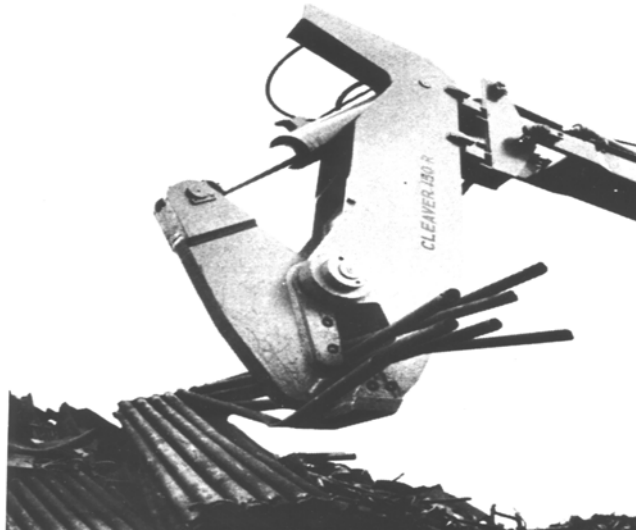


Рисунок 3.5 – Навісні алігаторні ножиці

Кінематична схема ножиць класична – два двоплечих важеля, з'єднаних шарніром. Привід одного важеля здійснюється від силового гідроциліндра, другий важіль нерухомий.

Ножиці гільйотин. Розрізняють два типи ножиць гільйотин: без попереднього пресування відходів і з пристроєм попереднього пресування – прес-ножиці.

Гідравлічні ножиці без попереднього пресування зараз інтенсивно витісняються у вітчизняній і зарубіжній практиці фрагментації відходів прес-ножицями з автоматичною подачею відходів у зону різа. Це суттєво збільшує продуктивність праці, дає стабільні гарантовані розміри фрагментованих відходів і виключає ручну працю.

Прес-ножиці широко застосовуються для фрагментації різних видів відходів: в'юноподібної стружки, кабельних виробів, висікання негабариту, ємностей, теплообмінників і тому подібне

Прес-ножиці традиційної конструкції, перед різанням лому зазвичай виконують поздовжньо-горизонтальне, бічне й, залежно від конструкції, вертикальне пресування лому. Зазвичай такі агрегати виготовляються в стаціонарному варіанті, але низка виробників пропонує їх і в мобільному виконанні.

Мобільні прес-ножиці моделі CPNM 400 (Чехія) призначені для пакетування об'ємного лому, рис. 3.6. Прес-ножиці розташовані на тривісному тягачі разом з гідравлічним грейфером. Привід преса та грейфера забезпечує дизель-генератор.



Рисунок 3.6 – Мобільні прес-ножиці CPNM 400, Чехія

Прес-ножиці із стулковими кришками – це ті ж стулкові преси, тільки з гільотиною на одному з торців. Вони виготовляються окремими фірмами виробниками в мобільному варіанті. Прес-ножиці із стулковою кришкою можуть працювати і як власне прес-ножиці, і як прес пакування. Подібні пристрої можна класифікувати як комбіновані прес-ножиці.

Принципова схема прес-ножиць з похилою камерою завантаження лому представлена на рис. 3.7.

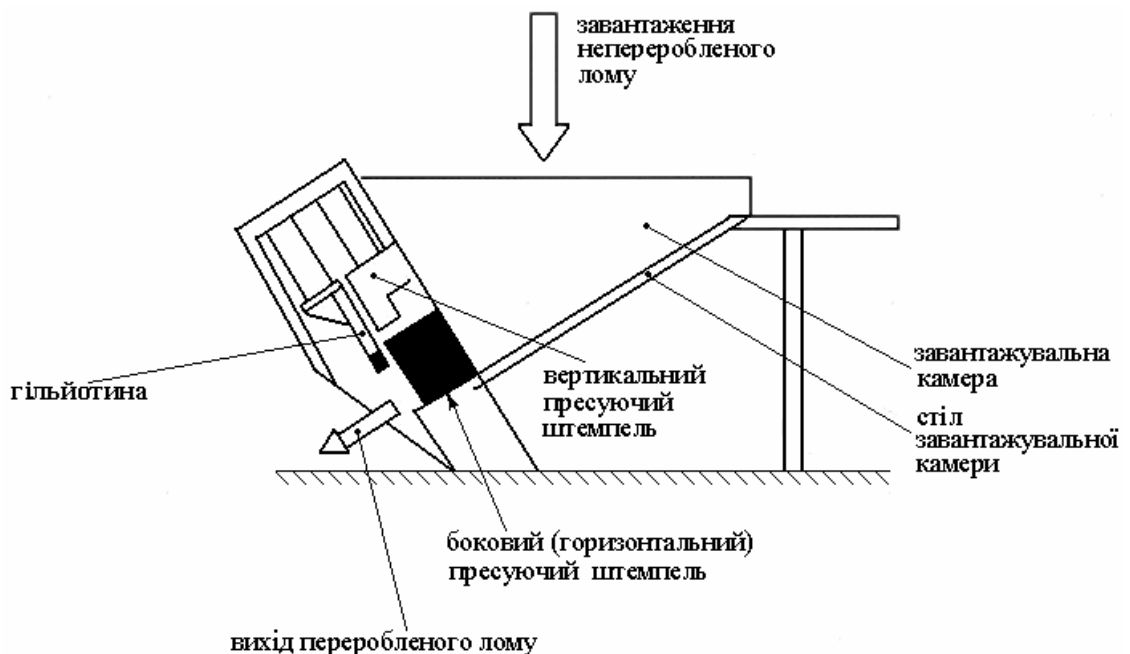


Рисунок 3.7 – Схема прес-ножиць з похилою камерою

Відмінні особливості прес-ножиць такої конструкції:

- під дією власної ваги металобрухт ковзає вниз по камері завантаження. Бічні й вертикальні пресуючі штемпелі пресують і фіксують металобрухт, що надходить, а гільйотина – ріже. Частина агрегатів подібної конструкції забезпечується вібруючим столом завантажувальної камери – для кращої подачі металобрухту вниз, до гільйотини;

- фактично відсутня прес-камера; замість неї є камера для завантаження лому, форма якої дозволяє завантажувати лом практично будь-яких подовжніх розмірів;

- завдяки подібній конструкції цикл пресування лому істотно скорочується, а сам процес різання стає відносно безперервним і визначається продуктивністю гільйотини;

- прес-ножиці подібного типу можуть виготовлятися в мобільному варіанті.

У практиці застосовується прес-ножиці фірми "Беккер" для фрагментації в'юноподібної стружки, фірми "Симп" (Франція), фірми "Ліндемманн", Німеччина, рис. 3.8.

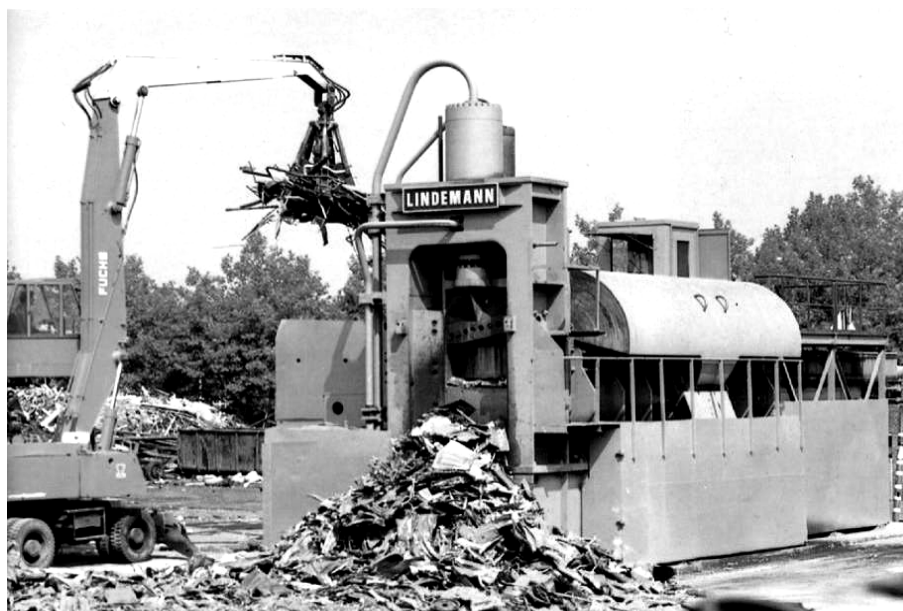


Рисунок 3.8 – Гільйотині прес-ножиці, фірми «Ліндемманн», Німеччина

Гільйотини прес-ножиці складаються із завантажувальної камери прямокутного перетину, гідроциліндрів, мастилостанції, електричних шаф і пульта управління. Усередині камери двома гідро-

циліндрами перемішується механізм поперечного пресування, що рухається в горизонтальній площині, гойдаючи, і механізм подачі пресованих відходів під ніж.

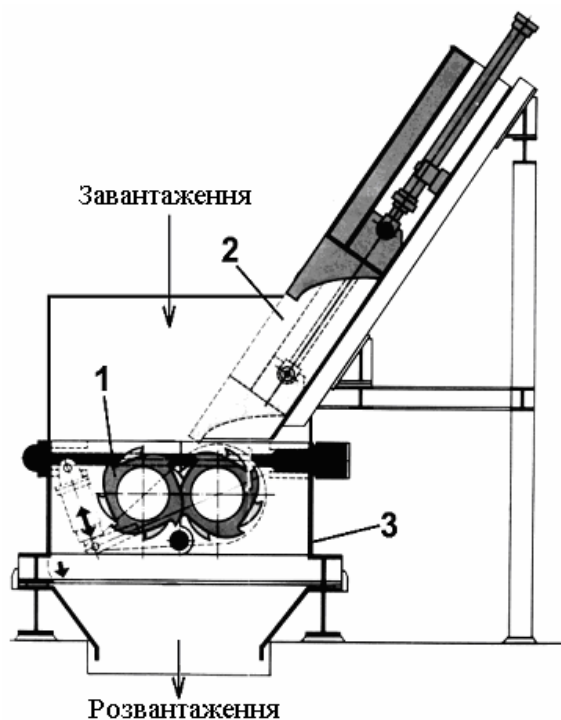
Зверху камера закривається кришкою. Над повзуном поперечного пресування ззаду встановлений нерухомий товкач лому. При русі повзуна в крайнє заднє положення відходи затримуються товкачем і потрапляють у камеру. У камері відбувається пресування відходів повзуном, що здійснює у разі необхідності погойдуючі рухи в горизонтальній площині. Після повного пресування кришка закривається, ковзаючи по похилій площині повзуна, одночасно зрізаючи виступаючі відходи й додатково деформуючи їх.

Пресовані відходи у вигляді нещільного пакету за допомогою механізму подовжньої подачі направляють у робоче вікно під ніж. Притиск забезпечує додаткове ущільнення відходів і утримує їх по всій робочій частині вікна ножиць у процесі різання. Різання пакету повторюється до приведення механізму подачі в переднє положення. Після цього всі механізми повертаються в початкове положення, і здійснюється завантаження нової порції відходів. У комплексі передбачена можливість подачі відходів під ніж у ручному й автоматичному режимі.

Роторні ножиці є різновидом фрагментаторів ножового типу. Фрагментація відходів кольорових металів здійснюється між двома (трьома) роторами, що обертаються, складаються з валів, на які встановлені диски спеціальної форми, рис 3.9.

Відомі також фрагментатори з двома роторами, що обертаються назустріч один одному, з дисковими ножами, між якими встановлений нерухомий вал з дисками. Роторними ножицями можна фрагментувати відходи кабельних виробів, стружку; негабарити - ємності, охолоджувачі, побутовий лом, автотракторні радіатори і тому подібне.

Роторні ножиці працюють з оборотами до 60 хв^{-1} . Це знижує до мінімуму шум і виділення пилу. Крім того, зменшується небезпека отримання травм від шматків матеріалу, що вилітають з агрегата. Не потрібне також будівництво дорогих фундаментів. Особливістю роботи роторних ножиць є застосування приводів, здатних працювати на "упор", наприклад, гідравлічних.



1-ножі; 2 – пресувальник; 3 – корпус

Рисунок 3.9 – Роторні ножиці фірми «Ліндемманн», Німеччина

При такому режимі процес різання припиняється, досягши попередніх заданих граничних зусиль. Робота на "упор" є необхідною умовою для захисту роторних ножиць від поломок при потраплянні в них не дроблених предметів.

Різка пилами. Для надання габаритного стану відходам кольорових металів у вигляді плит і товстостінних виробів, переробка яких неефективна на ножицях через їх малу кількість і великі габарити, застосовують різання пилами.

Залежно від виду різального інструмента розрізняють пили дискові й ножівкові. Існують дискові пили двох типів: з рухомим диском (санчаті й маятникові) та пили з стаціонарно встановленим диском .

У маятникових дискових пил привід диска розташований на рамі-маятнику, яка виконує гойдаючі рухи. У санчатих і маятникових пилах відходи нерухомо кріпляться на столі, а диск пили, який обертається, подається на відходи, що розрізають.

На пилах із стаціонарно встановленим диском при різанні відходів їх подають під диск пили, що обертається.

3.2.3 Дроблення відходів

Процеси дроблення широко застосовуються в технологічних операціях переробки лому й відходів кольорових металів.

Для дроблення відходів кольорових металів використовують такі типи дробарок:

- молоткасті, з різними типами роторів і молотків;
- ножові;
- млини;
- щічні;
- спеціальні.

Інтенсивність і ефективність багатьох технологічних процесів зростає із зменшенням об'ємів матеріалу, що переробляється. Процеси сортування вимагають обов'язкового подрібнення відходів, що дозволяє отримати механічну суміш, яку можна розсортувати відомими способами на метали, сплави, неметали, або будь-які їх комбінації за заздалегідь заданою програмою.

Принципи руйнування лому й відходів аналогічні руйнуванню рудної сировини - *роздавлювання, розколювання, злам, зріз, стирання, удар.*

Проте в механізмах для дроблення лому й відходів є доволі багато відмінностей від дробарок, вживаних для рудної сировини.

Молоткасті дробарки. Руйнування відходів у молоткастих дробарках відбувається за рахунок ударної дії на матеріал рухомих (молотки) і нерухомих (дробильний брус, колосники) робочих елементів дробарки. Молоткасті дробарки широко застосовуються на підприємствах для дроблення кускових відходів, стружки, шлаку тощо. Дробарки для дроблення великогабаритного лому працюють, як правило, спільно з фрагментаторами та мають систему примусової подачі лому в зону дроблення. Потужність приводу складає 300...1000 кВт. Величина початкової сировини досягає розмірів $600 \times 600 \times 1200 \text{ мм}^3$, отвори в колосникових решітках мають розміри більше $100 \times 100 \text{ мм}^2$. Дробарки обладнані дробильним брусом, на якому, власне, і відбувається руйнування лому від ударів молотками.

У молоткастих дробарок для дроблення стружки потужність приводу складає 100...400 кВт. Зазори колосникових решіток, зміряні в напрямку обертання ротора, зазвичай змінюються від 20 до 8 мм. Дробарки не мають дробильного бруса й працюють «під завал».

Молоткасті дробарки для дроблення шлаку мають потужність приводу менше 100 кВт. Особливістю таких дробарок – відсутність, дробильного бруса решіток. Цей тип дробарок ще називають – *відбої*.

Молоткасті дробарки для дроблення великогабаритних відходів (рис. 3.14) застосовують на підприємствах, що переробляють габаритні відходи алюмінієвих сплавів, які деформуються, і ливарних. Дробарки складаються з наступних основних вузлів і елементів:

- подаючого валкового (тракового) пристрою;
- дробильного бруса;
- ротора у формі дисків з молотками;
- колосникових решіток;
- пристрою для видалення не дроблених предметів;
- відбійних плит;
- виткової камери;
- корпуси.

Для подачі лому в зону дроблення використовують пристрої двох типів:

- валкового;
- пластинчастого (тракового).

У табл. 3.4 представлені характеристики дробильних установок провідних фірм (США, Німеччина, Росія).

У конструкціях дробарок використовують два варіанти виконання ротора. З погляду міцнісних характеристик, оптимальним для дроблення кускового лому є суцільний ротор з вільно підвішеними молотками та з обов'язковою примусовою подачею лому в зону дроблення. При цьому молотки повинні мати можливість при ударі утоплюватися в заглиблення ротора.

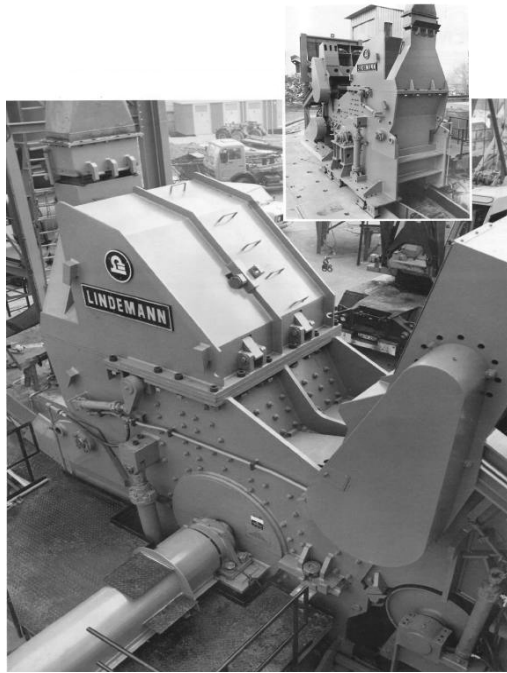
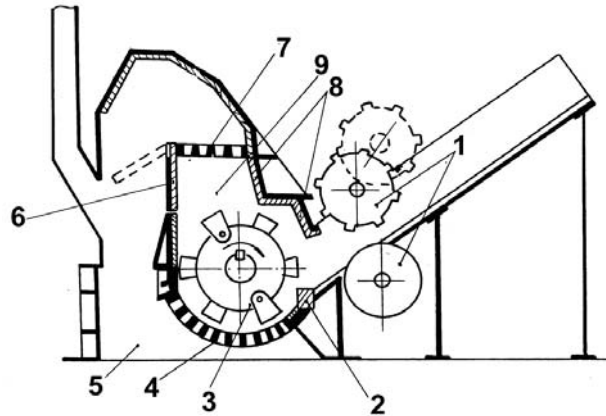


Рисунок 3.10 – Молоткаста дробарка фірма «Ліндемманн», Німеччина

Застосування ж хрестоподібного ротора в дробарках фірм «Хаммермілс» і «Беккер» показало, що при експлуатації такого типу дробарок при дробленні кускового лому спостерігається низька експлуатаційна надійність молотків і решіток, а також сильна вібрація агрегату в цілому. Це пов'язано з тим, що при хрестоподібному роторі на дробильному брусі є можливість “відкусити” й помістити в міжхрестовий простір великі фрагменти лому, які ротором захоплюються вниз, а потім відцентровою силою виштовхуються на периферію до решіток. У цій ситуації створюється режим розклинювання між ротором і решітками відкушеного фрагмента лому, при цьому значно зростають навантаження на ротор і, як наслідок, зростання амплітуди вібрації. Це пов'язано з тим, що енергія на руйнування “великого” шматка лому однакова або більша від енергії, що є не тільки в молотку, але й роторі в цілому. При цьому режимі дроблення спостерігається підвищений знос молотків і решіток.

З урахуванням аналізу роботи й конструктивних особливостей вітчизняних і зарубіжних дробильних агрегатів та 30-річного досвіду експлуатації різних дробарок на різних видах відходів у ДОННПЦМ (м. Донецьк, Україна) розроблена дробильна установка АДЗА 1750×1600 (рис. 3.11). Ротор дробарки приводиться в обертання електродвигуном потужністю 800 кВт, частота обертання

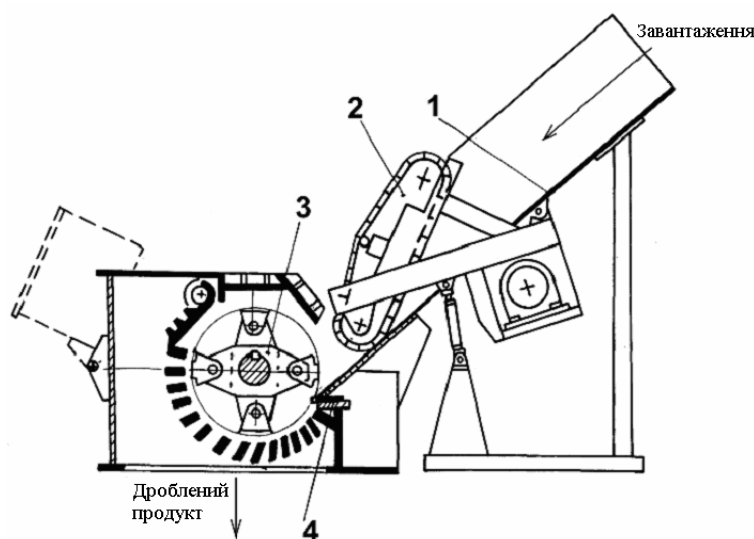
ротора 10 сек^{-1} . Продуктивність дробарки складає 6...10 т/год при дробленні відходів алюмінієвих сплавів, що деформуються і ливарних. Діаметр ротора дорівнює 1750 мм, довжина робочої частини ротора – 1630 мм.



1 – подаючі валки, 2 – дробильний брус, 3 – молоток, 4 – нижні решітки, 5 – зона розвантаження, 6 – шторки для видалення не дроблених матеріалів, 7 – верхні решітки, 8 – корпус, 9 – виткова камера

Рисунок 3.11 – Дробильна установка АДЗА-1750×1600

Молоткаста дробарка крупного дроблення фірми "Хаммермілс", США за своїм призначенням і принципом руйнування відходів аналогічна дробарці ДМАЛ 1750×1600, але має деякі конструктивні відмінності (рис. 3.12).



1- подаючий жолоб, 2- траковий притискний подаючий пристрій, 3- ротор, 4 - дробильний брус

Рисунок 3.12 – Молоткаста дробарка «Хаммермілс»

Таблиця 3.4 – Технічна характеристика молоткастих дробарок для крупного дроблення *)

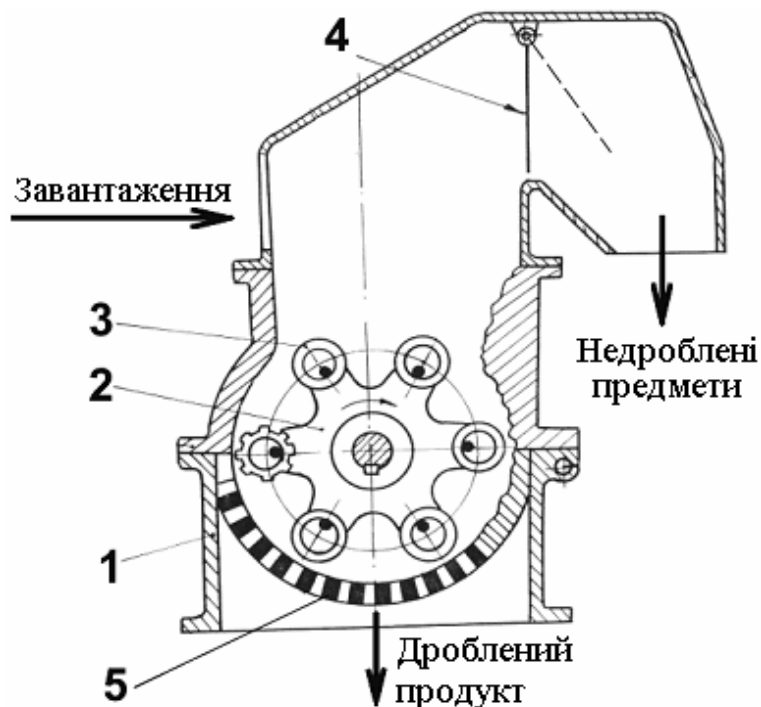
| № з/п | Найменування параметрів | Назва фірми і тип дробарки | | | | |
|-------|--|------------------------------|-------------|----------------------------|------------------------|------------------------|
| | | Фірма “Беккер”, Німеччина | | “Ліндемманн”, Німеччина | “Хаммермілс”, США | Сизрань, ТСЗ, Росія |
| | | 48×50 | 60×60 | 175×160 | 7468 | ДМАЛ |
| 1. | Розміри завантажувального вікна, мм: | | | | | |
| 1.1. | ширина | 980 | 1300 | 1590 | 1700 | 1590 |
| 1.2. | висота | 1250 | 2400 | 640 | 123 | 640 |
| 2. | Розміри ротора, мм: | | | | | |
| 2.1. | діаметр обводу молотків | 1220 | 1524 | 1750 | 1880 | 1750 |
| 2.2. | довжина | 1270 | 1344 | 1630 | 1756 | 1630 |
| 3. | Розмір щілини колосникової решітки під ротором, мм | 38×120 | 80×284 | 80×145 | 38×120 | 80×200 |
| 4. | Розмір щілини колосникової решітки над ротором, мм | - | - | 137×186 | - | 138×186 |
| 5. | Кількість молотків, шт. | 32 | 32 | 14 | 12длинных, 10 коротких | 20 |
| 6. | Маса молотка, кг | - | 68 | 68 | 111 и 64 | 30 |
| 7. | Частота обертання, сек ⁻¹ | 16,6 | 16,3 | 12,5 | 12,5 | 10,0 |
| 8. | Потужність електродвигуна, кВт | 400 | 1000 | 750 | 1119 | 800 |
| 9. | Габарити, м ³ | 2,8×3,0×4,8 | 4,8×8,6×6,4 | 6,6×7,1×5,8 | 8,2×7,7×5,0 | 6,6×7,1×5,8 |
| 10. | Маса дробарки, без електропривода, т | 30,0 | 95,0 | 105,0 | 110,0 | 105,0 |

*) Значення параметрів взяті з проспектів фірм виробників

Подаючий пристрій складається з похилого жолоба, під яким розташований пластинчастий конвеєр. За допомогою конвеєра лом подається в зону дроблення у функції навантаження на привід ротора дробарки. Ротор дробарки має вид хрестовини.

Дробильний брус у формі гребінчастої балки спирається кінцями на корпус дробарки. Ротор дробарки приводиться в рух електродвигуном потужністю 1120 кВт. Обводова швидкість молотків складає 73,4 м/сек. Продуктивність дробарки складає 10...15т/год при дробленні відходів алюмінієвих сплавів, що деформуються (менш число), і ливарних .

Молоткасті дробарки призначені для подрібнення для лому середньої величини: стружки, побутового лому, хлібних форм, радіаторів двигунів внутрішнього згорання, трубчастих конструкцій, електричних машин малої потужності, елементів радіоапаратури й тому подібне. Молоткаста дробарка СМД-135 складається із зварного корпусу і кришки, ротора з шарнірно підвішеними кільцевими молотками, колосникових решіток, приймальної камери, шторки, пастки для не дроблених предметів (рис. 3.13).



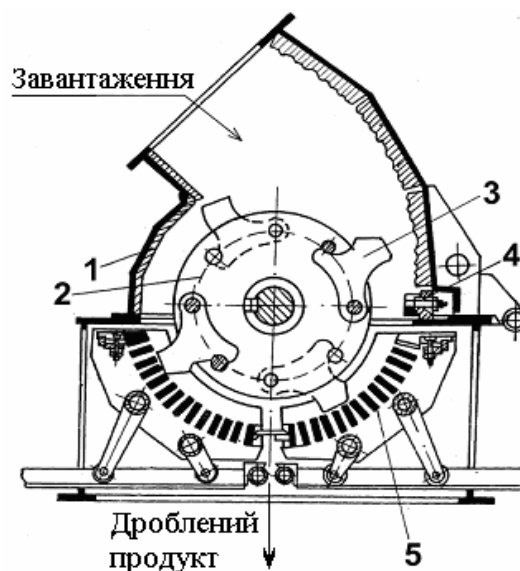
1 – корпус, 2 – ротор, 3 – молотки – фрези, 4 – заслінка для викиду не дроблених предметів, 5 – решітка

Рисунок 3.13 – Молоткаста дробарка СМД-135

Основні технічні дані дробарки СМД-135

| | |
|--|-------------|
| Діаметр ротора, мм | 1250 |
| Довжина ротора, мм | 1600 |
| Обвідна швидкість молотків, м/сек | 33 |
| Встановлена потужність, кВт | 250 |
| Продуктивність при дробленні стружки, т/год | 3 |
| Габаритні розміри без приводу, м | 3,0 3,1 5,0 |

Відходи кольорових металів завантажують через люк приймальної камери й ротором захоплюються до колосникових решіток. Руйнування відбувається ударами молотків, а також при ударі відходів об броньові плити або зрізає між елементами колосникових решіток і молотками. При потраплянні не дроблених предметів вони викидаються в приймальну камеру і, відбиваючись від її верхньої частини, відхиляють шторку й прямують у пастку для не дроблених предметів. Для дроблення в'юноподібної стружки алюмінієвих сплавів застосовується дробарка з кільцевими молотками західнонімецької фірми "Беккер". Конструктивно вона аналогічна дробарці СМД-135, але потужність двигуна складає 400 кВт. Молоткаста дробарка середнього дроблення СМД-146 конструктивно виконана таким чином (рис. 3.14) .



1 – корпус, 2- ротор, 3 – молоток, 4- дробильний брус, 5 – решітка
Рисунок 3.14 – Молоткаста дробарка СМД-146

Корпус дробарки служить опорою для всіх вузлів і є роз'ємною

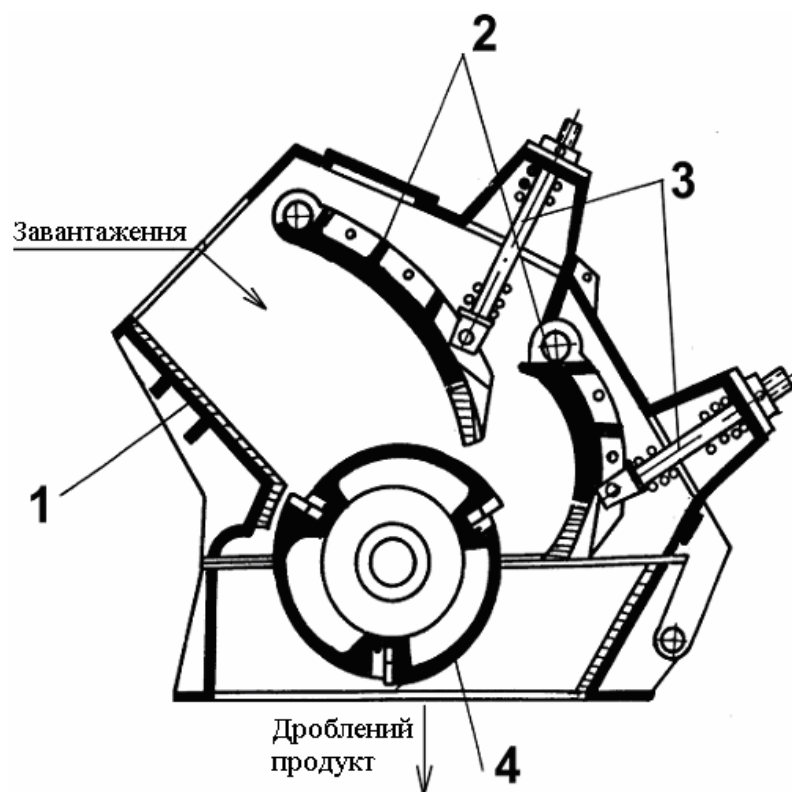
в горизонтальній площині зварною конструкцією. Усередині корпусу дробарки встановлені футеровані плити. Передня стінка верхньої частини корпусу зігнута по кривій, що наближається до логарифмічної спіралі, й разом з футерованою плитою утворює нерухому відбивну плиту. Верхня частина корпусу дробарки з боку передньої стінки, маючи шарнірне з'єднання з нижньою частиною корпусу, легко перекидається й відкриває доступ до ротора для зміни зношених молотків.

Корпус обладнаний люками для монтажу або заміни колосникових решіток. Ротор, зібраний з окремих дисків, закріплених на валу шпонкою. Між дисками на осях шарнірно в шаховому порядку підвішені молотки. Дробильний брус є балкою й поміщений під броньові плити в гніздах станини. Робоча поверхня дробильного бруса захищена від зносу футерівкою. Для регулювання величини зазору між молотками ротора і дробильним брусом, останній переміщається в горизонтальному напрямі паралельно його осі. Колосникові решітки є зварним каркасом, усередині якого на бічних стінках є пази. У пази вставляють кінцями колосники. Між колосниками розташовані вставки, що визначають величину зазору. Кожна колосникова решітка кріпиться на двох поперечних стрижнях до бічних стінок станини. Решітки мають опорні катки для висунення з корпусу при заміні колосників. Положення колосникових решіток усередині станини регулюється. Ротор дробарки приводиться в рух через клиноременну передачу електродвигуном потужністю 132,5 кВт. Обвідова швидкість молотків складає 39,25 м/сек.

Відходи (побутовий і дрібнокусковий лом) безперервним потоком подаються в дробарку зверху через завантажувальну воронку. Ударами молотків відходи дроблять, розбивають, грудкують і відкидаються на відбійну плиту, на якій додатково подрібнюють. Подальше дроблення відходів здійснюється між дробильним брусом, колосниками й молотками. Розвантаження роздробленого продукту з робочої зони дробарки відбувається через щілини колосникових решіток під ротором. Продуктивність дробарки складає приблизно 2 т/год при дробленні відходів силових кабельних виробів з мідними й алюмінієвими струмонесучими жилами.

Відбійні дробарки працюють за ударною схемою руйнування

відходів і застосовуються при переробці шлаків, відходів кольорових металів з малим значенням величини ударної в'язкості, наприклад, поршнів, карбюраторів (ливарні сплави) й тому подібне. Дробарка зазвичай складається з корпусу із завантажувальною воронкою, опорної рами, одного або двох роторів, що обертаються, відбійних плит, механізму для регулювання зазору та приводного пристрою. Наприклад, відбійна дробарка СМД-86 Вихсунського заводу дробильно-розмельного устаткування, Росія (рис. 3.15). Це однороторна дробарка, з двома шарнірно підвішеними відбивними плитами під кутом $20...30^\circ$ і 90° .



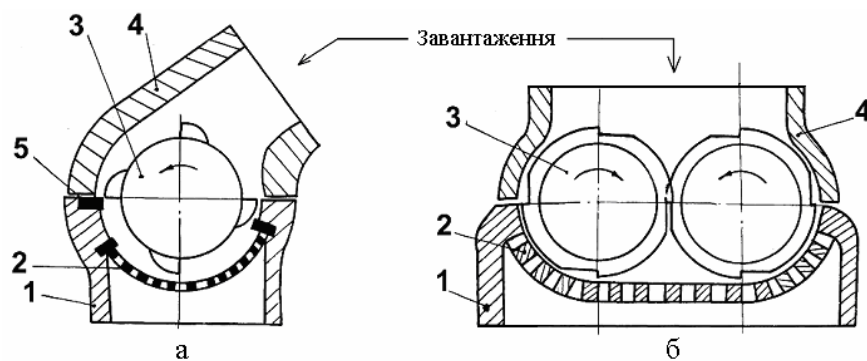
1 – корпус, 2 – відбійна плита, 3 – амортизатори, 4 - ротор
Рисунок 3.15 – Відбійна дробарка СМД-86

Профіль відбивних плит виконаний за логарифмічною спіраллю так, що при мінімальній щілині кут падіння основного потоку відходів на першу плиту складає 15° . Шматки потрапляють на приймальний лоток, чим забезпечується багаторазове повернення їх для повторних ударів і досягнення високого ступеня скорочення. При збільшенні ширини вихідної щілини знижується ступінь скорочення. Цей ефект посилюється тим, що потік відображених шма-

тків потрапляє на ротор ближче до вихідної щілини, в результаті зменшуються повторні удари. Завдяки цьому збільшується діапазон регулювання ступеня подрібнення. Друга відбивна плита має також профіль логарифмічної спіралі, але кут падіння на неї відходів складає 10° , і відштовхнуті шматки прямують на ротор з максимальним їх проникненням у робочу зону. Нижні кінці відбивних плит мають змінну футерівку та клиноподібні кріплення на штирях, а також забезпечені пружинами й поворотно-регульовальними пристроями з гумовими амортизаторами. Пружина повертає плиту в початкове положення при її відкиданні під дією ударів і скорочує час і величину розкриття вихідної щілини.

Дробарка приводиться в рух через клиноремінну передачу електродвигуном потужністю 110 кВт. Обвідна швидкість змінюється зміною ведених шківів з конічною посадкою на валу. З дробаркою постачаються додаткові шківви, що дозволяє міняти обводну швидкість ротора в діапазоні 20...35 м/сек. Продуктивність дробарки при дробленні шлаків мідних сплавів складає до 10 т/год.

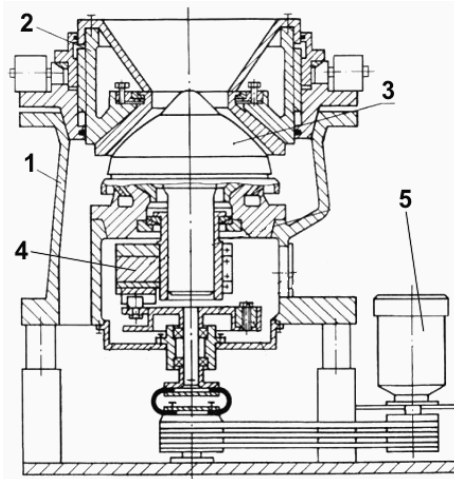
Ножові дробарки ділять на одно- й багатовалкові, які працюють за принципом різання, що відбувається при деформації зрушення. На ножових дробарках руйнують відходи кабельних виробів, стружку, намотувальні елементи, електронні плати, радіолампи, лампи розжарювання та інші види відходів кольорових металів з великою ударною в'язкістю. Конструктивно дробарки складаються з наступних елементів: корпус, колосникові решітки, вал з ножами, кришка, нерухомі ножі (рис.3.16).



а – одновалкова, б – двовалкова; 1,4 – корпус, 2 – решітки, 3 – вал з рухомими ножами, 5 – ніж нерухомий

Рисунок 3.16 – Ножова дробарка

Конусно-інерційні дробарки (КІД) (рис.3.17) застосовуються для розкриття відходів, які в своєму складі мають не тільки кольорові метали (що мають велику ударну в'язкість), але й матеріали з низькою ударною в'язкістю (крихкі), - скло, кераміка, термопластмаси тощо.



1 – корпус, 2 – чаші, 3 – конус, 4 – дебаланс, 5 – привід
Рисунок 3.17 – Конусно-інерційна дробарка типу КІД

При цьому характер руйнування цих матеріалів різний: крихкі матеріали подрібнюються в пилоподібну фракцію, а кольоровий метал майже не руйнується, але деформується. Робочим органом конусно-інерційної дробарки є рухомий конус, що дробить, розміщений ексцентрично усередині рухомого конуса (чаші).

Роздавлювання, розвальцьовування, злам і стирання шматків матеріалу, що перебувають в робочому просторі, здійснюється в результаті руху внутрішнього конуса. Процес дроблення відбувається безперервно при послідовному переміщенні зони дроблення по колу конусів. Роздроблений матеріал під дією власної ваги розвантажується через вихідну щілину.

Номінальний розмір найбільших шматків матеріалу, які можуть бути завантажені в дробарку, визначається радіальною шириною приймального отвору. Величина роздробленого продукту та продуктивність дробарки такого типорозміру залежать від ширини вихідної щілини .

Основна відмінність КІД від відомих конусних дробарок полягає в тому, що приводом конуса, що дробить, замість ексцентри-

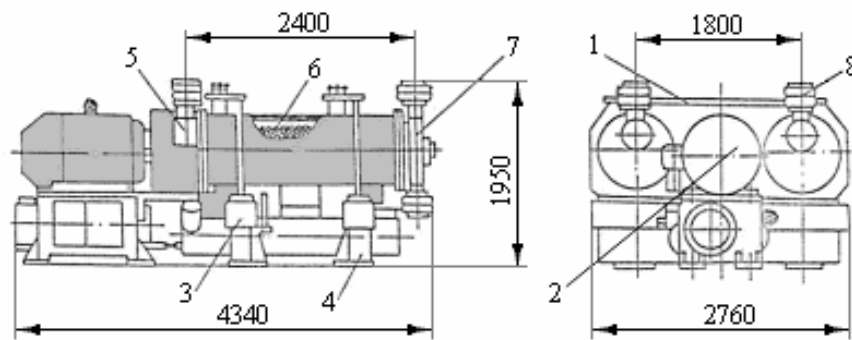
кового механізму, є вібратор дебалансного типу. Механізм приводу кінематично не замкнутий. Він дозволяє конусу, що дробить, обливатися по нерухомій чаші навіть за наявності деякої еліпсної футерівки.

Дробарка віброізолювана від фундаменту системою м'яких амортизаторів. Корпус дробарки відіграє роль "ковадла", по якому завдає ударів рухомий конус, що дробить. Під дією відцентрової сили конус, що дробить, притискається до чаші нерухомого конуса й котиться по ній. При такому русі конуса, що здійснює коливання за типом конічного маятника, також генерується відцентрова сила інерції, і рівнодіюча обох відцентрових сил є силою дроблення, що роздавлює матеріал, який завантажується в камеру дроблення. Нижче наведені технічні характеристики дробарок КІД двох типових розмірів:

| Характеристики | КІД-300 | КІД-900 |
|--|-------------|-------------|
| Діаметр конуса, що дробить, мм | 300 | 900 |
| Максимальна величина завантаженого матеріалу, мм | 20 | 70 |
| Максимальна величина готового продукту, мм | 2,0 | 6,0 |
| Продуктивність (гранит), т/год | 1,5 | 65 |
| Електродвигун приводу дробарки, кВт | 10 | 160 |
| Маса дробарки, т | 2 | 20 |
| Габаритні розміри, мм ³ | 1,3×0,8×1,5 | 3,2×1,9×2,2 |

Застосування *барабанних млинів* (галтовочного барабану) пов'язане з необхідністю очищення поверхні кольорових металів від флюсів, оксидів, землистого засмічення, які мають низьку ударну в'язкість (наприклад, шлаки). У барабані млина знаходяться подрібнюючі (що очищають) тіла – сталеві кулі або стрижні. Звідси ще одна назва цих млинів - *кульові* або *стрижньові*.

Млин є зазвичай циліндровим барабаном, всередину якого завантажують дроблений матеріал і тіла подрібнення (кулі або стрижні), рис.3.18.



1 – помольні камери, 2 – вібробуджувач, 3 – опори з амортизатором, 4 – рама, 5 – станції мастила, 6 – завантажувальний люк, 7 – розвантажувальний люк, 8 – еластичні з'єднання

Рисунок 3.18 – Кульовий вібраційний млин

3.2.4 Спеціальні методи руйнування відходів

Відходи виробництва та споживання, як вже зазначалося, часто мають складне конструктивне виконання. При цьому в одному вузлі відходів можуть бути сусідами різні матеріали (метали, пластмаси, кераміка та інші). Тому в процесі обробки таких відходів використовують прийоми, які враховують фізичні властивості всіх матеріалів.

Переробка відходів при низьких температурах супроводжується істотними змінами механічних властивостей металевих і неметалевих компонентів відходів. Характер цих змін залежить від природи матеріалу й характеру навантаження. Механічні характеристики сплавів на основі заліза при зниженні температури змінюються таким чином: тимчасовий опір, межа плинності й ударна в'язкість – знижуються. Зменшення пластичності свідчить про можливість переходу матеріалу в крихкий стан.

Перехід в'язкого (волокнистого) зламу до крихкого зламу (кристалічною) з низьким значенням енергії руйнування, що поглинається, відбувається в певному інтервалі температур, який називається критичним температурним інтервалом.

Матеріали на основі каучуку й полімерів при зниженні температури в умовах ударного навантаження проявляють також схильність до крихкого руйнування. Проте метали з решітками гранецентрованого куба (алюміній, мідь, свинець) зберігають пластичність

(в'язкість) і при низьких температурах. Тому при подрібненні цих матеріалів в умовах глибокого охолодження поведінка їх різна: сталь, полімер, гума – стають крихкими, а кольорові метали залишаються пластичними. Після дроблення суміш розділяють на складові за допомогою класифікації або сепарації. У такий спосіб можна переробляти змішаний лом чорних і кольорових металів, а також лом кабельних виробів.

Для охолодження відходів використовують повітряні турбоохолодильні машини, які забезпечують температуру робочого середовища повітря до мінус 100...120 °С. Для нижчого (кріогенного) охолодження відходів використовують рідкий азот при температурі мінус 196 °С.

3.2.5 Компактування відходів

Пакетування – технологічна операція підвищення щільності відходів кольорових металів і сплавів методом деформації відходів з різних сторін пресуючими органами. При пакетуванні щільність, наприклад, мідних відходів підвищується від 1000...1500 до 2000...4500 кг/м³. Відходи кольорових металів, що пакетуються, дозволяють підвищити статичне навантаження транспортних засобів при перевезенні відходів, збільшити швидкість завантаження і, як наслідок, скоротити час плавлення в металургійних агрегатах. В даний час пакетування широко поширене на підприємствах з переробки відходів. Все пресове устаткування можна розбити на умовні групи (рис. 3.19).

Преси пакетувань за типом дії можна розділити на дві основні категорії – з традиційною системою пресування та із стулковою. Залежно від конструкції, преси з традиційною системою пресування бувають трьох типів: з одним пресуючим штемпелем (подовжно-горизонтальне пресування), з двома штемпелями – до першого виду пресування додається поперечно-горизонтальне, з трьома штемпелями (до перших двох видів додається вертикальне пресування). Кількість штемпелів впливає, зрештою, на щільність отриманого пакету, його геометричні розміри й продуктивність агрегату. На преси цього типу можуть встановлюватися кришки

прес-камери різної конструкції, але суть процесу від цього не змінюється.

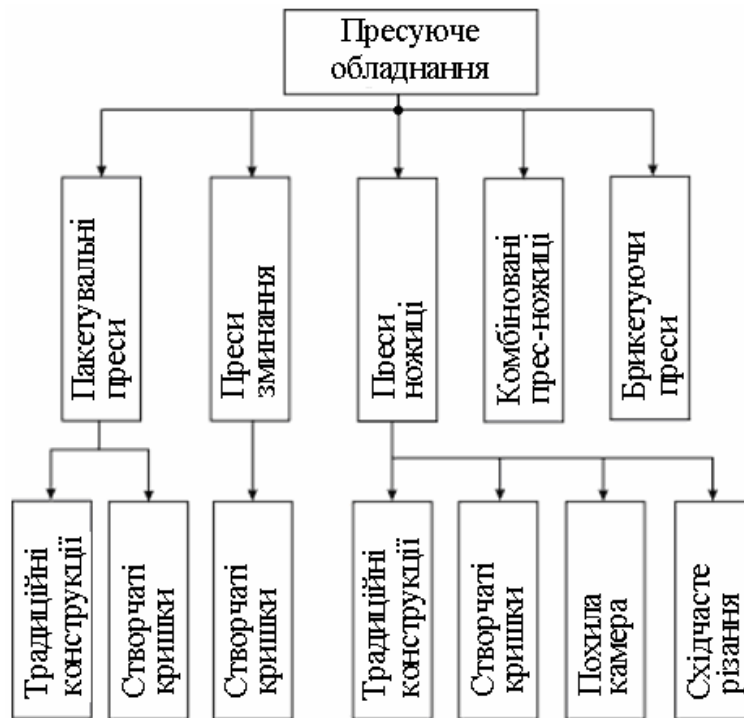
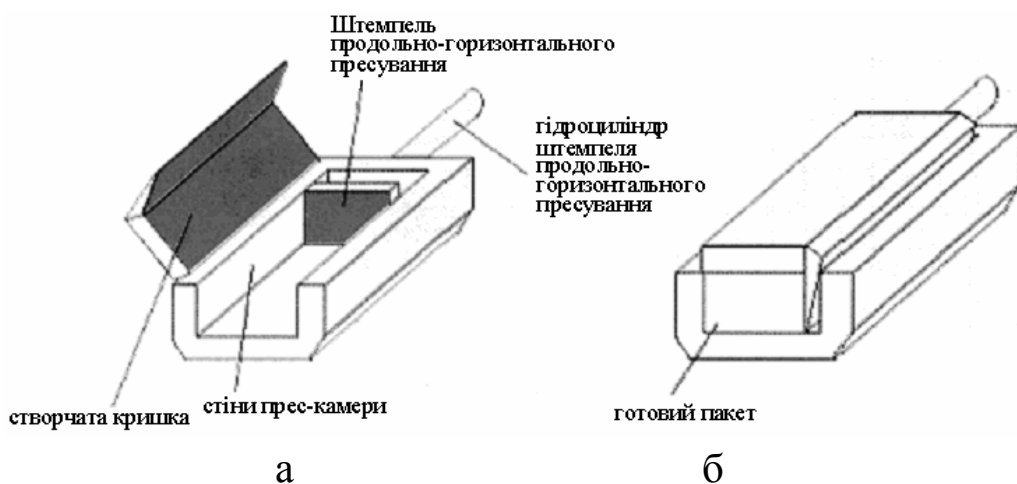


Рисунок 3.19 – Типи пресового устаткування

Преси пакування із стулковими кришками (рис. 3.20,а) різної конструкції відрізняються від традиційних пресів компактністю, меншою вагою, можуть виконуватися як в стаціонарному, так і мобільному варіанті.



а – прес з однією стулковою кришкою в початковому стані; б – цикл пресування закінчений

Рисунок 3.20 – Прес пакування із стулковою кришкою

Преси подібного типу можуть містити або одну стулкову кришку – пресуючу стулку, або дві. Кромка стулкової кришки є ріжучим ножом. Такі агрегати можуть мати власну прес-камеру або не мати її. У останньому випадку прес-камеру утворюють пресуючі стулки (стулка). На рис. 3.20а, прес перебуває в початковому “відкритому” стані. У цьому стані в його камеру завантажуються лом для пакування (наприклад, цілий кузов автомобіля). Далі цикл пресування виконується в два прийоми. На першому стулка пресує металобрухт у бічному напрямку. На другому – виконується пресування в подовжньо-горизонтальному напрямку. У результаті виходить пакет, як показано на рис. 3.20б.

Конструкція преса дозволяє виготовляти його і в мобільному варіанті, що має дві основні модифікації. Перша – прес “намертво” пов’язаний з автомобілем (автоплатформою). Друга – прес є окремим пристроєм і вивантажується з автомобіля (автоплатформи) на майданчик краном, за допомогою системи “мультиліфт” або власних гідроопор. Незалежно від конструкції більшість пресів призначена для пакування металобрухту з товщиною стінки до 6 мм.

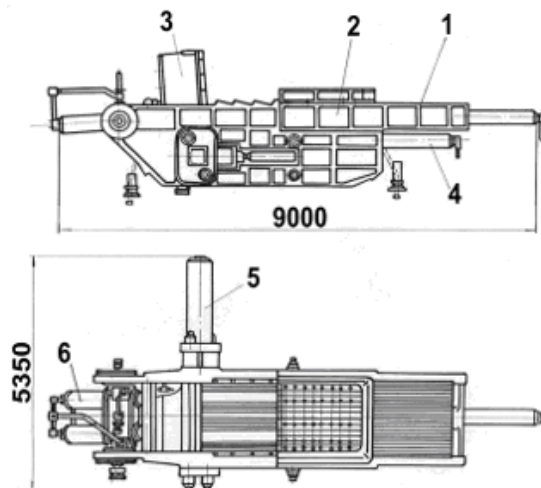
Зминаючі преси за своєю конструкцією аналогічні пресам стулкового типу. Єдина відмінність – вони проводять так званий “крихкий” пакет, який потім ущільнюється в могутнішому пресі або переробляється в дробарках або ж на прес-ножицях.

Таке устаткування набуло дуже широкого розповсюдження в різних країнах завдяки своїй мобільності та “пристосованості” для переробки автомобільного лому.

Структура заготовлюваного лому з кожним роком змінюється. Відбувається збільшення частки легковагового змішаного лому з товщиною стінки до 6 мм. Частка заготовлюваного кускового товстостінного (від 6 мм і вище) лому в Україні скоротилася до 40 % в 2004 р. Продуктивність сучасних пресів коливається в межах від 1 до 50...60 т/год. З одного боку, продуктивність повинна максимально відповідати об’ємам реальної переробки лому. Продуктивність прес-ножиць коливається від 2 до 60 т/год і дуже залежить від зусилля різку. Вона дозволяє переробляти від 2...3 тис. т лому в місяць при однозмінному режимі роботи. При збільшенні зусиль пресування і різку, продуктивності зростає, але зростає також і вартість

пресів і прес-ножиць. Тому потрібно робити розумний вибір з урахуванням специфіки виробництва. Для прикладу розглянемо роботу преса типу Б-1334 Азовського заводу ковальсько-пресового устаткування, Росія (рис. 3.21).

У початковому положенні поршні першого та другого ступенів пресування і завантажувальної камери перебувають у крайньому задньому положенні. Кришка відкрита, шибер перекриває вікно в стінці станини, в завантажувальну камеру завантажують відходи. Після заповнення камери відходами оператор поршнем зіштовхує сировину в прес-камеру, опускає кришку та ущільнює лом до висоти пакету. Потім включає механізм пресування першого ступеня й пресує відходи до ширини пакету. Після закінчення пресування першого ступеня включає механізм пресування другого ступеня, яким пресує відходи по довжині пакету. Досягши максимального тиску включає циліндр шибера. Вікно в прес-камери відкривається і штемпель допоміжного циліндра механізму пресування другого ступеня виштовхує пакет з пресу. Після виштовхування пакету механізми повертають у початкове положення. В управлінні пресом передбачений автоматичний цикл при безперервному завантаженні і напівавтоматичний при циклічному завантаженні відходів.



1 – корпус, 2 – прес-камера, 3 – кришка, 4,5 – гідроциліндри, 6 – гідропривід

Рисунок 3.21 – Гідравлічний прес пакетування Б-1334

Основними вузлами преса є станина з прес-камерою та кришкою, механізми першого й другого ступеня пресування та насосна станція з пультом управління. Пакетуванню піддають чисті відходи, не засмічені залізними й неметалічними припрацюваннями. Найдоцільніше пакетувати такі види вторинної сировини: обріз, відходи штампування, висікання, тонколистові відходи промислового і побутового походження (екрани, посуд, ємності тощо).

3.2.6 Агрегатування відходів

Разом з методами зменшення об'ємів лому й відходів з метою зменшення їх габаритів, розриву зв'язків і отримання механічних сумішей, у процесах переробки відходів набули поширення методи агрегатування (укрупнення) дрібно дисперсних частинок (пил, шлам, шлак, відсів і тому подібне). Процеси агрегатування мають як допоміжне, так і самостійне значення та об'єднують різні прийоми: гранулювання, брикетування, агломерацію.

Гранулювання охоплює велику групу процесів з метою отримання гранул сферичної або циліндричної форми з пилу, відсіву, шламів. Гранулювання порошкоподібних матеріалів обливанням найчастіше проводять у ротаційних (барабанних, тарільчатих, відцентрових, лопастевих) і вібраційних грануляторах. Продуктивність цих апаратів залежить від багатьох чинників: співвідношення матеріалу, що пов'язує, температури режиму, частоти обертання, коефіцієнт заповнення та конструктивні параметри – розміри, кут нахилу тощо.

Набули значного поширення на практиці барабанні гранулятори, які часто забезпечують різними пристроями для інтенсифікації процесів, в т.ч. для запобігання прилипанню порошоків до робочої поверхні, сортування гранул за розмірами. Вони характеризуються великою продуктивністю (до 70 т/год), відносною простою конструкцією, надійністю в роботі та порівняно невисокими питомими енерговитратами. Проте барабанні гранулятори не дозволяють отримати гранули вузького фракційного складу, а також здійснювати контроль і управління процесом.

Брикетування - технологічний процес пресування матеріалу в шматки правильної геометричної форми (брикети) для зменшення втрат при транспортних операціях, прискорення завантаження в плавильні агрегати та поліпшення процесу плавлення. На підприємствах з переробки відходів брикетування застосовується тільки при переробці тільки мідної стружки. При брикетуванні отримують ущільнення матеріалу (стружки) до щільності 6500...7500 кг/м³ для мідних сплавів. Брикетувальні преси переважно застосовують на металообробних підприємствах. В цьому випадку процес брикетування дозволяє також видаляти змащувально-охолоджуючі рідини (ЗОР) із стружки. Так, до брикетування зміст ЗОР складає 8...10 %, після брикетування – 23 %, проте це справедливо лише для свіжої стружки.

3.3 Сепарація відходів

Сепарація лому й відходів кольорових металів може здійснюватися в повітряному середовищі (сухі методи) або в різних рідинах (мокрі методи).

До сухих методів сепарації лому і відходів відносяться: магнітні, електродинамічні, електричні та пневматичні.

3.3.1 Сухі методи сепарації

Магнітні методи сепарації. Сильномагнітні (феромагнітні) матеріали збагачують у магнітних сепараторах з відкритими багатополюсними системами, розташованими в площині або по циліндровій поверхні (барабани, шків). Слабوماгнітні матеріали збагачують у сепараторах із замкнутими магнітними системами.

Слід зазначити, що для збагачення відходів кольорових металів (менше 30 мм), що мають тенденцію до зчеплення один з одним, найбільш доцільне використання барабанних сепараторів з чергуванням полюсів по утворюючій і периметру барабана.

При русі матеріалу по багатополюсній системі барабанного сепаратора відбувається переорієнтація магнітних частинок з частотою f , Гц

$$f = \frac{1}{2} \frac{V}{S}, \quad (3.1)$$

де V – швидкість переміщення барабана або стрічки до полюсів магнітної системи, м/сек;

S – крок полюсів, м.

Багатополюсна магнітна система створює магнітне поле, що протікає з частотою, визначуваною формулою (3.1). Переорієнтація, або магнітне перемішування магнітного матеріалу, на поверхні барабана сприяє видаленню з об'єму матеріалу немагнітних частинок.

Так, при обеззалознюванні стружки в магнітних сепараторах типу 4ПБС-63/200 в одну стадію вміст алюмінію в магнітному продукті складає до 28 %, при сепарації в дві стадії – до 16 %, а вміст заліза в стружці – 0,6 і 0,4 %, відповідно. Частота обертання барабана сепаратора складає 0,35...0,7 сек⁻¹, крок полюсів магнітної системи 150...200 мм і частота магнітного поля 48 Гц. При таких параметрах відбувається тільки переорієнтація та частковий розрив найбільш довгих пасм (флокул). Проте цього недостатньо для повного видалення немагнітних частинок, що заплуталися між флокулами магнітного матеріалу.

При обеззалознюванні кускових матеріалів не спостерігається утворення магнітних пасм, властивих матеріалу типу стружки. Крім того, магнітне перемішування матеріалу в сепараторові сприяє передчасному відриву магнітних частинок і потрапдянню їх в немагнітний продукт. Тому обеззалознювання кускових матеріалів доцільно здійснювати на магнітних сепараторах без чергування полярності полюсів. Для видалення магнітних матеріалів з продуктів роздробленого лому та відходів кольорових металів (броньований кабель, сталелегалюмінієвий дріт, поршні двигунів внутрішнього згорання) застосовують *шківні електромагнітні сепаратори (залізовідокремувачі) типу III*. Ці сепаратори є стрічковими конвеєрами, в приводному барабані яких змонтована багато- або двополюсна електромагнітна система з полюсами, полярність яких чергується по утворюючій барабана. Обмотки шківів підключаються до джерела постійного струму.

Іншим різновидом сепараторів є *залізовідокремувачі підвісні*

саморозвантажні типу ПС. Сепаратори ПС призначені для витягання й видалення феромагнітних предметів з сипких немагнітних матеріалів, зокрема з лому і відходів кольорових металів.

Електромагнітна система складається з обмоток (котушок), що намагнічують, з сердечниками й полюсними наконечниками, через які магнітний потік підводиться до робочого зазору. Полюсні наконечники є одним з полюсів електромагнітної системи та утворюють одну з поверхонь робочого зазору сепаратора. Полюсні наконечники з'єднуються з сердечником безпосередньо, або через проміжні елементи магнітопроводу, які називаються ярмом.

Сепаратори типу ПС випускаються в двох варіантах: для установки над стрічкою транспортуючого конвеєра перпендикулярно його подовжній осі і під кутом над барабаном транспортуючого конвеєра, при цьому подовжні осі конвеєра й сепаратора співпадають.

Найбільш переважною є установка сепаратора над барабаном в зоні розвантаження матеріалу, оскільки матеріал у такому випадку перебуває в розпушеному стані, ніби псевдорідина.

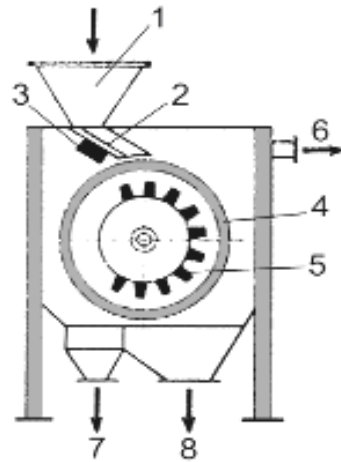
Вельми ефективною з погляду економії електроенергії та можливості роботи в форсованому режимі є схема роботи сепаратора в імпульсному режимі спільно з металошукачем.

При цьому над стрічкою конвеєра до сепаратора встановлюється датчик металошукача, який з попередженням фіксує наявність у матеріалі феромагнітних вкраплень і транспортується та подає сигнал на пристрій включення сепаратора ПС у форсованому режимі протягом наперед заданого відрізка часу. Після закінчення цього відрізка часу сепаратор знову переводиться в режим очікування, при якому напруга на його обмотках складає 10...15 % від робочого.

Після закінчення цього відрізка часу сепаратор знову переводиться в режим очікування, при якому напруга на його обмотках складає 10...15 % від робочого.

Для обеззалізнювання сипких матеріалів, зокрема стружки кольорових металів, застосовують *барабанні сепаратори серії ПБСЦ.* Сепаратор (рис. 3.22) полягає: з живільного бункера; віброживника; нерухомої магнітної системи, з полярністю полюсів, що чергується по периметру; приймального бункера; приводного ба-

рабана, виготовленого з немагнітної сталі. Полюси магнітної системи виготовлені із сплаву ЮНДК-24 і встановлені з кроком 50 мм.



1 – бункер, 2 – живильник, 3 – вібратор, 4 – барабан, 5 – магнітна система, 6 – відсмоктування пилю, 7 – магнітна фракція, 8 – немагнітна фракція

Рисунок 3.22 – Сепаратор барабанний типу ПБСЦ

На підприємствах з переробки відходів сепаратори ПБСЦ застосовуються тільки для обеззалізнювання сипкої стружки мідних і алюмінієвих сплавів, а також при переробці багатокомпонентних відходів, наприклад, відходів радіоапаратури. Для збільшення ефективності сепарації стружки й поліпшення відриву від поверхні барабана стружки в зоні розвантаження була проведена інститутом “Гіпромашвуглезбагачування” модернізація магнітної системи сепараторів ПБСЦ-63/50. Доопрацювання полягає в тому, що між блоками постійних магнітів встановлений діамагнітний клин, у бічних пазах якого знаходяться пластини з постійних магнітів. Крім того, для поліпшення відриву пасм магнітної фракції, які утворюються в зоні закінчення дії магнітного поля, відстань між магнітами і обичайкою барабана збільшується зверху вниз. Це дозволило поліпшити умови розвантаження магнітної фракції та скоротити віднесення кольорового металу в магнітний продукт.

Інститутом кольорових металів (ДОННІПЦМ, м. Донецьк, Україна) у 2006 р. розроблені шківні магнітні сепаратори з використанням високоенергетичних магнітів на базі сплаву Nd-Fe-B. Індукція на поверхні барабана з використанням таких магнітів складає 0,8...0,95 Тл.

Електродинамічні (ЕД) сепаратори працюють на основі силової взаємодії змінного електромагнітного поля з твердими електропровідними тілами, які мають різні значення електропровідності. Електромагнітні сили, що діють на тіло, визначаються розподілом електромагнітного поля в зовнішній і внутрішній області тіла. Індукцію магнітного поля в ЕД сепараторах визначають, використовуючи рівняння Максвелла, за формулою (3.2):

$$B = B_0 \cos(\omega t - az) \quad (3.2)$$

де B – індукція магнітного поля;
 B_0 – амплітудне значення індукції магнітного поля;
 ω – кругова частота;
 z – координата розповсюдження хвилі;
 t – час;
 a – полюсне ділення індуктора.

Причому, при теоретичному розгляді, плоский індуктор, який служить для створення цього поля, представляють необмеженою площиною, яка співпадає з площиною $y-z$ системи координат x, y, z , по якій проходить поверхневий струм щільністю A :

$$A = A_0 \sin(\omega t - az), \quad (3.3)$$

де A_0 – амплітудне значення поверхневої щільності струму, що має тільки одну координату – ідеальний індуктор.

В даний час у техніці застосовуються двосторонні й циліндрові індуктори. Двосторонні індуктори є комбінацією двох плоских індукторів, а циліндрові – це циліндр, по поверхні якого проходить струм, щільність якого визначається виразом (3.3).

Якщо прийняти умову, що поле мало змінюється в межах об'єму тіла, то електродинамічна сила F визначається з виразу (3.6):

$$F = -\text{grad}W = \text{grad}(1/2P_m B^0), \quad (3.4)$$

де W – електромагнітна енергія тіла;
 P_m – магнітний момент тіла;
 B_0 – індукція зовнішнього поля.

Унаслідок лінійності рівнянь електромагнітного поля

$$P_{M_i} = V \alpha'_{ik} (1/\mu_0) B_k^0, \quad (3.5)$$

де V – об'єм тіла;
 α'_{ik} – коефіцієнт поляризованості тіла;
 μ_0 – магнітна проникність вакууму.

Отже, остаточний вираз для визначення сили набуває вигляду

$$F = \frac{1}{2} V \cdot \alpha_{ik} \cdot \text{grad } P_{M_{ik}}, \quad (3.6)$$

де $P_{M_{ik}} = (1/\mu_0) B_i^0 B_k^0$ – магнітний тиск;
 α_{ik} – дійсна частина коефіцієнта поляризованості тіла.

Таким чином, вираз (3.6) дозволяє, знаючи розподіл магнітного поля, знайти електромагнітну силу, що діє на поміщене в нього електропровідне тіло.

Залежно від умов взаємодії та характеру електромагнітного поля виділяють чотири класи ЕД сепараторів:

- з магнітним полем, що обертається;
- з магнітним полем, що біжить, лінійного асинхронного двигуна;
- з неоднорідним змінним магнітним полем;
- пристрої, в яких сила взаємодії виникає при переміщенні електропровідних частинок щодо неоднорідного магнітного поля, створюваного постійними магнітами.

Електродинамічна сепарація відрізняється від гравітаційних способів розділення в рідинах, оскільки не вимагає відмивання продуктів сепарації від робочої рідини. Особливістю процесу є і те, що електродинамічна сила впливає на більш електропровідну фракцію матеріалу, що розділяється. Це дозволяє з вищою ефективністю вилучати кольорові метали при невеликому змісті їх у низько електропровідних відходах. У апаратах для витягання кольорових металів з роздробленого автомобільного лому немагнітний матеріал розділяється під впливом магнітного поля, що біжить, який утворюється лінійним індуктором, встановленим під конвеєрною стрічкою. У електропровідних частинках наводяться вихрові струми, які, взаємодіючи з полем індуктора, приводять їх у рух і зіштовхують з конвеєрної стрічки в окремий бункер. За один цикл розділення

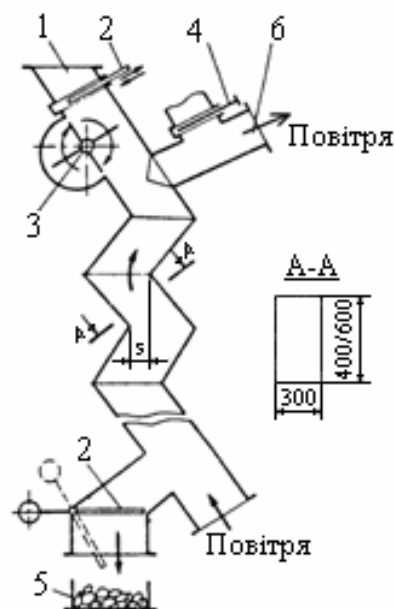
витагується ~90 % алюмінію, міді і цинку. Продуктивність сепаратора – до 10 т/год.

Інститутом ДОННІПЦМ спільно з досвідченим конструкторським бюро лінійних електродвигунів (ОКБ ЛЕД, Україна) розроблені технологія та конструкції ЕД сепараторів з магнітним полем, що біжить, які живляться струмами промислової частоти. Для різних видів відходів були розроблені три типорозміри сепараторів: для алюмінієвого роздробленого лому, для алюмінієвої стружки й кабельного лому. Спільно з ВНДІСВЧ (науково-дослідний інститут струмів високої частоти, Росія) розроблений високочастотний одновитковий сепаратор, що живиться струмами частотою 6...10 кГц.

ДОННІПЦМ (Україна) виконана серія досліджень з сепарації роздробленого лому на сепараторах з магнітним полем, що біжить, з накладенням вібрації, а також на сепараторах, які живляться струмами високої частоти (6...8 кГц), в т.ч. імпульсними джерелами. Сепаратори з магнітним полем, що біжить, дозволяють сепарувати роздроблені відходи величиною більш 40 мм. При накладенні вібрації досягається псевдозрідження шару, що сепарується, при цьому діапазон величини матеріалу, що сепарується, знижується до 10 мм. Одновиткові високочастотні сепаратори при частоті живлячого струму 8 кГц дозволяють сепарувати відходи величиною більше 2 мм. При використанні високочастотного імпульсного струму кількість матеріалу, що сепарується, знижується до +0,1мм При підвищенні частоти живлячого струму до 400...500 кГц і переході на роботу сепаратора в імпульсному режимі – кількість матеріалу, що сепарується, може бути знижена до 0,5 мм. Розділення сировини, що містить кольорові метали, методом електродинамічної сепарації тим ефективніше, чим більша відмінність у електропровідності матеріалів, що розділяються. Висока ефективність розділення може бути досягнута для систем: алюміній-свинець, мідь-свинець; метал-неметал.

Пневматичні методи сепарації широко використовується при утилізації відходів кольорових металів. Метод пневматичної сепарації заснований на відмінності в швидкостях падіння частинок різного перетину та щільності в повітряному середовищі. Падіння може бути вільним або обмеженим.

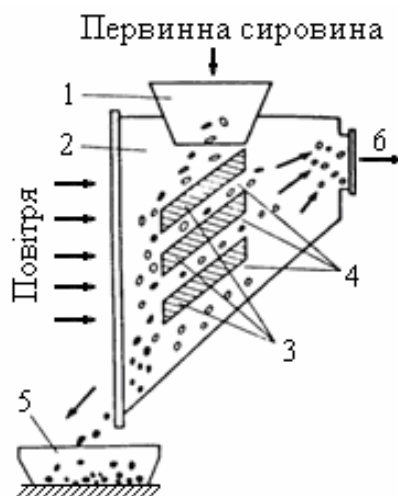
Вільним називається падіння одинарного тіла в повітряному середовищі, коли розміри поперечного перетину агрегату, в якому відбувається падіння, великі порівняно з розмірами падаючого тіла. Якщо перетин каналу агрегату співпадає з розмірами падаючого тіла або в каналі знаходяться інші тіла різної форми й щільності, то таке падіння називається обмеженим. Зигзагоподібний пневматичний сепаратор (рис. 3.23) застосовується для видалення з роздробленого продукту неметалічних домішок: паперу, фарби, текстилю, дерева та інших легковагових відходів. Роздроблений матеріал з приймального бункера через шиберну заслінку 2 роторним завантажувачем 3 подається в робочу зону сепаратора. Назустріч потоку роздробленого матеріалу подається повітря, яке захоплює легкі компоненти матеріалу й через патрубок 6 прямує на очищення в циклони та фільтри. Для регулювання режиму сепарації передбачений шибер 4 для підсосу повітря, з метою зниження швидкості потоку повітря. Важка фракція накопичується на нижньому шибері 5 і періодично розвантажується в короб 6. Конструктивні параметри зигзагоподібного сепаратора; число колін, перетин, висота секції коліна, перетин вільного прольоту визначаються характеристиками матеріалу, що сепарується.



1 – початковий матеріал, 2,4 – шиберна заслінка, 3 – завантажувач роторний, 5 – важка фракція, 6 – легка фракція

Рисунок 3.23 – Схема роботи зигзагоподібного пневматичного сепаратора

Поперечно-поточковий пневмосепаратор (рис. 3.24) працює таким чином.



1 – бункер, 2 – розподільна камера, 3 – похилі полиці, 4 – канали сепарації, 5 – важка фракція, 6 – легка фракція

Рисунок 3.24 – Схема роботи поперечно-поточкового пневмосепаратора

Матеріал надходить з бункера в розподільну камеру. Похилі полиці сепаратора забезпечують перетин потоку матеріалу з каналами сепарації. Через них відсмоктується легка фракція матеріалів, що розділяються, яка осідає в циклоні, а важка фракція вільно розвантажується в спеціальний приймач. Основними чинниками, що впливають на якість розділення в поперечно-поточкових сепараторах, є ширина щілини каналів сепарації та концентрація матеріалу в робочому об'ємі сепаратора.

До пристроїв, що використовують *гравітаційний* механізм, належать пилові камери, в яких частинки пилу осідають з повільно рухомого газового потоку. Вони знаходять застосування в основному для уловлювання грубих фракцій з розміром частинок більше 500 мкм.

До пристроїв, у яких використовується *відцентровий* механізм, можна віднести циклони й відцентрові скрубери. Ефективність пиловидалення у відцентрових очищувачах газів залежить від діаметру апарату: чим він менший, тим вище ефективність.

Інформаційні методи сепарації. Магнітні, пневматичні та електродинамічні методи сепарації належать до методів прямої дії. Використання цих методів для вирішення завдань якісної підготовки

лому й відходів до металургійного переділу виявило їх істотні недоліки: низьку ефективність процесів, велику витрату енергоносіїв і високі капітальні витрати. Останнім часом розробляються й упроваджуються ефективніші, так звані інформаційні методи сепарації, що дозволяють отримати на кінцевій стадії сертифікаційну шихту. Одним з перспективних інформаційних методів сепарації є *рентгенорадіометричний метод*.

Рентгенорадіометричний (рентгенофлюоресцентний) метод сортування лому й відходів кольорових металів, заснований на відмінності в інтенсивності спектрального вторинного характеристичного флюоресцентного випромінювання, що порушується рентгенівськими променями в матеріалах, що розділяються. Збудження характеристичного рентгенівського випромінювання відбувається в процесі фотоелектричного поглинання квантів атомами елементів. Енергія квантів у цьому випадку повинна перевищувати потенціал іонізації відповідної електронної оболонки атома. В результаті фотоефекту з однією з найближчих до ядра електронних оболонок (K або L) виривається електрон, і атом опиняється у збудженому стані. Він повертається до нормального стану практично миттєво (приблизно за $10^{-7} \dots 10^{-16}$ с.) шляхом цілого каскаду різних переходів, у процесі яких іонізовані оболонки заповнюються, а надлишок енергії передається з атома фотонами або вторинними фотоелектронами. Фотони, що виникають таким чином, утворюють характеристичне рентгенівське випромінювання. Для кожного елемента енергія його характеристичних рентгенівських ліній строго фіксована, а їх інтенсивність визначається масовою концентрацією цього елемента в досліджуваному матеріалі. Ці дві обставини і є фізичною основою рентгенорадіометричного методу аналізу лому й відходів кольорових металів.

У рентгенорадіометричному методі зазвичай використовуються *K-* і *L-серії* характеристичного рентгенівського випромінювання елементів, тобто фотони, що утворюються при іонізації їх *K-* або *L-рівнів* (електронних оболонок). Вихід фотонів характеризується коефіцієнтом W_n , який називається віддачею флюоресценції, і є відношенням числа атомів елемента, що випустили вторинний спектр тієї або іншої серії, до атомів цього ж елемента, збуджених на

відповідний **n-рівень**. Віддача флюоресценції залежить від порядкового атомного номера елементів і для кожного елемента є постійною величиною. Чим більше атомний номер елемента, тим більше віддача флюоресценції. Для **K-рівня** вона може бути розрахована за напівемпіричною формулою Стефенсона:

$$W_K = z/(z^4 + 1,127 \cdot 10^6) \quad (3.7)$$

де z – порядковий номер елемента.

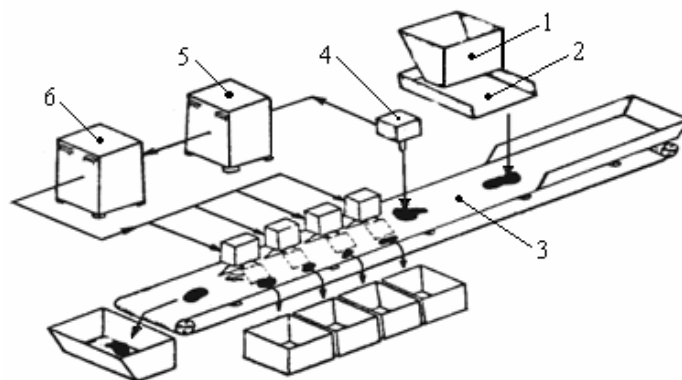
Збуджений на тому або іншому рівні атом елемента при переході в нормальний стан може випускати різні лінії відповідної серії вторинного спектру. Вірогідність P_i випромінювання тієї або іншої лінії розраховується за відносними інтенсивностями ліній цієї серії.

Аналітичні лінії всіх елементів, за винятком магнію, алюмінію та кремнію, зосереджені в енергетичному інтервалі вторинного спектру 4...15 кеВ і можуть ефективно збуджуватися джерелами первинного випромінювання з енергією 17...25 кэВ. Лом і відходи, що подаються на радіометричну сепарацію, повинні бути відповідним чином підготовлені. Технологія підготовки великогабаритного складного лому включає такі основні операції: фрагментацію, дроблення, класифікацію, а також магнітну, пневматичну й електродинамічну сепарації. Залежно від умов, за яких формується подача початкової сировини в зону розпізнавання, де здійснюється детектування вторинного характеристичного випромінювання, розрізняють три технологічні режими радіометричної сепарації лому й відходів кольорових металів: потоковий, порційний і пошматковий.

Потоковий режим характерний тим, що виконується аналіз рухомого під датчиком суцільного потоку початкової сировини. При порційному режимі лом і відходи подаються на сепаратор порціями з декількох шматків. Кожна з порцій повністю потрапляє в той або інший продукт залежно від результатів аналізу. При пошматковому режимі здійснюється аналіз (ідентифікація) і виведення кожного шматка у відповідний продукт. Потоковий режим є найбільш продуктивним, але найменш селективним, а пошматковий, навпаки, найбільш селективним, але найменш продуктивним. Порційний режим займає проміжне положення між ними як за продуктивністю,

так і за селективністю. Поточковий режим доцільно використовувати при аналізі стружки кольорових металів при її бункеруванні перед переплавою. Порційний режим застосовується при сортуванні, де порцією служить транспортна ємність; іноді він використовується й при сортуванні сировини дрібних класів (стружка і відсів).

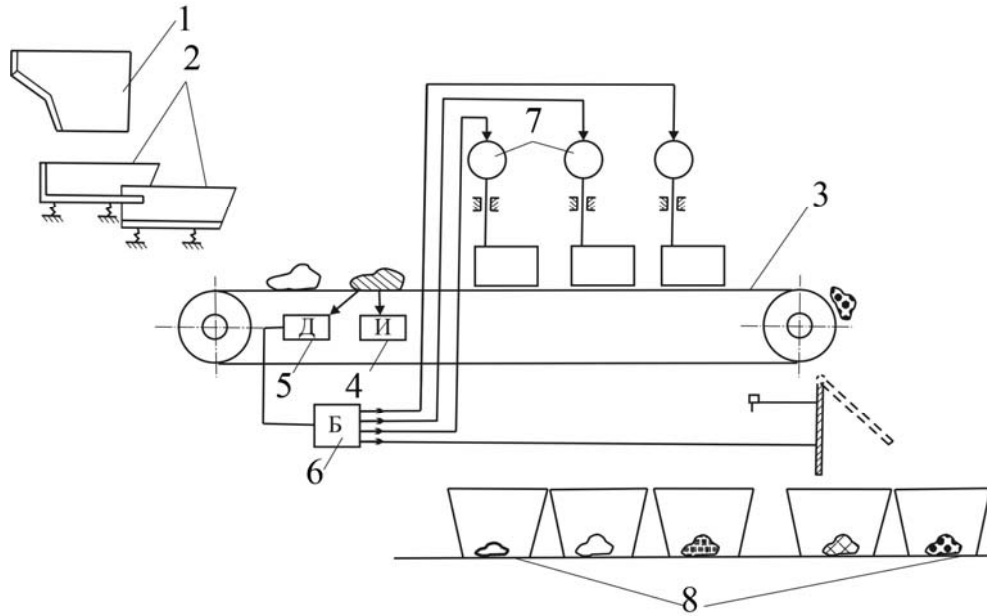
Пошматковий режим – основний режим радіометричної сепарації лому й відходів кольорових металів. Створення швидкодіючих розподільних пристроїв (виконавчих механізмів) дозволило значною мірою збільшити продуктивність сепаратора при такому режимі. Пошматковий режим роботи сепаратора реалізований при створенні технологічної лінії для автоматизованого сортування лому та відходів кольорових металів. При сортуванні детектор аналізує спектр випромінювання і за інтенсивністю відповідних спектральних ліній визначає хімічний склад шматкових відходів, а після обробки цих даних процесором шматок металу за допомогою виконавчих механізмів скидається у відповідний бункер. Для реалізації процесу радіометричної сепарації створений ряд конструкцій сепараторів. Вони розрізняються типом вживаних джерел первинного випромінювання та детекторними системами, виконавчими механізмами, кількістю каналів сепарацій. До основних конструктивних вузлів радіометричних сепараторів належать: механізм, що подає шматки кольорового металу в зону аналізу; блок-аналізатор й виконавчі механізми, рис. 3.25.



1 – завантажувальний пристрій, 2 – віброподавач, 3 – стрічковий конвеєр, 4 – рентгенівська трубка і детектор вторинного випромінювання, 5 – блок обробки інформації, 6 – система управління виконавчими механізмами

Рисунок 3.25 – Принципова схема радіометричної сепарації лому й відходів кольорових металів

Для реалізації процесу автоматизованого сортування із застосуванням радіометричних методів аналізу розроблено декілька конструкцій установок. Так, на рис. 3.26 показана схема рентгено-радіометричного сепаратора з шибєрними виконавчими механізмами для багатопродуктового сортування відходів кольорових металів.



1 – завантажувальний бункер; 2 – пристрій для формування покускової подачі; 3 – стрічковий конвеєр; 4 – джерело випромінювання; 5 – детектор; 6 – блок-аналізатор; 7 – шибєрні виконавчі механізми; 8 – приймальні короби.

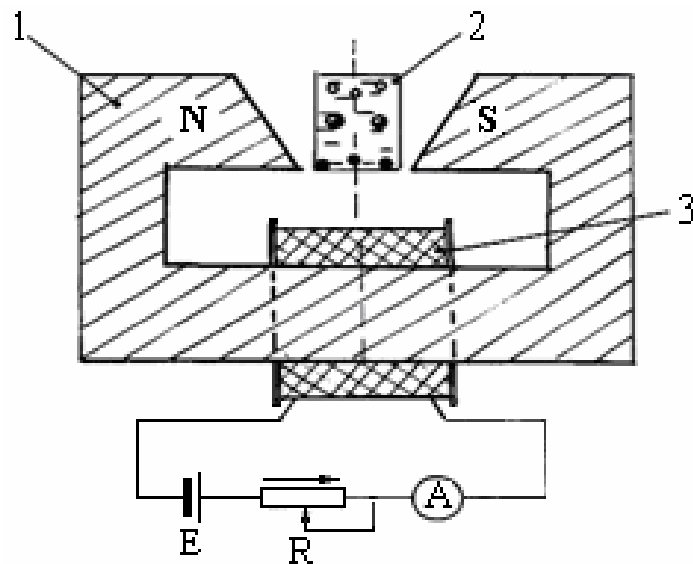
Рисунок 3.26 – Багатопродуктовий рентгено-радіометричний сепаратор для сортування подрібненого лому

Сепаратор працює таким чином. Із завантажувального бункера початкова суміш кускових матеріалів потрапляє в пристрій формування покускової подачі і далі на конвеєр. Кожен шматок кольорового металу вводиться в зону розпізнавання, де опромінюється джерелом. Вторинне характеристичне випромінювання тих або інших елементів, що містяться в аналізованому шматку, потрапляє на детектор. Реєстрований сигнал обробляється в електронному блоці-аналізаторі, який видає сигнал, що відповідає властивостям досліджуваного шматка матеріалу, на виконавчий механізм. Виконавчий механізм спрацьовує й шибєр цього виконавчого механізму спрямовує шматок в той або інший короб.

3.3.2 Вологі методи сепарації

Магнітогідростатична сепарація (МГС) - це процес розділення немагнітних матеріалів (кольорових металів) за щільністю у псевдообважнюваній магнітній рідині, поміщеній у магнітне поле. МГС сепарація здійснюється в пристроях, що є магнітною системою, в міжполюсний зазор якої поміщається розділова феромагнітна рідина (*ФМР*). Цей метод, розроблений у 1963 р. групою фахівців Інституту паливних копалин (ІПК, м. Москва), був названий магнітогідростатичною сепарацією (*МГС*). При переході на феромагнітні рідини назва трансформувалася у ферогідростатичну сепарацію (ФГС). Існує у технічній літературі використовується також назва магнітогравіметрична сепарація.

Суть магнітогідростатичної сепарації (рис. 3.27) полягає в тому, що на тверді частинки різної щільності діють різні виштовхуючі сили, що виникають у феромагнітній рідині при взаємодії її із зовнішнім неоднорідним магнітним полем. Із зміною напруженості магнітного поля міняється квазіщільність (щільність, що здається).



1 – магніт, 2- магнітна рідина, 3 – обмотка магніту

Рисунок 3.27 – Схема роботи ФГС сепаратора

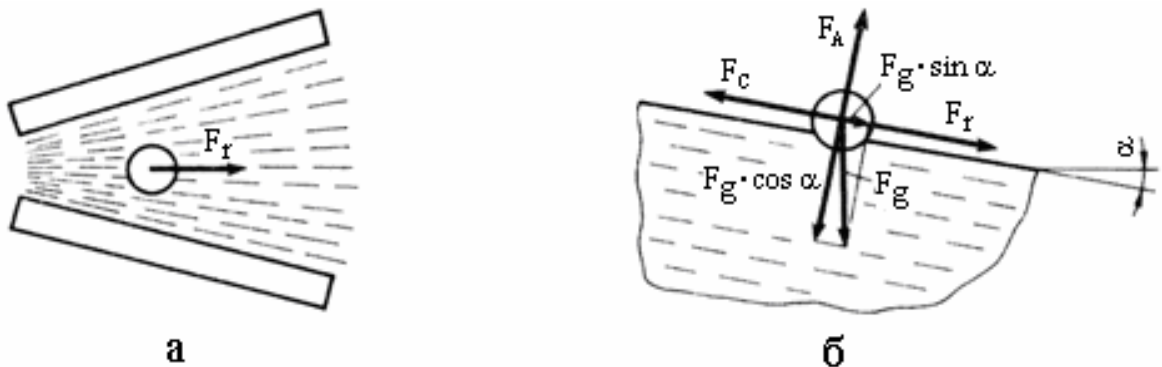
Рівноважний стан немагнітної частинки, що перебуває в феромагнітній рідині під дією відштовхуючої сили та сили тяжіння, можна представити рівнянням:

$$(\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{р}})g = k \frac{M}{4\pi} \frac{dH}{dz}, \quad (3.8)$$

де $\rho_{\text{ч}}$ – щільність немагнітної частинки (тіла), кг/м^3 ;
 $\rho_{\text{р}}$ – щільність рідини, кг/м^3 ;
 g – прискорення вільного падіння, м/сек^2 ;
 M – середня намагніченість рідини в місці розташування частинки, А/м ;
 dH/dz – градієнт напруженості магнітного поля у напрямку дії відштовхуючої сили, А/м^2 ;

k – коефіцієнт пропорційності, $K=1 \text{ кг}\cdot\text{м}/(\text{А}^2\cdot\text{с}^2)$

З рівняння (3.8) виходить, що значення виштовхуючої сили залежить від властивостей магнітної рідини і характеристики магнітного поля, рис. 3.28.



а – напрям дії сили гідростатичного тиску, б – напрями сил, що діють на тіло, переміщуване по поверхні рідини, α – кут нахилу поверхні ФМР до горизонту

Рисунок 3.28 – Сили, що діють на тіло, поміщене в магнітну рідину сепаратора

Магнітогідростатичною сепарацією можна розділити матеріали щільністю від $1,5 \cdot 10^3$ до $20 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, тоді як у важких суспензіях – тільки матеріали щільністю від $1,5 \cdot 10^3$ до $5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Умова розподілу матеріалів у магнітних рідинах, поміщених у магнітне поле, така: $\rho_{\text{л}} < \rho_{\text{с}} > \rho_{\text{в}}$, де $\rho_{\text{л}}$, $\rho_{\text{с}}$, $\rho_{\text{в}}$, – щільності легких, феромагнітних у магнітному полі (квазіщільність) і важких частинок, відповідно. Квазіщільність феромагнітної рідини визначається рівнянням:

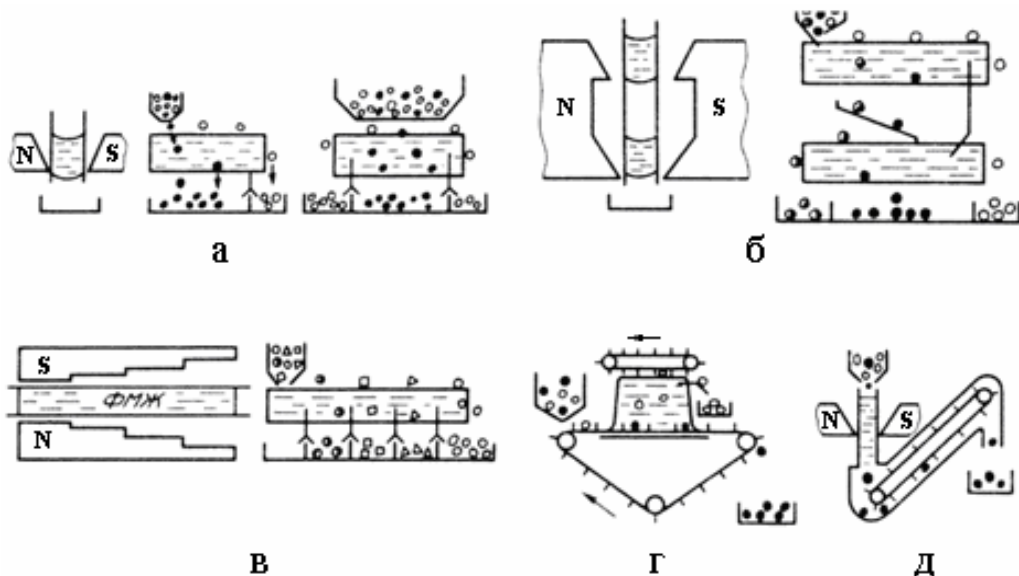
$$\rho_{\text{к}} = \rho_{\text{р}} + \frac{\mu_0 \cdot \chi \cdot H}{g} \cdot \text{grad } H \quad (3.9)$$

де μ_0 – магнітна проникність вакууму, рівна $4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м,
 χ – об’ємна магнітна сприйнятливість феромагнітної рідини;

Конструктивно МГС сепаратори залежно від призначення можна розділити на аналізатори, використовували для фракціонування на апарати для безперервного збагачення за щільністю немагнітної сировини. Залежно від способу подачі матеріалу в шар ФМР розділення здійснюється: зануренням важчих частинок, спливанням більш легких, одночасним зануренням і спливанням частинок різної щільності.

Середовищем розділення є колоїди магнетиту на вуглеводневій або водній основі, зафіксовані неоднорідним магнітним полем у певному положенні. Магнітне поле створюється електро- або постійними магнітами. ФМР в міжполюсному зазорі магнітної системи може висіти або знаходитися на твердій або рідкій поверхні.

У МГС сепаратор з шаром ФМР, що висить, сировина подається живильником на поверхню шару. Легкі частинки рухаються до протилежного від місця завантаження кінця шару (шар рідини має нахил $1...10^\circ$), а важкі провалюються крізь шар, потрапляючи у відповідний приймач (рис. 3.29 а,б).



а – з шаром ФМР, що висить, б – з ефективною щільністю, що змінюється, в – з подвійним шаром ФМР, що висить, г - з підпором ФМР на твердій поверхні, д - з гідравлічним підпором ФМР

Рисунок 3.29 – Схеми роботи МГС сепараторів

Дана схема використовується як у МГС аналізаторах, так і в МГС сепараторах з безперервним збагаченням матеріалу. Недоліком сепараторів, побудованих за такою схемою, є мала продуктивність. Ця схема покладена в основу лабораторного аналізатора ФГС-1 і доводочного сепаратора ФГС-2. Для збільшення продуктивності в 2...3 рази розвантаження може проводитися в обидва боки (рис. 3.29а).

Магнітогідростатичний сепаратор ФГС-70 призначений для розділення продуктів дроблення лому автомобілів, літаків, побутової техніки, освинцьованого кабелю, радіоелектронної апаратури й тому подібне на окремі види кольорових металів (мідь, свинець, цинк, алюміній тощо) або групи близьких за щільністю металів і сплавів, з яких можлива виплавка марочних сплавів без подальшої їх переробки.

Сепаратор ФГС-70 складається з електромагнітної системи з полюсними наконечниками спеціального профілю, в міжполюсному зазорі яких встановлена камера для феромагнітної рідини, живильника початкових матеріалів і пристрою для видалення кінцевих продуктів. Необхідна щільність для розділення механічної суміші матеріалів забезпечується підбором щільності початкової феромагнітної рідини та регулюванням струму в обмотках електромагніту. При розділенні механічних сумішей, що містять мідь, і свинець, алюміній і свинець, алюміній і цинк та інші, сепаратори забезпечують отримання концентратів з взаємним змістом металів не більше 2 %. Сепаратор може бути забезпечений системою автоматичного управління технологічним процесом, зокрема для підтримки заданої щільності та рівня феромагнітної рідини.

На базі результатів випробувань сепаратора ФГС-70 ДОННІ-ПЦМ розроблена установка розділення сумішей матеріалів за їх щільністю, що включає бункер, живильник, МГС сепаратор, вузли відмивання й регенерації ФМР, насоси для перекачування феромагнітної рідини та миючого розчину, вузол автоматичної стабілізації заданої щільності.

Видалення масла й вологи. Допустимий вміст вологи (волога-масло) в шихті, що надходить на переплавку, не повинен перевищувати 4 %, а в шлаках і флюсі – 1 %. Фактично в початковій

сировині зміст вологи може досягати 10...15 %. При переробці вторинної сировини (стружки, лому, кускових відходів, флюсів, шлаків тощо) обов'язковими є операції сушки й знежирення. Сушіння, як окрему операцію, виконують в барабанних, камерних та інших сушильних установках.

Барабанні сушарки працюють за принципом протитечії – сировина й газ рухаються назустріч один одному, підведення тепла здійснюється через розвантажувальну частину сушарки. Залежно від виду палива – природного газу або мазуту – використовують відповідно форсунки або пальники, які розташовують у топці печі або в окремії виносній топці. У барабанних сушарках сушать стружку, шлами, флюси.

Камерна сушарка призначена для сушки кускового лому й відходів, які потрапляють до сушильної камери у вагонетках з сітчастими кошиками. Опалювання камери проводять мазутом або газом, які згоряють у топці, змішуються з холодним повітрям і газоходами подаються у камеру під візки з кошиками.

Знежирення й сушіння, як операції, виконують, зазвичай, для стружки кольорових металів, яка забруднена емульсією та маслом, а часто й залізом за рахунок стирання ріжучого інструменту. Первинна операція обробки стружки – подрібнення, далі вона надходить на лінію гідрохімічного або термічного знежирення.

Термічне знежирення стружки проводять у лініях, які мають такі технологічні вузли:

- прийом роздробленої стружки;
- попереднього грохочення сировини для відділення вкраплень негабаритів і сторонніх предметів;
- знежирення та сушіння (складається з барабанної сушарки з камерою доопалювання масляних та інших перегонів і системи газопиловлівлювання);
- контрольного грохочення та відсіву окалини й інших відходів;
- електромагнітної сепарації (для видалення із стружки феромагнітних вкраплень).

Після обробки в лінії знежирення та сушіння вологість стружки не повинна перевищувати 1 %, вміст змащувально-охолоджуючих рідин – 0,4%, залоза – 0,2 %, пилу й землистого засмічення – 1 %.

Істотні недоліки описаних ліній – помітне окислення стружки в процесі знежирення та сушіння, а також виділення диму в атмосферу.

Видалення вологи і масла з кускових відходів, стружки та шлаку частково відбувається в процесі дроблення шляхом передачі енергії руйнування на нагрів продуктів. У процесі руйнування розкриваються закриті порожнини, циліндри, резервуари та інші елементи відходів, що містять вологу, масло й газу. Тому обов'язковою умовою при дробленні відходів є інтенсивне провітрювання зони дроблення в дробарках. За відсутності провітрювання скупчення пилу та масляних аерозолів **може привести до вибуху**. Відходи, що транспортуються у відкритих вагонах, автомашинах або ті, що зберігаються просто неба, перед завантаженням у печі піддають сушінню в спеціальних печах з використанням газів, що відходять від плавильних печей.

У світі набули широкого застосування барабанні сушильні установки продуктивністю від 1,5 до 10 т/год для видалення з стружки змащувальної охолоджуючої рідини (ЗОР). У зарубіжній і вітчизняній практиці набули поширення малоокислювальні сушильні установки "Інтал" англійської фірми "Ньюелл Дайнфорд" і установки ДОННПЦМ (Україна), рис. 3.30.

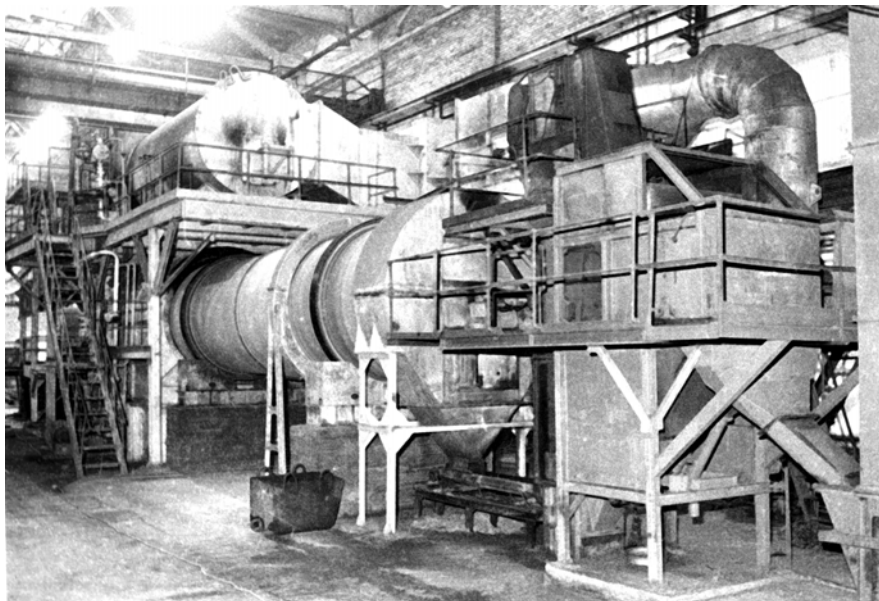


Рисунок 3.30 – Сушильна установка «Інтал», Англія

В установках "Інтал" передбачений комплекс операцій підготовки стружки до металургійного переділу: дроблення, класифікація, видалення вологи й масла, магнітна сепарація, доопалювання летючих компонентів і пиловловлювання. Видалення вологи й масла із стружки в лінії "Інтал" відбувається в сушильному барабані, розділеному на три зони. У першій зоні відбувається сушіння стружки через розігріту стінку барабана (контактне сушіння). Температуру в зоні сушіння стружки підтримують у діапазоні 300...450 °С. У початковій стружці підтримується постійне співвідношення вологи й масла шляхом подачі в стружку води або дизельного палива. У другій зоні процес сушіння протікає за рахунок тепла стружки, що надходить з першої зони. У третій зоні барабана відбувається охолодження стружки повітрям, що потрапляє в барабан через збірник повітря в торці барабана з боку вивантаження стружки. Охолоджуючи стружку, повітря нагрівається та потрапляє до другої зони барабана, з якої переносить до першої зони пари масел і води. Виходячи з барабана в камеру завантаження, пари масел запалюють від запального пальника, розташованого в торці камери завантаження, і частково згорають.

Для очищення газів, що виділяються від вуглецевмісних компонентів (оксиду вуглецю, перегонів масла і ін.), установки обладнані камерою доопалювання. Від сірчистого ангідриду, що утворюється в результаті термічного розпаду сірковмісних компонентів ЗОР (сульфофрезолу, сульфованої касторової олії та ін.), газу, що відходять, майже не очищаються.

На сушильних установках "Інтал" можна переробляти стружку з різним вмістом ЗОР і отримувати готовий продукт із залишковим вмістом масел менше 0,05 %. Питома витрата палива на 1 кг ЗОР в установці "Інтал" складає 0,9...1,1 кг умовного палива. В установці "Інтал" не використовується тепло газів, що виділяються, з температурою 500...800 °С. Димові газу після камери доопалювання розбавляються повітрям і після очищення в циклонах скидають в атмосферу.

4 МЕТАЛУРГІЯ ВТОРИННОЇ МІДІ

4.1 Переробка лому та відходів на мідній основі

Фізичні властивості міді. Мідь (Cu) є першим елементом групи 1В Періодичної системи Д.І. Менделєєва, атомний номер 29, атомна маса 63,546. Електронна конфігурація вільного атома в нормальному стані (ОК) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$. Мідь ізоморфна й кристалізується з утворенням гранецентрованої кубічної решітки типу А1. Період решітки міді при 18 °С дорівнює 0,36074 нм, а з підвищенням температури він зростає.

Поширеність міді в земній корі складає 0,01 %. Температура плавлення хімічно чистої міді 1083 °С, температура кипіння 2325 °С. Електрохімічний еквівалент для двовалентної міді Cu^{2+} дорівнює 1,186 г/(А·год.).

Механічні й електротехнічні властивості міді різко змінюються залежно від наявності домішок у ній. На механічні властивості міді – пружність, пластичність, в'язкість, твердість і тощо впливає також попередня механічна обробка, наприклад, пресування, плющення, а також температурна обробка та ін. Вплив пресування на властивості міді видно вже з того, що деформованій міді можна додати щільність від 8830 до 8940 кг/м³.

Хімічні властивості міді. Нормальний електродний потенціал реакції $\text{Cu} - 2e \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$ дорівнює 0,34 В, а реакції $\text{Cu} - e \leftrightarrow \text{Cu}^+$ дорівнює – 0,52 В. У сполуках мідь проявляє такі ступені окислення: +1, +2 і рідко +3. Мідь має задовільну корозійну стійкість у атмосферних умовах при кімнатній температурі. Корозійна стійкість міді, як правило, тим вища, чим чистіша мідь. Найбільш шкідливі домішки – кисень, сірка, вісмут, свинець, залізо. Сухе повітря та волога при кімнатній температурі порізно не діють на мідь, але у вологому повітрі, що містить CO_2 , на поверхні міді утворюється зелена плівка основного карбонату. При нагріванні на повітрі вище 185 °С мідь покривається шаром двооксиду міді Cu_2O , який при 1025 °С переходить у оксид міді CuO . При нагріванні мідь розчиняється в сірчаній і азотній кислотах, а також в аміаку.

Вологий хлор взаємодіє з міддю при звичайній температурі, утворюючи CuCl_2 , добре розчинний у воді. Мідь легко з'єднується з іншими галогенами. Особливу спорідненість виявляє мідь до сірки й селену. З воднем, азотом і вуглецем мідь не реагує навіть при високих температурах.

Механічні властивості міді. Як міжнародний стандарт (IACS) прийнята щільність міді, що дорівнює 8890 кг/м^3 , при температурі $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Щільність міді ρ залежить від її чистоти та способу виробництва. Щільність електротехнічної міді за МЕК (1913 р.) складає 8890 кг/м^3 , при цьому: при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ – 8920 ; при $1083 \text{ }^\circ\text{C}$ (твердий стан) – 8032 кг/м^3 ; при $1083 \text{ }^\circ\text{C}$ (рідкий стан) – 7990 кг/м^3 . Зміна щільності міді при плавленні складає $4,1 \%$. Лита мідь має щільність 8920 кг/м^3 . При нагріві щільність міді зменшується унаслідок розширення решітки; при плавленні вона знижується на 5% (табл. 4.1).

Таблиця 4.1 – Щільність міді марки М1 при різних температурах

| | | | | | | | | | | |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $t, \text{ }^\circ\text{C}$ | 20 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 | 1100 | 1200 | 1300 | 1400 |
| $\rho, \text{ кг/м}^3$ | 8890 | 8680 | 8610 | 8550 | 8470 | 8400 | 7960 | 7860 | 7770 | 7700 |

Температура плавлення міді $t_{\text{пл}} = 1083 \text{ }^\circ\text{C}$, температура кипіння $t_{\text{кип}} = 2595 \text{ }^\circ\text{C}$, характеристична температура $\theta_D = 345 \text{ K}$, питома теплота плавлення $\Delta H_{\text{пл}} = 239 \text{ кДж/кг}$, питома теплота випаровування $\Delta H_{\text{вип}} = 4790 \text{ кДж/кг}$.

Електричні властивості міді. Висока електро- та теплопровідність міді – основні властивості, що обумовлює її широке застосування в техніці. Електроопір міді в твердому стані залежить від багатьох чинників і в першу чергу від чистоти металу, тобто від спектру й концентрації наявних домішок. Домішки та легуючі елементи зменшують електропровідність міді (рис. 4.1 і 4.2), підвищують її питомий електроопір.

Широке використання нелегованої міді в електротехніці визначило початковий напрямок досліджень – вивчення впливу домішок на електроопір і інші властивості.

Паралельно з вивченням впливу домішок на різні властивості відбувалося поступове, але неухильне посилювання вимог до зниження вмісту майже всіх присутніх у технічній міді домішок.

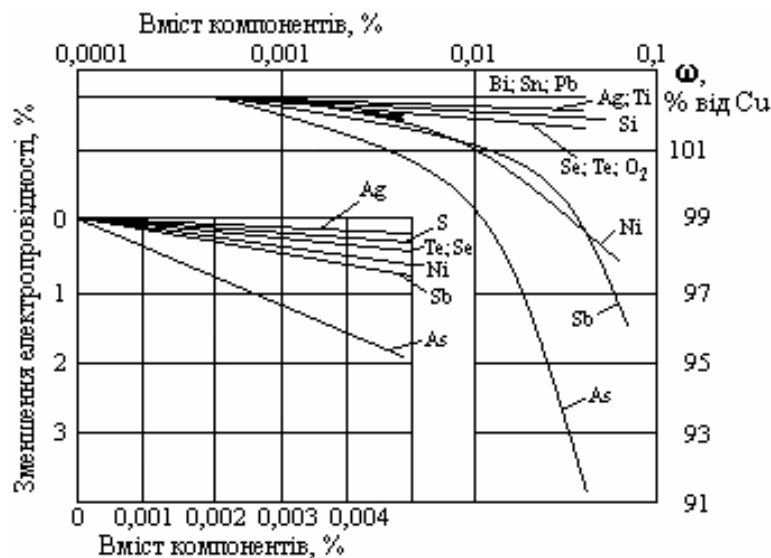


Рисунок 4.1 – Вплив домішок на електропровідність безкисневої міді

Особливо істотне підвищення чистоти нелегованої міді було потрібне у зв'язку з інтенсивним розвитком електронної техніки.

Зараз створені марки міді з електропровідністю, що перевищує міжнародний стандарт IACS. Згідно з цим еталоном для електротехнічного призначення була визнана відпалена мідь з електричним опором, що дорівнює 0,017241 мкОм·м (електропровідністю – 58 МСм/м), яке було прийнято за 100 %. Вже отриманий метал, електропровідність якого помітно перевищує це значення (102...103 % від значення по IACS).

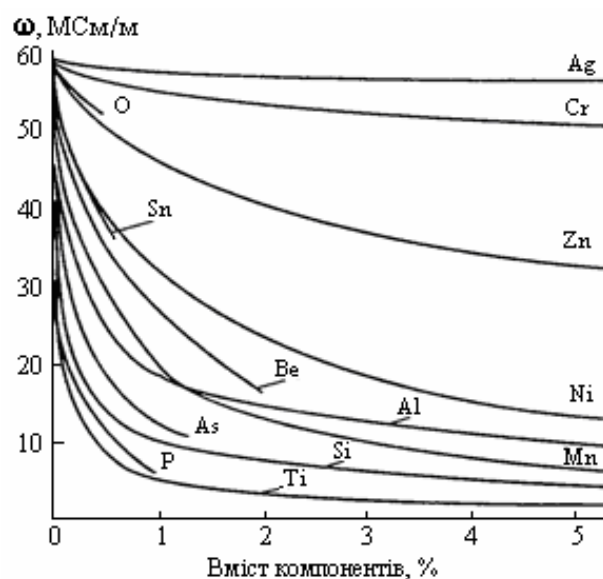


Рисунок 4.2 – Вплив легуючих елементів на електропровідність міді

Найменший питомий електричний опір має мідь, очищена зонною плавкою, з мінімальною кількістю домішок (99,999 % Cu) – 0,0166 мкОм·м, що відповідає електропровідності 60,2 МСм/м. Максимальна електропровідність міді промислової чистоти (М00б) складає 59 МСм/м, американський стандарт ASTM F-68 також для спеціальної марки міді С10100, вживаної в електронній техніці, регламентує електропровідність не менше 59 МСм/м (101 % від значення по ІАСС).

Технологічні властивості міді. Домішки, що присутні в міді й потрапляють у неї при плавленні, дуже впливають на фізичні й технологічні властивості.

Температура литва міді 1150...1230 °С. Лінійна усадка при литві в кокіль 2,1 %, рідкотекучість (литво в пісок) – 0,35 м.

Мідь високопластична у відпаленому стані, при обробці тиском втримується без проміжного відпалу обжимання до 85...95%. Вакуумна плавка покращує пластичність міді.

Широке застосування міді в промисловості обумовлене її високою електричною провідністю, пластичністю, хорошою корозійною стійкістю, теплопровідністю, хорошими ливарними якостями тощо. З кольорових металів мідь поступається за рівнем споживання тільки алюмінію. Основні споживачі міді та її сполук у розвинених країнах:

- електротехніка й електроніка (обмотки в електромашинах, дроти, кабелі, шини, деталі в телеграфних, телефонах і радіотелевізійних апаратах, друкарські схеми);
- машинобудування (теплообмінники, криогенні установки, опріснювальні установки);
- транспорт (деталі й вузли вагонів, тепловозів, суден, літаків, сигнальних пристроїв);
- побутова техніка (пральні машини, кондиціонери, годинники тощо);
- будівельні матеріали (газова, повітряна, водяна, парова розподільна арматура, декоративні прикраси);
- хімічна промисловість (каталізатори, фарби тощо.);
- сільське господарство (отрутохімікати).

У техніці набули застосування сплави: мідь з цинком – латунь; з оловом, алюмінієм, кремнієм, свинцем, берилієм – бронза; нікелем – мельхіор, константан, нейзильбер, монель-метал; марганцем – манганін та інші складні сплави.

Сплавам міді властива підвищена, корозійна стійкістю в атмосферних умовах. Мідь у значній кількості використовують у сплавах, як легуючий компонент.

Використовується мідь і як легуюча присадка до залізних сплавів для поліпшення їх властивостей. Так, присадка міді до конструкційних сталей підвищує їх межу текучості, корозійну стійкість і збільшує прожарюваність.

Мідь має природні бактерицидні властивості, а тому є найбільш відповідним матеріалом для дверних ручок, поручнів, повітроводів у місцях великого скупчення людей з метою зниження ефективності бактерійного обміну.

Мідь відчутно або помітно присутня в повсякденному житті будинку або в офісі, в промисловості й на відпочинку. Світло, електро побутові прилади, телефони, комп'ютери й кондиціонери використовують неперевершену властивість міді передавати електрику й тепло з найбільшою ефективністю з усіх некоштовних металів.

Способи отримання міді. Мідь входить до складу більш ніж 200 мінералів, проте лише небагато з них (приблизно 40) мають промислове значення. Найважливіші мінерали, що входять до складу мідних руд – халькозин, або мідний блиск; халькопірит, або мідний колчедан; малахіт.

Руди, що містять мідь, як правило, поліметалеві й окрім міді містять: цинк, нікель, молібден, кобальт, сірку, селен, телур, індій, германій, свинець, гадоліній, срібло, золото. Сьогодні вже переробляються руди, що містять від 0,7 до 3 % міді.

Мідь та її сплави з якнайдавніших часів посідали особливе місце в житті людства. Цілий період в історії цивілізацій названий ім'ям сплаву міді з оловом – бронзове століття. Мідь та її сплави успішно використовуються як в побуті, так і у виробках військового призначення – мечі, гармати, гільзи тощо. Враховуючи особливу

роль міді у військових цілях (снаряди, гільзи, патрони, кулі), її називають що *елементом пострілу*.

З розвитком електротехніки у XIX...XXI ст., споживання міді для виробництва провідників струму, двигунів, генераторів і тому подібне з року в рік збільшувалося.

У XX ст. потреба в міді, у зв'язку з розвитком радіо, стала ще значнішою.

Відкриття в середині XX столітті напівпровідників, а потім освоєння мікросхем і перехід на комп'ютеризацію й мініатюризацію вимагали від металургів не тільки збільшення об'єму виробництва міді, але й різкого поліпшення якісних характеристик міді та її сплавів.

З іншого боку, зросли об'єми утворення відходів виробництва (стружка, брак виробів, шлаки й тому подібне) і відходів споживання – лому.

При цьому, якщо відходи виробництва практично зберігають свої фізичні характеристики (вид відходів, хімічний склад) впродовж сторіч, то відходи споживання (лом) – поняття соціальне. Фізичні характеристики лому відображають рівень розвитку суспільства, техніки й технології. Так, наприклад, телевізор 50-х років XX сторіччя містив приблизно 5...10 кг міді, а на початку XXI сторіччя телевізор містить менш 1кг міді.

При цьому мідь та її сплави в радіо- й електротехнічному ломі зараз являють собою багатокомпонентний лом, який розосереджений за об'ємом виробів у вигляді напилення, покриття, мікроприводів, мініатюрних трансформаторів, котушок, роз'ємів і тому подібне.

Серед важких кольорових металів, вироблюваних з лому і відходів, за об'ємом випуску перше місце займає мідь та її сплави. Це пов'язано з великим металевим фондом міді і наявністю великих спеціалізованих підприємств, що переробляють як сировину чисту мідь (кабельні заводи, підприємства електротехнічних виробів, металургійні заводи з виробництва міді та сплавів на її основі, машинобудівні заводи й тому подібне).

Особливо гостро стоїть питання задоволення потреби в міді в Україні, оскільки в країні відсутня рудна база міді. Отже, викорис-

тання вторинної міді з вторинної мідної сировини є першорядним завданням для українських заводів споживачів міді. Технологічний процес виробництва вторинної міді, як правило, завершується вогняним або електролітичним рафінуванням. Вторинна мідь, що пройшла електролітичне рафінування, за якістю та властивостям нічим не відрізняється від катодної міді, отриманої в результаті переробки мідних руд, тобто первинної міді.

Залежно від способу отримання, розрізняють такі види міді: мідь електролітичного рафінування (катодна), вогняного рафінування, електролітична переплавлена, безкиснева, кисневмісна та розкислювальна. Мідь, що розкислена фосфором, класифікується як мідь з низьким вмістом фосфору (0,005...0,012 % від маси).

Позначення міді, прийняті в різних країнах, наведена далі:

- 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.

Найбільш поширені такі виробничі цикли при отриманні вторинної міді:

- плавка в шахтній (полум'яній) печі;
- продування в конверторі;
- вогняне рафінування в полум'яних печах;
- рафінування електролізом з розчинними анодами.

За останній час в Україні було збудовано й освоєно декілька цехів з виробництва рафінованої міді в містах: Одеса, Запоріжжя, Артемівськ, Костянтинівна (Донецька область).

Об'єм світового споживання рафінованої міді неухильно зростає. Динаміка споживання рафінованої міді в світі в період 1993-2001 рр. наведена в табл. 4.2.

Таблиця 4.2 – 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 |
| <i>Всього в світі</i> | 10995 | 12165 | 13093 | 15798 | 14206 | 15084 | 15662 |

Перше місце в світі за споживанням рафінованої міді займає США $\approx 25\%$. У числі основним споживачем рафінованої міді є також Японія ($\approx 11\%$), Китай ($\approx 10\%$) і Німеччина ($\approx 8\%$). У зв'язку з неухильним зростанням споживання рафінованої міді зростає і її виробництво, табл. 4.3.

Таблиця 4.3 – Динаміка виробництва рафінованої міді, тис. т

| Країни континенти | Роки | | | | | | |
|-----------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 1993 | 1995 | 1987 | 1998 | 1999 | 2000 | 2001 |
| Німеччина | 632 | 616 | 673 | 808 | 696 | 708 | 720 |
| Польща | 404 | 407 | 441 | 516 | 477 | 479 | 478 |
| Бельгія | 379 | 376 | 386 | 496 | 388 | 416 | 423 |
| ЄВРОПА | 2179 | 2199 | 2550 | 2970 | 1862 | 1895 | 2600 |
| Японія | 1189 | 1188 | 1279 | 1494 | 1342 | 1397 | 1435 |
| Китай | 733 | 1080 | 1230 | 1176 | 1140 | 1260 | 1307 |
| Казахстан | 318 | 255 | 302 | 388 | 363 | 410 | 425 |
| АЗІЯ | 2940 | 3245 | 3649 | 4120 | 3614 | 3880 | 4055 |
| США | 2252 | 2280 | 2450 | 2848 | 2132 | 1830 | 1830 |
| Чилі | 1268 | 1491 | 2116 | 2640 | 2666 | 2699 | 2795 |
| Канада | 361 | 573 | 560 | 632 | 541 | 546 | 593 |
| АМЕРИКА | 4691 | 5914 | 6001 | 7092 | 6379 | 6000 | 6400 |
| АФРИКА | 612 | 502 | 512 | 488 | 623 | 391 | 437 |
| Росія | 537 | 560 | 627 | 714 | 1745 | 1870 | 1943 |
| <i>Всього в світі</i> | 11306 | 11818 | 13630 | 15768 | 14410 | 14756 | 15489 |

Основна кількість міді споживається промисловістю у вигляді деформованих сплавів, випуск яких безперервно збільшується. Науково-технічний прогрес у галузях промисловості, які використовують мідь, особливо в такій, як електронна техніка, що інтенсивно розвивається, диктує посилені вимоги до чистоти металу за домішками, до якості деформованих сплавів і до якості деталей і вузлів, що виготовляються з мідного прокату.

У зв'язку з відсутністю в Україні виробництва міді з руди – первинної міді, її виробництво побудоване на двох аспектах:

- імпорт катодної міді, напівфабрикатів, виробів;
- залучення до переробки лому й відходів міді та мідних сплавів.

Україна має достатні виробничі потужності для виробництва прокату з міді та її сплавів, але в останні роки окреслилася стійка тенденція по зростанню імпорту міді та її сплавів (табл. 4.4).

Таблиця 4.4 – Динаміка імпорту міді та мідних сплавів до України, т

| Найменування | Роки | | |
|-------------------------------|-------|--------------|--------------|
| | 2003 | 2004 | 2005 |
| Мідь і сплави, всього | 28141 | 28783/45083* | 37335/54060* |
| Мідь рафінована | 9714 | 13701 | 10800 |
| Прутки, бруски і тому подібне | 1167 | 1066 | 1771 |
| Дріт, катанка | 9905 | 6804 | 14100 |
| Плити, листи, стрічки | 2592 | 2162 | 1771 |
| Сурми, фітинги | 3749 | 3710 | 5719 |
| Інші | 1011 | 1784 | 3174 |

* У знаменнику експорт міді та мідних сплавів з України

Що стосується другого аспекту, залучення до переробки лому й відходів, то тут спостерігаються чітка тенденція. Україна в СРСР була одним з основних споживачів міді та її сплавів, мала потужну машинобудівну індустрію. Це видно з об'ємів споживання міді та її сплавів, табл.4.5.

Таблиця 4.5 – Динаміка споживання Україною міді та її сплавів, тис. т

| Об'єми виробництва | Роки | | | | | | |
|--------------------|------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| | 1985 | 1990 | 1995 | 1998 | 2001 | 2003 | 2005 |
| | 297 | 325,1 | 64,66 | 64,07 | 70,36 | 69 | 70 |

Динаміка споживання міді та її сплавів представлена в табл.4.6, указує на різке зниження її споживання машинобудуванням і промисловістю в цілому. За період 2000-2005г.г. ÷заготівля знизилася до 70тис.т, табл. 4.6.

Таблиця 4.6 – Об’єми заготівлі та споживання відходів міді та її сплавів в Україні

| Роки | Споживання, тис. т | Заготівля, тис. т | | |
|------|-----------------------|---------------------------|----------|-------------------|
| | | Всього лому і відходів | Відходів | % к споживанню |
| 1985 | 297,0 | 132,5 | 79,5 | 26,8 |
| 1990 | 325,1 | 119 | 66,33 | 20,4 |
| 1995 | 64,66 | 41,3 | 7,43 | 11,5 |
| 1997 | 57,3 | 118,0 | 8,8 | 15,4 |
| 1999 | 63,0 | 145,0 | 9,0 | 14,3 |
| 2001 | 70,36 | 121,0 | 9,6 | 13,64 |
| 2003 | 69,0 | 82,0 | 7,8 | 11,15 |
| 2005 | 70,0 | 70,0 | 7,5 | 10,2 |

Слід відзначити істотну зміну видової структури заготовлюваного лому й відходів міді та її сплавів за період 1985-2005 рр. До 1990 р. найбільш значущими видами в структурі заготівлі були стружка, обріз, шлак (56,6 %). Об’єм утворення стружки складав 32,2 %. На сучасному етапі (2000-2006 рр.) основну частку в заготівлі складає електротехнічний лом (кабель, провідники струму й тому подібне), а стружка складає всього лише 0,3 % від всього об’єму утворення лому.

Характеристика марок міді. Відповідно до ГОСТ 859-2001 марки міді за хімічним складом і способам металургійної переробки (способам рафінування) ділять на п’ять груп:

1) мідь вогняного рафінування, яку виплавляють у звичайних печах (вміст – 99,5...99,7 %);

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

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

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

5) мідь, виплавлена у вакуумі (зміст – 99,95...99,99 %).

Первинне рафінування для отримання чорної міді здійснюється у відкритих плавильних печах. Процес рафінування відбувається в дві стадії – окислення й подальше відновлення міді (можливе багаторазове повторення). Окислювальне рафінування засноване на переважній порівняно з міддю схильності багатьох домішок до окислення й видалення їх з розплаву у вигляді шлаків або шляхом сублімації їх у газову фазу. Після завершення операції окислювального рафінування метал насичений киснем, який утворює в розплаві двооксид міді – Cu_2O .

Друга стадія рафінування полягає у відновленні окисленої міді. Відновлення проводять сировою деревиною (дражніння), пилоподібним вугіллям, мазутом або природним газом при $\alpha \approx 0,7...0,8$, що містить термічно нестійкі вуглеводи. Цей процес зводиться до взаємодії двооксиду міді з воднем, оксидом вуглецю й вуглецем. У результаті вогняного рафінування отримують аноди, які направляють на електролітичне рафінування, після якого отримують катоди. Обидва процеси рафінування є підготовчими для проведення тоншого рафінування (дегазації) від залишкового кисню, водню, азоту.

Найскладніше проводити рафінування від невеликих кількостей кисню, що залишився після електролітичного рафінування. Існує три основні напрямки подальшого розкислювання міді:

- рафінування шляхом введенням всередину розплаву твердих або газоподібних хімічних розкислювачів;
- рафінування при взаємодії поверхневих шарів розплаву з твердими або газоподібними хімічно активними речовинами, що входять до складу флюсів і захисної атмосфери;
- рафінування шляхом дії вакууму на розплавлений метал.

За механізмом дії на розплав розкислювачі ділять на об'ємні й поверхневі: об'ємні вводять всередину розплаву, поверхневі присутні як добавки до покривних флюсів, які закривають дзеркало роз-

плавленого металу зверху. На рис.4.3 показаний графік, що характеризує розкислювальну здатність ряду хімічних елементів в рідкій міді при 1250 °С.

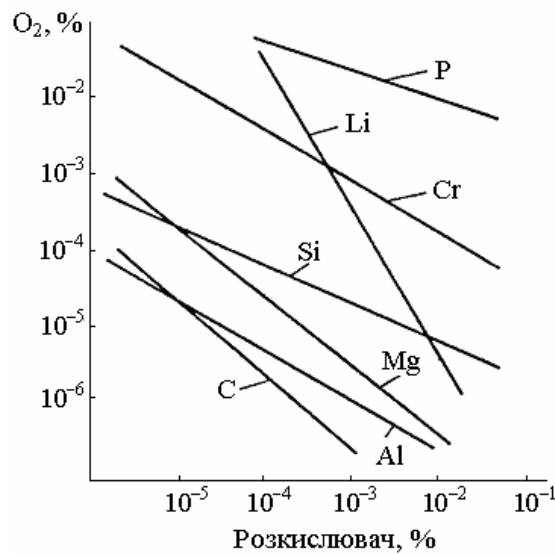


Рисунок 4.3 – Вплив розкислювачів на вміст кисню в міді

Очевидно, що 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 у оксиди.

Найбільш складний і відповідальний спосіб рафінування застосовується при виробництві безкисневої міді (марки М00б, М0б, М1б).

Поняття безкиснева мідь значною мірою умовне. Воно стосується міді не тільки з обмеженим складом домішок і змістом кисню не більше 0,003 %, але й означає особливий технологічний спосіб отримання металу високого ступеня очищення від шкідливих домішок і, перш за все, від кисню. Рафінування при отриманні безкисневої міді здійснюється без введення всередину розплаву якогось розкислюючого хімічного елемента, але з використанням у якості розкислювача 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 й відновної атмосфери.

Другий спосіб отримання безкисневої міді – це проведення рафінуючого плавлення у вакуумі (електронно-променева, індукційна, дугова плавка). Мідь, виплавлена у вакуумі, має приблизно такий же низький зміст кисню й відрізняється від безкисневої міді, отриманої методом відкритої плавки, навіть дещо меншим змістом летючих домішок, що мають високу пружність пари. Вона може конкурувати з безкисневою міддю за хімічним складом.

У принципі, високий рівень очищення міді від кисню можна отримати введенням всередину розплаву якогось розкислюючого елемента, наприклад фосфору. Проте використання такого способу рафінування приводить до збереження залишкової кількості розкислювача – фосфору в міді й до неминучого зниження її електропровідності, що у багатьох випадках для матеріалів електротехніки неприйнятне.

Аналогічні за хімічним складом марки міді є в стандартах інших країн. За кордоном значного поширення набула безкиснева мідь високої електропровідності.

У США випускають два типи безкисневої міді. Перший використовується для електроніки, він містить мідь або мідь з сріблом не менше 99,99 % (відповідає міді марки М00б за ГОСТ 859-2001). Для марок міді такого призначення накладаються дуже жорсткі обмеження що до суми деяких домішок (сума Se, Ti, Bi, As, Sb, Sn і Mn не повинна перевищувати 0,004 %).

За хімічним складом цьому призначенню відповідає марка міді С10100 (табл. 4.5), що випускається відповідно до ASTM-B-4 (США) та 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 змісту фосфору на рівні не більше 0,003 %.

Безкиснева мідь другого виду використовується в електротехніці. Вона містить не менше 99,95 % міді або міді з сріблом. За ГОСТ 859-2001 такому хімічному складу відповідають марки М0б з 99,97 % Cu і 0,001 % O₂ і М1б з 99,95 % Cu і 0,003 % O₂. За стандартом ASTM-B-4 (США) до другого виду належать такі марки міді: С10200- торгове позначення OFHC, додатковий індекс HC позначає

високу електропровідність з 99,95 % Cu; C10300 з 99,95 % Cu з обмеженням за змістом фосфору не більше 0,005 %; C10400 з 99,95% Cu, із змістом срібла 0,027...0,035 %; C10500 з 99,95 % Cu, із змістом срібла 0,034...0,44 %; C10700 з 99,95 % Cu із змістом срібла 0,086...0,1%.

Вплив домішок на структуру та властивості міді. Мідь є найважливішим матеріалом для електро- й радіотехніки. Чиста не-легована мідь повинна володіти високою тепло- й електропровідністю. Всі домішки, розчинені в твердій міді, знижують її електропровідність. Тому до технічної міді висуваються жорсткі вимоги не тільки що до обмеження вмісту окремих елементів, але й до сумарної їх кількості в металі (табл. 4.4). Особливо високі вимоги висуваються до марок міді, використовуваних у електронній техніці. У цих марках обмежується не тільки сумарна кількість домішок, але й сума окремих груп елементів. Це стосується, зокрема, американської марки міді C10100 (табл. 4.5), яка містить не менше 99,99% Cu.

Посилені вимоги до чистоті и металу висуваються також до мікро- і низьколегованим мідним 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, свинцю, сурми, миш'яку, сірки, кадмію, кисню, нікелю, заліза, марганцю, олова, селену, срібла, фосфору, цинку да інших елементів.

За характером фізико-хімічної взаємодії з міддю домішки ділять на три основні групи. До першої групи належать метали (Ni, Fe, Mn, Zn, Ag, Sn, Cd, Sb), розчинні в міді в твердому стані. Другу групу представляють Bi і Pb – елементи, практично нерозчинні в міді в твердому стані, які утворюють з нею легкоплавкі евтектики. Третю групу утворюють напівметалеві й неметалеві елементи (O, S, P, Ti, Se, As і ін.), які утворюють з нею хімічні сполуки, а розчинність їх у твердій міді (за винятком фосфору) – вкрай 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, і часто дуже істотно, знижують електро- й теплопровідність міді. Тому їх зміст, особливо в марках безкисневої міді М00б і М0б, обмежується тисячними долями відсотка (табл. 4.7).

Таблиця 4.7 – Марки міді за національними стандартами

| Вміст Cu+Ag, % (до маси), не менш | За національних стандартів | | | | Стандарт ISO | ГОСТ 859-2001 |
|---|----------------------------|----------------|---|------------|---|---------------|
| | США | Франція | Німеччина | 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-Al | E2-Cu58 E-Cu57 | C1100 | Cu-ETR ¹⁾ ISO/R 1431 | M1 M1y |
| МІДЬ ВОГНЯНОГО РАФІНУВАННЯ | | | | | | |
| 99,90 | C11020 | Cu- a2 | E2- Cu58 | – | Cu-FRHC ²⁾ ISO/R 1428 | – |
| 99,85 | C12500 | Cu- a3 | E- Cu57 | – | Cu-FRTP ³⁾ ISO/R 1429 | – |
| МІДЬ РОЗКИСЛЕНА ФОСФОРОМ | | | | | | |
| 99,90 99,90 | C10200 | Cu-в2 Cu-в1 | SE-Cu ⁴⁾ , Sw-Cu SF-Cu | C1201 – | Cu-DLP, ISO/R1430 Cu-DHP ISO/R1430 | M1p – |
| МІДЬ БЕЗКИСНЕВА | | | | | | |
| 99,95 99,99 | C10200 C10100 | Cu-C2 Cu-C1 | OF-Cu – | C1020 – | Cu-OF Cu-OFE | M0б M00б |

¹⁾ Масова частка кисню в міді CU-TTP від 0,02 до 0,07 %.

²⁾ CU-FRHC – мідь вогняного рафінування високої електропровідності.

³⁾ CU-FRTP – мідь вогняного рафінування низької електропровідності.

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

Найбільш шкідливий вплив на механічні й технологічні властивості міді має *вісмут*. У системі Cu-Vi утворюється легкоплавка евтектика, температура плавлення якої (270 °C) всього на один градус нижча за температуру плавлення вісмуту (рис. 4.4.).

Розчинність вісмуту в твердій міді дуже мала й не перевищує 0,001 %, а склад евтектики майже збігається з чистим вісмутом.

Тому евтектичні прошарки практично з чистого вісмуту виділяються за межах зерен при дуже малих кількостях вісмуту й зумовлюють крихкість міді. Вміст вісмуту навіть у міді марки МЗр обмежений 0,003 % (табл. 4.8).

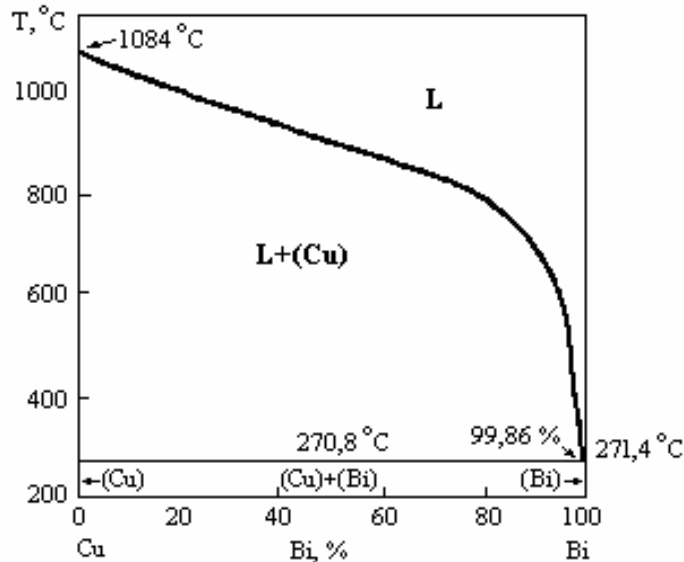


Рисунок 4.4 – Діаграма стану системи Cu-Bi

Сурма - аналог вісмуту, але завдяки значно більшій її розчинності в міді значно менше впливає на властивості. Гранична розчинність сурми в міді складає 9,5 % при температурі 645 °C. З пониженням температури розчинність різко зменшується. Через виділення на межах зерен надмірної фази Cu_2Sb при плющенні й волочінні сурма викликає крихкість. Тому вміст сурми обмежують 0,06 %, але навіть така кількість знижує електропровідність міді на 9...11 %. Мідь використовується для кабельно-провідникової продукції, коли при виготовленні провідників застосовують холодну деформацію з великими обжиманнями, вміст сурми повинна мати ще менший (табл. 4.8.).

Промисловістю країн СНД випускається шістнадцять марок міді. Марки міді згідно з ГОСТ 859-2001 та аналоги зарубіжних країн наведені в табл. 4.8. Згідно з ГОСТ 859-2001 марки міді позначають буквою «М», а подальші цифри показують ступінь чистоти, букви після цифр позначають метод очищення або особливість застосування: **к** – катодна; **р** – рафінована з розкислюванням; **ф** – розкислена фосфором; **б** - безкиснева мідь.

Таблиця 4.8 – Хімічний склад (%) і застосування технічної міді, ГОСТ 859-2001

| Мар-ка | Спосіб отримання | Cu, не менше | Cu+Ag, не менше | Домішки, не більше | | | | | | | | | | | Області застосування | |
|---------------------------------|---|--------------|-----------------|--------------------|--------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|---------------|---|-------|
| | | | | Bi | Sb | As | Fe | Ni | Pb | Sn | S | O | Zn | P | | |
| КАТОДИ | | | | | | | | | | | | | | | | |
| M00к | Електролітичне рафінування | – | 0,002 (Ag) | 0,0002 | 0,0004 | 0,0005 | 0,001 | 0,002 | 0,0005 | – | 0,002 | 0,01 | – | 0,0015 | Для 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 | 0,002 | 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 | 0,002 | 0,01 | 0,03 | 0,004 | 0,002 | | |
| ЗЛИВКИ ТА НАПІВФАБРИКАТИ | | | | | | | | | | | | | | | | |
| M00б | Переплавка катодів у відновлюваній, інертній, або у вакуумі | 99,9 | – | 0,0005 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,0003 | Для провідників струму та сплавів високої чистоти (електроніка) | |
| M0б | | – | 99,7 | 0,001 | 0,002 | 0,002 | 0,004 | 0,002 | 0,003 | 0,002 | 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 | 0,002 | | |
| 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 | | |
| 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 розкисленням | – | 99,90 | 0,001 | 0,002 | 0,002 | 0,005 | 0,002 | 0,005 | 0,002 | 0,005 | 0,01 | 0,005 | 0,002...0,012 | Для провідників струму, прокату й бронз, без олова | |
| M1ф | | – | 99,90 | 0,001 | 0,002 | 0,002 | 0,005 | 0,002 | 0,005 | 0,002 | 0,005 | – | 0,005 | 0,012...0,04 | | |
| M2р | | – | 99,70 | 0,002 | 0,005 | – | 0,05 | 0,2 | 0,01 | 0,05 | 0,01 | 0,01 | – | 0,005...0,06 | | |
| M3р | | – | 99,50 | 0,003 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,2 | 0,03 | 0,05 | 0,01 | 0,01 | – | 0,005...0,06 | | |
| M2 | Вогняне рафінування і переплавка відходів | – | 99,70 | 0,002 | 0,005 | 0,01 | 0,05 | 0,2 | 0,01 | 0,05 | 0,01 | 0,07 | – | – | Для сплавів, оброблюваних тиском | |

Свинець, як і вісмут, практично є нерозчинним у твердій міді й утворює з нею легкоплавку евтектику при 326 °С. Евтектика в системі Cu-Pb за структурою складом майже збігається з чистим свинцем (99,96% Pb). Тому при невеликому вмісті свинцю на межах зерен з'являються евтектичні виділення. Свинець не приводить до холодоламкості міді, оскільки він пластичний, але через низьку температуру плавлення евтектики зумовлює гарячоламкість. Унаслідок дуже незначної розчинності в міді свинець не має помітного впливу на її електро- й теплопровідність, але помітно покращує обробкуваність різанням.

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

Селен, як і сірка, утворюють з міддю крихку сполуку Cu_2Se (рис.4.5).

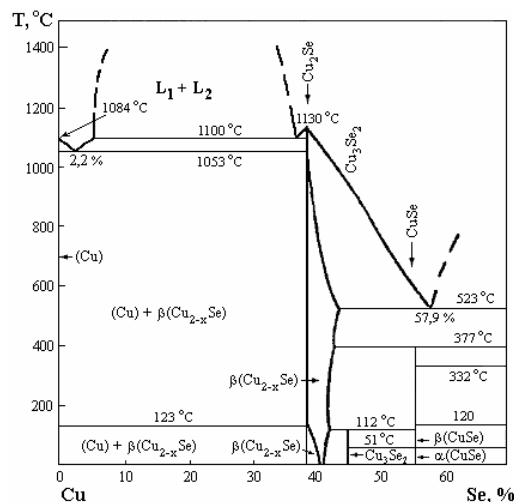


Рисунок 4.5 – Діаграма стану системи Cu-Se

Розчинність селену в твердій міді дуже мала (менше 0,001 % при 500 °С), тому при найменших 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.

Нікель утворює з міддю безперервний ряд твердих розчинів. Він, як і марганець, знижує електро- й теплопровідність міді. Про-

те, на відміну від марганцю, вплив нікелю на ці характеристики значно слабший.

Олово має високу розчинність в твердій міді. Гранична розчинність олова в міді при евтектоїдній температурі 586 °С складає 15,8 %. Домішки олова в міді також присутні в твердому розчині при кімнатній температурі, що викликає зниження електро- й теплопровідності. Завдяки високій розчинності легкоплавке олово на відміну від свинцю та вісмуту має незначний вплив на оброблювану тиском мідь.

Цинк, що міститься як домішки в стандартних марках технічної міді, незначною мірою впливає на електро- й теплопровідність і механічні властивості міді. Проте у виробках з високою електропровідністю міді, що працюють в умовах високого вакууму, цинк унаслідок високої пружності пари є шкідливою домішкою.

Кисень, є шкідливою домішкою в міді. Він присутній у вигляді закису Cu_2O , який з міддю утворює евтектику $\text{Cu}+\text{Cu}_2\text{O}$ (рис.4.6).

Розчинність кисню в твердій міді мала, а її гранична концентрація при евтектичній температурі 1066 °С складає всього 0,008 %, з пониженням температури вона різко зменшується. Тому при дуже малій концентрації кисню в структурі міді присутній крихкий закис міді. Сполука Cu_2O негативно впливає на пластичність, технологічність і корозійну стійкість міді. Крім того, наявність кисню в металі складноє процеси лудіння, паяння та зварювання.

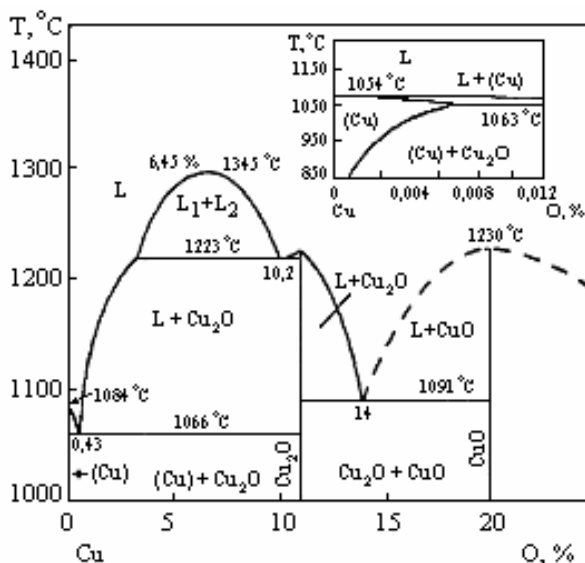


Рисунок 4.6 – Діаграма стану системи Cu-O

Телур – аналог селену, утворює з міддю сполуку CuTe , яка в твердій міді практично не розчиняється (рис. 4.7). У системі Cu-Te при температурі 1051°C утворюється евтектика Cu-CuTe . Крихка евтектика виникає 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 незначною мірою знижує електропровідність міді та покращує її оброблюваність різанням.

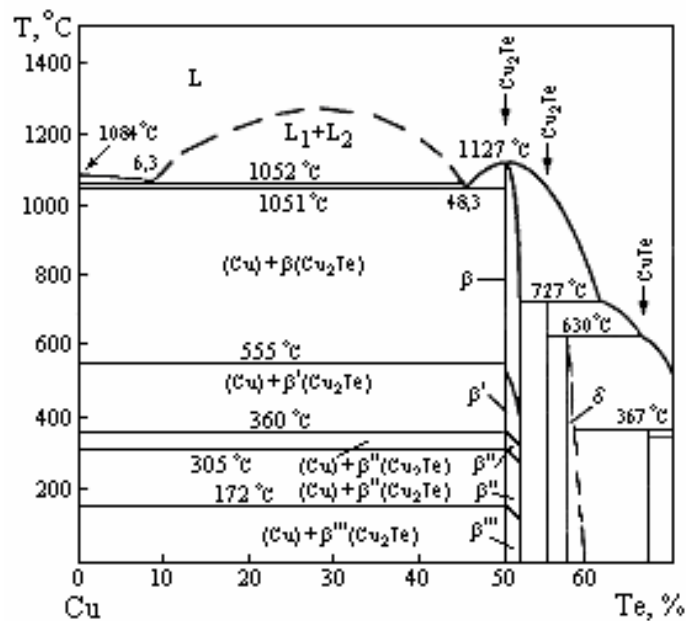


Рисунок 4.7 – Діаграма стану системи Cu-Te

Фосфор - один з основних розкислювачів міді. Гранична розчинність фосфору в твердій міді при евтектичній температурі 714°C складає $1,7\%$. Зі зниженням температури вона зменшується до $\sim 0,5\%$ при 280°C . Різке зниження електро- й теплопровідності міді при вмісті малих домішок 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 розкислення різко знижує її електро- й теплопровідність: вміст фосфору в межах $0,013\text{...}0,05\%$ знижує електропровідність на $20\text{...}30\%$. Тому в марках безкисневої міді (M00б, M0б, M1б) обмежується вміст фосфору тисячними частинами відсотка, що робить неможливим використання його як розкислювача.

Марганець при кімнатній температурі має високу розчинність у міді, а високотемпературна модифікація марганцю утворює з міддю безперервний ряд твердих розчинів. Марганець є шкідливою домішкою в провідниковій міді, оскільки різко знижує електро- й теплопровідність.

Сполуки міді та їх властивості. Як представник перехідних елементів з недобудованими електронними оболонками мідь має змінну валентність і утворює сполуки на основі іонів одновалентної міді Cu^+ та двовалентної міді Cu^{2+} . Відповідно до цього вона дає прості з'єднання: з киснем – двооксид міді Cu_2O та оксид міді CuO ; з сіркою – напівсірчисту мідь Cu_2S і сірчисту мідь CuS ; з хлором – Cu_2Cl_2 і CuCl_2 ; з іонами SO_4^{2-} - Cu_2SO_4 (табл.4.9).

Таблиця 4.9 – Основні характеристики простих сполук міді

| Властивості | Cu_2O | CuO | Cu_2S | CuS |
|---|-----------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|
| Питома маса в твердому стані, ($\times 10^3$ кг/м ³) | 6,11 | 6,3...6,4 | 5,76 | 4,68 |
| Температура плавлення, °С | 1230 | дисоціація до плавлення | 1153 | дисоціація до плавлення |
| Теплоємність істинна молекулярна при 25 °С, кал/г-моль | 15,3 | 10,3 | 18,3 | 11,89 |
| Теплота плавлення молекулярна, кал | 18400 | – | – | – |
| Ентропія при 25 °С, кал | 21,7 | 9,75 | 28,95 | 15,3 |
| Теплота утворення, кал/моль | 43000 | 33020 | 31825 | 11600 |
| Те ж з рідкої міді, кал/моль | 45970 | – | – | – |
| Вільна енергія плавлення при 25 °С, кал | 14760 | – | – | – |
| Вільна енергія утворення при 25 °С, кал | 34990 | –30400 | –20640 | 11720 |
| Те ж з рідкої міді, кал | –39576 | – | – | – |
| Те ж з рідкої міді та пароподібної сірки, кал | – | – | –30100 | – |

Система $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ показана на рис.4.8 у вигляді діаграми, складеною А.Н. Вольським. Мідь розчиняє в твердому стані до 0,9 % Cu_2O ; при вмісті 3,47 % Cu_2O і 96,53 % Cu утворюється евтектика з температурою плавлення 1065 °С, чим пояснюється зниження температури плавлення чистої міді (1083 °С) при її частковому окис-

ленні. Розчинність закису міді в рідкій міді доходить до 12,4 %, після чого утворюється два шари розплавів з температурами плавлення – 1200 °С для шару двооксиду міді й 1065 °С – для мідного шару (температура евтектики). Температура плавлення чистого двооксиду міді за цією діаграмою 1230 °С. Розчинність Cu_2O в Cu і Cu в Cu_2O слабо збільшується з підвищенням температури.

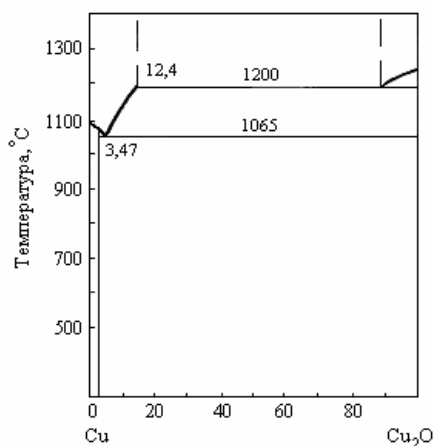


Рисунок 4.8 – Діаграма стану системи $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$

При пониженні температури двооксид міді в окислювальній атмосфері здатний окислюватися до оксиду згідно з наведеними нижче даними пружності дисоціації CuO .

Двооксид міді трапляється (перебуває) в природі у вигляді мінералу *куприту*. Колір мінералу від темно-червоного до чорного з різними відтінками. Оксид міді існує в природі у вигляді мінералів *мелаконіту та тенориту* чорного кольору.

Дисоціація оксиду міді відбувається за реакцією:



Вона спостерігається при нагріванні оксиду міді, причому величина константи рівноваги, тобто рівноважної пружності кисню, дорівнює 143 мм рт.ст. при 1023 °С, 388...400 мм рт.ст. при 1080 °С і 760 мм рт.ст. при 1105 °С.

Відновлення оксиду міді CuO та двооксиду Cu_2O йде доволі легко і при порівняно низьких температурах, як за допомогою водню, так і оксиду вуглецю при найменших концентраціях одного з цих відновників у газовій фазі.

Відновлення оксиду міді теоретично відбувається в дві стадії:

- 1) до двооксиду міді;
- 2) відновлення двооксиду міді до металу.

4.2 Плавка мідевмісних відходів у шахтних печах

Одним з найбільш поширених процесів переробки низькоякісної вторинної мідьвмісної сировини є шахтна відновна плавка. Велику частину вторинної міді виплавляють в шахтних печах. Переваги шахтної плавки в металургії міді пояснюється деякими перевагами шахтних печей в порівнянні з відбивними і електропечами. До основних переваг шахтних печей в порівнянні з відбивними печами і електропечами слід віднести їх високу питому продуктивність, високий коефіцієнт використання тепла, високу десульфурацію і незначну витрату вогнетривів у зв'язку із застосуванням кесонированих стінок.

До основних недоліків шахтної плавки необхідно віднести витрату дорогого і дефіцитного палива – коксу і необхідність подавати на плавку в основному крупнокусковий матеріал, із-за чого необхідно окусковувать сміття і інші сипкі матеріали перед їх завантаженням в шахтну пекти. Залежно від складу газів в печі розрізняють два основні види шахтної плавки – відновну і окислювальну. Відновну плавку застосовують для переробки окислених мідних руд і вторинної мідьвмісної сировини, окислювальну – для переробки сульфідних руд. Відновна плавка мідьвмісного матеріалу характеризується підвищеною витратою коксу, який грає при плавці одночасно роль теплового агента і відновника, причому відновлююча дія надає в основному продукт газифікації коксу – оксид вуглецю CO. У металургії вторинної міді при шахтній плавці переслідують одночасно декілька цілей:

1. Відновлення міді і олова, що знаходяться в окисленій формі в шлаках і в сорі.

2. Максимальне виділення цинку і свинцю в газову фазу з тим, щоб уловити їх у вигляді оксидів у фільтрах при очищенні газів, що відходять.

3. Ошлакування інших складових частин шихти і відділення їх від чорної міді. Досягти цього повною мірою в шахтній печі неможливо унаслідок безлічі різних процесів, що протікають в шахтній печі при виплавці чорної міді.

До складу шихти для плавки в шахтній печі одночасно входять:

- відходи латуні, при плавці якої, необхідно відігнати у вигляді пари цинк і свинець і тим самим відокремити їх від міді і по можливості від олова;

- сміття й пічні уламки, що містять кольорові метали, як в металевій формі, так і у вигляді оксидів. При їх переробці необхідно ошлакувати неметалеву складову й виділити кольорові метали шляхом відновлення;

- біметалічні відходи (залізо-мідь, залізо-томпак, залізо-латунь) містять як кольорові метали, так і залізо в металевій формі, при переробці яких відділення кольорових металів від заліза досягається ошлакуванням останнього;

- шлаки оборотні (конвертерні й рафінувальні), а також шлаки, що трапляють з ззовні.

При плавлінні таких матеріалів необхідно в першу чергу відновити й перевести в розплавлену металеву фазу кольорові метали, що містяться в них, і потім відігнати з розплаву, що утворився, цинк і свинець у газову фазу.

При цьому в печі відбуваються процеси розшарування металеві та шлакової фаз, а також відгін цинку та свинцю з чорної міді у всіх випадках утворення або сплаву з міддю.

Окремі кольорові метали відганяються в газову фазу за різних умов.

Відгін цинку від міді досягається шляхом прямого випаровування цинку, що перебуває в металевій формі в сплаві з міддю. Відгін починається в твердому стані, але інтенсивно протікає лише з розплаву. Цинк кипить при 907 °С. Проте для відгону цинку із сплаву з міддю потрібно піднімати температуру в міру зниження вмісту цинку в сплаві. Для повного відгону цинку потрібна температура вище 1600 °С. Повнота відгону цинку при певній темпера-

турі та тривалості характеризується залежностями на рис. 4.9 і рис. 4.10.

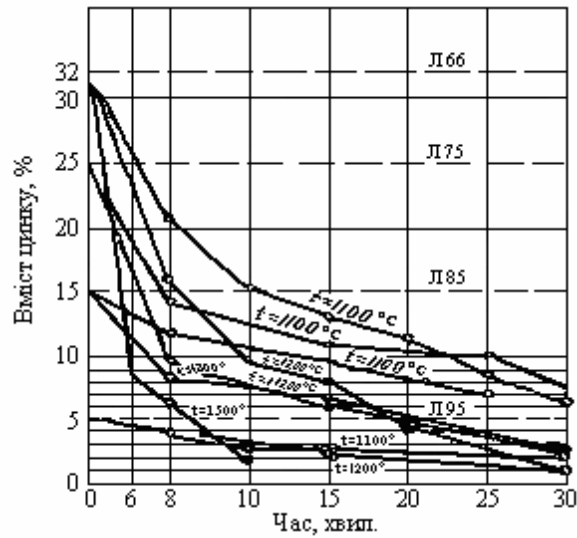


Рисунок 4.9 – Динаміка видалення цинку з латуні залежно від часу витримки при заданій температурі

При максимальних температурах шахтної плавки (1350 °С) в чорній міді повинно залишатися близько 3 % цинку. Пружність пари оксидів цинку при максимальних температурах, що досягаються в шахтній печі, залишається незначною, унаслідок чого при цьому відгін цинку практично не відбувається.

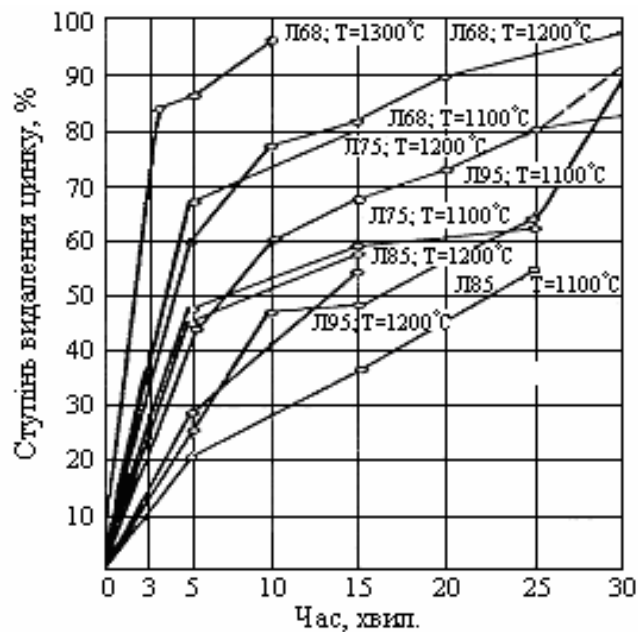


Рисунок 4.10 – Вплив температури на процес видалення цинку з латуні

Свинець відганяється в шахтній печі у формі летючих з'єднань – глету (PbO) і особливо сульфїду (PbS) і сульфату (PbSO₄). У металевій формі відганяється лише незначна частина свинцю.

Температура кипіння олова складає 2270 °C. При 1300...1350 °C воно в металевій формі практично не летюче. Пружність пари SnO₂ досягає атмосферної лише при температурі вище 2000 °C, закис олова (SnO) кипить при 1350 °C, а SnS – при 1280 °C.

Проте сірки й сульфїдів у шихті заводів вторинної міді мало: лише невелика її кількість вноситься коксом. Тому свинець і олово могли б відганятися переважно у вигляді оксидів. Практично свинець переходить в газову фазу у вигляді оксидів, олово ж відганяється у вельми малих кількостях.

Нарешті, не вдається повністю виділити кольорові метали із шлаку. Вони залишаються в шлаку частково у вигляді корольків сплаву з міддю, в основному ж у вигляді оксидів.

Найповніше виділяється з шлаку мідь, потім свинець, гірше – олово, і його найбільше залишається в шлаку. Переганяється цинк у вигляді оксиду цинку менш ніж на 50 %.

У табл. 4.10 показаний розподіл кольорових металів між продуктами шахтної плавки та показаний їх склад. Ці дані показують, що плавління в шахтній печі дозволяє успішно витягувати мідь і меншою мірою – олово (при вдосконаленій схемі).

У результаті плавління мідевмісної сировини в шахтних печах утворюється чорна мідь, шлаки й забруднений оксид цинку, який уловлюється з газів шахтних печей, що віділяються.

Шлаки, що утворюються, містять так багато кольорових металів, що їх подальша переробка стає неминучою, в тойже час пил складається переважно з оксиду цинку.

Проте в ньому міститься значна кількість свинцю та помітна кількість олова. Тому в ряді випадків недоцільно розділяти ці метали. Чорна мідь, що виплавляється, є лише початковим продуктом для отримання вторинної міді й містить ще доволі багато свинцю, олово й цинк, витяжка й використання яких є технологічно й економічно доцільним.

Таблиця 4.10 – Хімічний склад продуктів шахтного плавління, %

| Продукти | Cu | Sn | Pb | Zn | Ni | FeO | SiO ₂ | CaO | Al ₂ O ₃ |
|-----------------|-----------|-----------|-----------|---------|------------|---------|------------------|--------|--------------------------------|
| Чорна мідь | 82÷87 | 1,2...2,2 | 1...2 | 5...8 | 0,5...1,5 | 1...5 | – | – | – |
| Шлак відвальний | 0,7...0,8 | 0,1...0,2 | 0,2...0,5 | 6...9 | 0,03...0,2 | 33...38 | 20...26 | 8...14 | 9...13 |
| Шлак оборотний | 1...4 | 0,2...0,5 | 0,2...0,6 | 5...8 | 0,05...0,2 | 33...38 | 20...26 | 8...14 | 5...10 |
| Пил: | | | | | | | | | |
| грубий | 10...15 | 0,2...0,3 | 3...4 | 25...30 | – | 10...12 | 15...20 | 2...3 | 3...5 |
| тонкий | 0,5...3 | 0,3...0,7 | 4...5 | 60...65 | – | – | – | – | 3...5 |

На заводі вторинну сировину зазвичай піддають сортуванню. Мідну та латунну стружку, а також лом виробів з біметалу, дрібні електродвигуни, як правило, направляють на переплавлення в конвертор. Дрібні сипкі матеріали, наприклад сміття та дрібні фракції шлаків, часто піддають спіканню на агломераційних машинах після добавки відповідних флюсів або ж піддають гранулюванню або брикетуванню. Одним з прогресивних способів підготовки дрібної сировини до шахтного плавління є гаряче обливання, брикетування, магнітна сепарація мідної дрібної сировини (перш за все стружки), яка пройшла, при необхідності, дроблення та сушіння. Для обробки великогабаритного лому використовують вогняне й механічне різання. Виплавка чорної міді з лому та відходів у шахтних печах – процес безперервний. У верхню частину шахти печі подається й шарами завантажуються шихта та кокс, а знизу з сурми майже безперервно (за винятком періоду випуску металу й невеликого наступного за цим періодом наповнення горну) випускається шлак і періодично через 60...90 хвилин – розславлений метал. У зв'язку з цим стовп шихти в міру випуску металу та шлаку опускається вниз, звільняючи місце новим порціям шихти. Таким чином, шихта безперервно рухається по шахті печі с доби вниз, послідовно проходячи через всі зони печі. Через фурми, розташовані в нижній частині шахти безперервно (за винятком періоду випуску металу), вдувається повітря, що вносить кисень, необхідний для горіння палива.

Повітря, потрапивши в піч через фурми, рухається від низу до верху, зазнаючи хімічні зміни під дією палива й шихти та захоплюючи з собою пари металів і пил, і, нарешті, покидає піч у верхній її зоні. Таким чином, повітря (що перетворюється на елемент пічних газів) також проходить через всі зони печі, окрім горну, але в напрямку, протилежному рухові шихти. Якщо ж розглядати одночасно весь стовп шихти та пронизуючі його гази, то в кожен момент часу в печі відбуваються одночасно всі для даного процесу явища й хімічні, і фізичні, як шихти, так і газової фази. Проте, протікаючи в один і той же час, різні хімічні процеси здійснюються в різних зонах печі. Шахтну піч для плавління вторинних мідьєвмісних за висотою умовно можна розділити на п'ять зон:

Перша (верхня) зона включає верхні шари шихти, й температура газів у цій зоні досягає 400...600 °С. У цій зоні в шихті відбуваються прогрівання й дегідратація. За рахунок кисню повітря, що підсмоктується через завантажувальні вікна, над поверхнею шихти відбувається догорання пари цинку і оксиду вуглецю.

Друга зона зверху має температуру газів і шихти в межах 600...1000 °С. У цій зоні відбувається розкладання карбонатів і починаються процеси відновлення силікатів міді та свинцю. У нижній частині зони починається також відновлення олова, плавлення латуні й частковий відгін цинку.

У третій зоні, що має температуру 1000...1300 °С, закінчуються процеси відновлення сполук кольорових металів, зокрема цинку та олова, відбувається плавління шихти з утворенням чорної міді, шлаків і відгін летючих компонентів.

У четвертій зоні (зоні фокусу) температура підтримується в діапазоні 1300...1400 °С. Простір над фурмами заповнений розжареним коксом, у якому перегріваються рідкі продукти плавління, при цьому йде інтенсивний відгін цинку.

У п'ятій зоні, яка розташовується в області внутрішнього горну, відбувається відстоювання розплаву й розділення продуктів плавління до щільності.

Шахтна плавка застосовується для переробки вторинної мідьєвмісної сировини на зарубіжних заводах. Так, у США шахтне пла-

вління використовують для переробки лому з присадкою заліза, а також для отримання чистої міді з високосортного мідного лому. Американська фірма “Асарко” розробила й упровадила високопродуктивну піч, що працює на газоподібному паливі. У ній плавлять шихту різного складу факелом пальників (35 шт.), розташованих у декілька ярусів по висоті печі. Продуктивність печі досягає 77 т/год. Піч “Асарко” працює також на заводі в р. Преськотте (Великобританія), де її використовують для переплавлення мідного скрапу. Англійська фірма “Елкінгтон Копер Рефайнінг Лімітед” використовує звичайні шахтні печі площею перетину в області фурм близько 2 м² для переробки шихти, що містить вторинну мідь, конвертерний шлак, дроби, кокс і флюси з використанням підігрітого дуття. Отримувана при цьому мідь містить %: 70...75 – *Cu*; 5...10 – *Sn*; 3...5 – *Zn*; 2...4 – *Fe*; 2...4 – *Ni*.

На мідеплавильному заводі фірми “Юнайтед Стейтс Металз Ріфайнінг” у США застосовують збагачене киснем дуття при шахтному плавлінні вторинної мідної сировини. Використання дуття з 24...25 % кисню підвищило продуктивність шахтної печі на 12,7 % і знизило витрати коксу на 13,8 %. Проте застосування збагаченого до 25 % киснем дуття має як позитивний, так і негативний вплив на технологію шахтного плавління: при цьому економічна ефективність мінімальна або взагалі відсутня, оскільки витрати на кисень не компенсуються зниженням витрат на кокс, а втрати міді й олова при шахтному плавлінні збільшуються. Завод “Бріхлеґг” (Австрія) переробляє сировину в шахтних печах, яка містить %: 65 – міді, 15 – цинку, 2 – нікель, 7 – олова й 5 – свинцю. Чорнова (80 %) мідь, містить %: 4,9 – цинку; 0,3 – олова; 0,39 – свинцю й при цьому в пил переходить 83,4 % цинку, 25,3 % олова та 36,7 % свинцю.

На думку уральських металургів, що мають величезний теоретичний і практичний досвід по переробки вторинної сировини, шахтне плавління має такі недоліки: складність апаратного оформлення, великі енергетичні й експлуатаційні витрати та забруднення навколишнього середовища. У зв’язку зі складністю та різноманіттям сировини, що надходить на плавління, проблематичне створення єдиної системи управління переділом. Оскільки необхідно вирішу-

вати проблему переробки багатих на цінні метали шлаків і напів-продуктів.

Шихта для шахтного плавління. Склад шихти шахтних печей, що виплавляють вторинну мідь, наведений у табл.4.11.

Таблиця 4.11 – Склад шихти шахтних печей для виплавки вторинної чорнової міді, %

| Компоненти шихти | Печі | | | | | | |
|-----------------------------------|---------|-------|---------|--------|-----------|---------|---------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Агломерат | 22,5 | 25 | 16...20 | 26 | 35...40 | 70...80 | 20...30 |
| Відходи та лом латуні | 31 | 12 | 32...36 | 27 | 35...40 | 70...80 | 20...30 |
| Шлаки ливарних заводів і оборотні | 30...32 | 45 | 30...34 | 24 | 10...16 | 10...15 | 50...60 |
| Козли | 0...1,5 | – | 0,4 | – | – | – | – |
| Відходи біметалу | 9 | 9,5 | 10...12 | 9 | 6,5...7,0 | – | – |
| Вапняк | 1,5 | 8 | – | 9 | 6 | 5÷15 | 20 |
| Кварц | 4 | 0,5 | – | 5 | – | – | – |
| Разом | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| Кокс (% до шихти) | 15 | – | 12...13 | 9...10 | 11...12 | 15 | 25 |

У шихту для шахтного плавління входять різні види вторинної мідної сировини, яка вельми неоднорідна за складом, проте середній склад можна характеризувати такими даними, табл. 4.12.

Таблиця 4.12 – Середній склад вторинних матеріалів (шихти) шахтної плавки, %

| Матеріали | Cu | Zn | Pb | Sn | Ni | SiO ₂ | FeO | CaO | Al ₂ O ₃ |
|------------------------------|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------------|---------|-----------|--------------------------------|
| Агломерат | 27...30 | 13...16 | 1,0...2,6 | 0,5...1,1 | – | 10...20 | 6...26 | 0,5...0,8 | 4...12 |
| Латунна стружка | 50...70 | 20...25 | 0,2...3,0 | до 0,3 | – | 1,5...3,0 | – | – | – |
| Латунний лом не шихтований | 60...72 | 18...28 | 1,0...2,5 | 0,2...1,3 | – | 1,0...2,5 | – | – | – |
| Ливарні шлаки, сплески | 40...75 | 1...25 | 0,1...4,0 | 0,1...3,0 | – | 10...35 | 3...13 | 1,0...7,0 | 1,0...6,0 |
| Відходи біметалу | 2÷8 | До 3,0 | Следи | – | – | – | – | – | – |
| Оборотні шлаки шахтних печей | 2...8 | 9...11 | 0,7...1,5 | 0,4...0,9 | – | 20...24 | 42...47 | 1,2...5,0 | 7...12 |
| Конвертерні шлаки | 10...25 | 7,5...21 | 4...10 | 5...10 | 0,5...2,7 | 7...21 | 14...29 | 0,4...1,8 | 1,8...9 |
| Рафінувальні шлаки | 36...65 | 1,3...4,5 | 3...9 | 3,2...7,2 | 0,7...0,6 | – | – | – | – |

Як флюси при шахтній плавці вторинних металів використовують бі-метал, кварц і вапняк, табл.4.13.

Таблиця 4.13 – Хімічний склад флюсів, %

| Флюси | SiO ₂ | CaO | Na | Ca | Решта компонентів |
|--------|------------------|---------|----|----|---|
| Кварц | 70...82 | 1...3 | – | – | 3...6 Al ₂ O ₃ ; 2...5 Fe |
| Вапняк | 2...8 | 47...54 | – | – | 1...3 Al ₂ O ₃ ; 1...2 Fe |

На підприємствах з хорошою системою підготовки сировини до плавління в шихту вводять агломерат, брикети або окатиші. Витрата коксу при шахтній плавці складає 10...15 % від маси шихти. Залізо біметалу відновлює силікати кольорових металів і забезпечує отримання шлаку із заданим вмістом закису заліза (FeO):



Металеве залізо в присутності відновника також розкладає ферити, наприклад:



При нормальному процесі плавління основна кількість заліза переходить у шлак і лише невелику його кількість (1...3 %) в чорну мідь. Надлишок коксу при плавці може привести до утворення в печі залізистих настилів. Руйнування силікатів і феритів кольорових металів при плавліні відбувається також за рахунок вільного оксиду кальцію, який, будучи сильним основним оксидом, витісняє із сполук оксиди. Застосування флюсів при плавліні особливо необхідне в разі переробки багатих оборотних продуктів, наприклад, конвертерних і анодних шлаків, у яких мідь частково присутня в ошлакованій формі. Шихту шахтної плавки складають з розрахунком отримання шлаків з високим вмістом цинкута багатих оксидами заліза. Практикою роботи заводів, що переробляють вторинну мідну сировину, встановлено, що кращим є шлак, такого складу: 24...26 % SiO₂; 40...42 % FeO; 8...10 % CaO. У нім, крім того, міститься до 20 % Al₂O₃ і ZnO в сумі; 4...8 % інших домішок. У табл. 4.14 наведені дані за компонентами шлаків для різних шахтних печей при виробництві чорної міді.

Температура плавлення наведених шлаків перебуває в інтервалі 1050...1125 °С. Зазвичай при застосуванні такого шлаку в ньому міститься міді не більше 0,9 % (як у зв'язаному, так і у вільному вигляді), а відгін цинку в газову фазу здійснюється повніше. Цей шлак достатньо легкоплавкий і летючий.

Таблиця 4.14. Склад компонентів шлаку шахтної печі, %

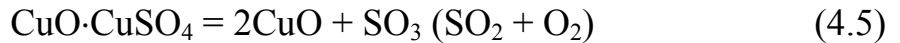
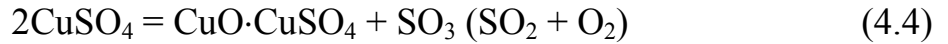
| Шлакоутворюючий компонент | Номер печі | | | | | |
|-----------------------------------|------------|----|----|---------|----|---------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Кремнезем | 23 | 32 | 35 | 26...28 | 29 | 20...22 |
| Двооксид заліза | 40 | 13 | 28 | 39...42 | 33 | 44...46 |
| Оксид кальцію | 4 | 20 | 10 | 8 | 12 | 2...4 |
| Глинозем | 12 | 12 | 8 | 8...10 | 8 | 8...10 |
| Оксид цинку | 16 | 16 | 13 | 12 | 15 | 13...14 |
| Сума компонентів, що враховуються | 95 | 93 | 94 | 96 | 97 | 93 |

Шихтові матеріали завантажують у шахтну піч у такому порядку: кокс, флюси, шлаки, лом міді і сплавів, стружка, відходи біметалів і інші компоненти. При складанні шихти слід враховувати, що стійкість процесу шахтної плавки мідьєвмісних відходів залежить від кількості утворюваних шлаків. Невелике відхилення від розрахункового складу шихти при складанні колош при великому об'ємі шлаків у печі не можуть суттєво позначитися на його складі а, отже, вплинути на хід роботи печі. При невеликому ж об'ємі шлаку та ж помилка викличе значну зміну його складу й призведе до порушення режиму плавлення або ж до серйозних неполадок. Бажано, щоб кількість шлаку, що утворюється, складала не менше 50 % від ваги завантаженої шихти (без коксу).

Процеси, що відбуваються при шахтному плавленні. У шахтній печі під впливом високої температури та відновного середовища відбуваються фізико-хімічні перетворення, при цьому компоненти шихти та продукти їх термічної дисоціації активно взаємодіють.

Мідь і її сполуки. У вторинній сировині мідь міститься переважно в металевому вигляді та у вигляді сполук: CuO , Cu_2O , CuSO_4 , $\text{CuO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$. Мідь при високих температурах плавиться та переходить у чорну мідь.

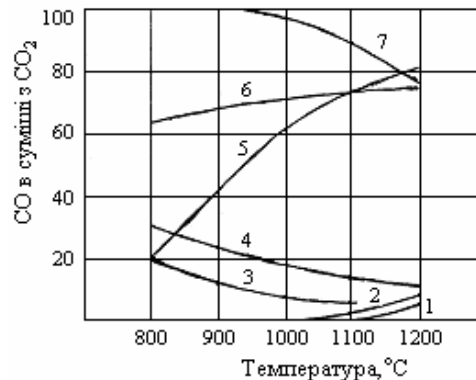
Оксид міді CuO – нестійка сполука при високих температурах і в атмосфері шахтної печі розкладається з утворенням нижчого оксиду Cu_2O . Тиск дисоціації цього оксиду при $1185\text{ }^\circ\text{C}$ складає $5,3 \cdot 10^{-3}$ кПа, тому він плавиться при $1235\text{ }^\circ\text{C}$ без істотної зміни складу. Сульфат міді CuSO_4 при нагріванні розпадається:



При температурі шахтного плавлення тиск дисоціації сульфатів набагато перевершує парціальний тиск сірчистого ангідриду в атмосфері печі, тому вони легко розпадаються з утворенням CuO , який дисоціює до Cu_2O . Ферити міді $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ і $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, які містяться в оборотному шлаку, у відновній атмосфері шахтної печі повністю дисоціюють з утворенням оксидів міді та заліза. Силікат міді $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ трапляє в шахтну піч переважно з шлаками вогняного рафінування міді та від виробництва мідних сплавів. При високих температурах у нейтральній атмосфері силікат міді – стійке з'єднання. Двооксид міді Cu_2O відновлюється за реакцією



Рівноважний зміст CO у суміші з CO_2 в реакції (4.6) складає при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ близько 4 % (рис. 4.11), реакції відновлення силікату міді що вищі, але силікат доволі повно відновлюється оксидом вуглецю.



1 – Cu_2O , 2 – PbO , 5 – SnO , 6 – FeO , 7 – ZnO ; 3 – SnO_2 до SnO і 4 – Fe_3O_4 до FeO

Рисунок 4.11 – Рівноважні концентрації CO в суміші з CO_2 реакцій відновлення до металів оксидів металів оксидом вуглецю

Відновленню силікатів міді сприяє їх розкладання сильнішими основами - CaO і FeO.

Цинк і його сполуки. У вторинній сировині цинк міститься в основному у вигляді компоненту сплавів і в з'єднаннях – ZnO, ZnSO₄, ZnO·Fe₂O₃.

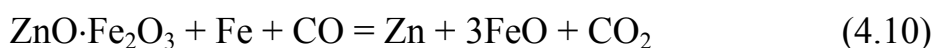
Цинк при високих температурах у нейтральній і відновній атмосфері переганяється – тиск його пари при 1100 °С досягає 518 кПа.

Оксид цинку ZnO – міцна сполука при високих температурах. Стійкий при нагріві й ферит цинку ZnO·Fe₂O₃, тоді як сульфат цинку ZnSO₄ інтенсивно розпадається вже при 700...850 °С.

Оксид цинку може відновлюватися за реакцією



Рівноважний зміст CO в суміші з CO₂ цієї реакції при 1200 °С складає близько 80 % (рис. 4.11), а концентрація в газовій фазі шахтного плав- ління повітряному дутті не перевищує 40 %. Це указує на малу вірогідність відновлення оксиду цинку, його феритів і силікатів оксидом вуглецю при шахтному плавлінні. Для відновлення оксиду цинку та його сполук у процес вводять металеве залізо, що взаємодіє з вказаними сполуками:



Оксид цинку доволі повно, а ферит і силікат цинку – частково відновлюються металевим залізом. Неповне відновлення вказаних сполук, а також присутність частини цинку у вигляді тугоплавкого *ганіту* (ZnO·Al₂O₃) визначають необхідність роботи шахтних печей на основних шлаках, добре розчинюваних сполуках цинку. Оптимальним вважають шлак складу %: 24...26 – SiO₂, 35...40 – FeO, 8...12 – CaO.

Як залізний флюс, при шахтному плавлінні застосовують відходи біметалів: сталь-мідь, сталь-мідні сплави. Це підвищує ком-

плексність використання вторинної металургійної сировини, а розвинена поверхня таких відходів покращує взаємодію заліза з оксидами металів і перешкоджає утворенню залізних настилів у внутрішній сурмі.

Олово та його сполуки. Основна кількість олова перебуває в металевому вигляді в ломі і відходах мідних сплавів, останнє – у вигляді сполук SnO_2 , SnO , $2\text{SnO}\cdot\text{SiO}_2$. Останні присутні, головним чином, у шлаках виробництва сплавів. При шахтному плавлінні металеве олово сумісне з міддю переходить майже повністю в чорнову мідь.

Двооксид олова SnO_2 є вельми міцною хімічною сполукою при високих температурах у нейтральній і окислювальній атмосфері; стійкий при нагріві й силікат олова $2\text{SnO}\cdot\text{SiO}_2$.

Оксид олова SnO – менш міцне сполука й при температурах шахтного плавління відбувається його дисоціація з утворенням металевого олова й двооксиду SnO_2 . Оксиду SnO властива помітна летучістю, тиск його пари при $1327\text{ }^\circ\text{C}$ складає $10,45\text{ кПа}$.

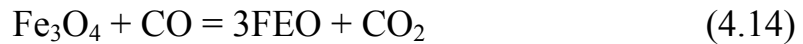
Двооксид і оксид олова відновлюються оксидом вуглецю:



Рівноважний зміст CO в суміші з CO_2 першої реакції при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ дорівнює 4% , другий – 20% , що указує на можливість відновлення оксидів олова в сильно відновній атмосфері шахтної печі. Силікат олова важко відновлюється, його відновленню сприяє розкладання сильними основами – CaO і FeO . Оксиди олова також відновлюються металевим залізом. Основна маса металевого олова переходить у чорнову мідь, частково разом з SnO переганяється, а силікати, що не відновилися, переходять у шлак.

Залізо та його з'єднання. У шихті шахтного плавління металеве залізо присутнє переважно в сталевих приробітках лому та відходах біметалів. Оксиди заліза мествяться в землистому личенні та оборотному шлакові. Оксид заліза в нейтральній або слабо окислювальній атмосфері при температурах вище $1250\text{ }^\circ\text{C}$ повністю розпадається з утворення магнетиту Fe_3O_4 , у відновній атмосфері дисо-

ціює при нижчих температурах. Магнетит Fe_3O_4 – стійка сполука, в нейтральній атмосфері плавиться без розпаду при $1590\text{ }^\circ\text{C}$. Оксид FeO – дуже міцна сполука при високих температурах. Оксиди заліза відновлюються оксидом вуглецю:



У інтервалі температур $1200\text{...}1300\text{ }^\circ\text{C}$ рівноважний вміст CO в суміші з CO_2 першої реакції складає всього лише $2\text{...}7\%$, другий – $11\text{...}13\%$ (рис. 4), тобто нижче за концентрацію CO в атмосфері печі. Оксид Fe_2O_3 відновлюється повністю, Fe_3O_4 відновлюється не повністю через утворення вюститу (твердого розчину Fe_3O_4 і FeO).

Рівноважний зміст CO в суміші з CO_2 3-ої реакції при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ – 76% . Неможливість відновлення FeO до металевого заліза при шахтному плавлінні вторинної сировини та відсутність умов окислення залізовмісного флюсу газовою фазою визначають необхідність суворого контролю кількості заліза, що вводиться в шихту. Недолік заліза в шихті приводить до погіршення складу шлаку та збільшення втрат кольорових металів, перш за все міді й олова, надлишок – до утворення залізних настилів, оскільки розчинність заліза в міді обмежена, то з наближенням вмісту заліза в чорній міді до 9% склад шихти треба коректувати за кількістю заліза.

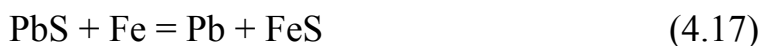
Свинець і його сполука. У вторинній сировині свинець міститься у вигляді металу й таких сполук: PbO_2 , PbO , PbSO_4 , PbCO_3 , PbS . Свинець при плавлінні не зазнає якихось хімічних перетворень і переходить у розплав чорної міді. Оксид свинцю PbO_2 стійкий при нагріванні тільки до $280\text{ }^\circ\text{C}$, а потім розкладається вже в підготовчій зоні шахтної печі. При термічній дисоціації PbO_2 утворюється PbO . Останній стійкий при нагріві та при $883\text{ }^\circ\text{C}$ плавиться без розпадань. Має помітну летючість при високих температурах – тиск пари при $1300\text{ }^\circ\text{C}$ досягає $18,6\text{ кПа}$.

Сульфат свинцю PbSO_4 при $800\text{...}1100\text{ }^\circ\text{C}$ може дисоціювати на оксид свинцю й сірчистий ангідрид. Проте у зв'язку з легкою

відновлюваністю оксидом вуглецю при нижчих температурах термічна дисоціація сульфату в умовах відновного шахтного плавління не відбувається. При відновленні сульфату утворюється сульфід свинцю PbS – міцна сполука, яке при високих температурах плавиться без розпадання. Сульфід свинцю має високу летючість – при $1250\text{ }^{\circ}C$ тиск пари складає 98 кПа . Карбонат свинцю $PbCO_3$ дисоціює на PbO і CO_2 при невисоких температурах у підготовчій зоні печі. Тиск дисоціації карбонату досягає 98 кПа вже при $327\text{ }^{\circ}C$. Оксид свинцю PbO відновлюється оксидом вуглецю:



Рівноважний вміст CO в суміші з CO_2 цієї реакції в інтервалі $1000...1200\text{ }^{\circ}C$ не перевищує $4,5\%$. Відновлення оксиду свинцю починається у верхній зоні робочого простору шахтної печі. Значна частина свинцю в сировині присутня у формі силікатів і феритів. Температура плавління силікатів свинцю не вище $764\text{ }^{\circ}C$; багатих за вмістом свинцю феритів, що утворюються при агломерації вторинної сировини – не вище $900\text{ }^{\circ}C$. Тому доволе інтенсивне плавління цих сполук відбувається вже в другій зоні шахтної печі. У третю зону надходить суміш метало–шлакового розплаву, тому відновлення оксидів і складних оксидних з'єднань відбувається переважно в рідкій фазі. Через брак часу перебування розплаву у відновній зоні повне відновлення силікатів і феритів свинцю не досягається, що приводить до досить значних втрат його з шлаками. При шахтному плавлінні сульфід свинцю PbS , що міститься в шихті та утворюється при відновленні сульфату, переходить у перегони й шлак, що знижує витягання свинцю в чорнову мідь. Тому в шихту вводять залізовмісний флюс для переведення сульфїду свинцю в метал:



Вказана реакція при температурах шахтного плавління оборотна, повного витіснення свинцю сульфїду не відбувається, і частина його переходить у шлак.

Тепловий баланс шахтної печі з площею перетину в області фурм 4м^2 наведені в табл. 4.15 і 4.16.

Таблиця 4.15 – Тепловий баланс шахтної печі

| Надходження тепла | | | |
|---|---|--------------|--------------|
| Стаття надходження тепла, площа в області фурм дорівнює 4м^2 | розподіл тепла, % від загального надходження за трьома плавками | | |
| | 1 | 2 | 3 |
| Горіння коксу | 69,5 | 75,5 | 73,4 |
| Вноситься повітрям | 0,6 | 0,6 | 0,58 |
| Вноситься шихтою | 0,4 | 0,3 | 0,38 |
| Екзотермічні реакції | 22,6 | 17,8 | 19,2 |
| Шлакоутворення | 6,9 | 5,8 | 6,44 |
| ВСЬОГО | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| Витрати тепла | | | |
| Стаття витрат | розподіл тепла, % від загальних витрат | | |
| | 1 | 2 | 3 |
| Виноситься газами, що відходять | 46,8 | 45,93 | 45,0 |
| Виноситься шлаком | 16,7 | 13,9 | 15,55 |
| Виноситься металом | 7,76 | 6,53 | 7,36 |
| Виноситься пилом | 0,7 | 0,86 | 0,86 |
| Випаровування вологи | 0,51 | 0,55 | 0,54 |
| Виноситься водою, що охолоджує кесони | 16,1 | 20,0 | 16,69 |
| Витрати та інші статті витрат | 11,43 | 12,23 | 14,0 |
| ВСЬОГО | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

Витрати тепла на сублімацію цинку, олова та свинцю бралися до уваги при визначенні кількості тепла, що виділяється екзотермічними реакціями, яке відповідно було зменшене.

Таблиця 4.16 – Основні показники плавки для теплового балансу

| Показатели | Номер плавки | | |
|--|--------------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 |
| Питомий середньодобовий проплав шихти, $\text{т}/\text{м}^2$ | 95,6 | 65,2 | 109,2 |
| Витрати коксу, % до маси проплавленої шихти | 11,86 | 14,85 | 10,1 |
| Вихід металу, % до маси проплавленої шихти | 44,6 | 48,2 | 42,5 |
| Вихід шлаку, % до маси проплавленої шихти | 47,0 | 51,0 | 45,4 |

Витрати тепла на екзотермічні реакції не враховується з огляду на його вельми невелику величину (у шихті не було вапняку й мало окислених матеріалів), таким чином він увійшов до графі «Витрати та інші статті витрат».

Результати визначення теплового балансу шахтної плавки печі з площею перетину в області фурм $8,35\text{м}^2$, в яку подається дуття з підігрівом до $260\text{ }^\circ\text{C}$ (табл. 4.17).

Згідно з цією таблицею близько 30 % загальної кількості тепла, що трапляє в піч припадає на екзотермічні реакції окислення компонентів шихти. Витрати тепла з газами перевищують 40 %, коефіцієнт корисного тепловикористання рівний 39,8 %.

Таблиця 4.17 – Тепловий баланс плавлення вторинної сировини в шахтній печі

| Надходження тепла (площа в області фурм $8,35\text{м}^2$) | Кількість тепла, в % від загального | Витрата тепла | Відсоток від загальної кількості тепла |
|--|-------------------------------------|--|--|
| Горіння вуглецю коксу до CO до CO_2 | 10,26 56,73 | Чорнова мідь | 5,37 |
| | | Шлак | 27,67 |
| | | Випаровування вологи шихти та коксу | 2,25 |
| Тепло дуття | 1,69 | | |
| Окислення компонентів шихти: залоза цинку алюмінію сірки коксу | 13,58 9,40 7,82 0,52 | Дисоціація CaCO_3 і Fe_2O_3 | 3,19 |
| | | Гази, що виділяються | 43,60 |
| | | Пил | 1,35 |
| | | Вода та пара охолодження печі | 12,69 |
| | | Втрати через внутрішню сурму | 0,69 |
| | | Незв'язність і невраховані втрати | 3,19 |
| Разом | 100,00 | Разом | 100,00 |

При шахтовому плавлінні отримують чорнову мідь, відвальні шлаки й пил. При порушенні технологічного процесу утворюється багатий за змістом кольорових металів оборотний шлак. Вміст металів у чорній міді змінюється в широких межах, що пов'язане з рі-

зноманітністю сировини, яка переробляється, і відсутністю сучасних способів підготовки його до плавління.

Шлаки шахтної плавки - багатокомпонентний неметалевий розплав, що зазвичай покриває поверхню рідкого металу при пірометалургійних процесах. Шлак являє собою сплав оксидів змінного складу. Головні компоненти шлаку – кислотний оксид SiO_2 і основні оксиди CaO , FeO , MgO , а також нейтральні оксиди Al_2O_3 і рідше ZnO . Залежно від переважання тих або інших оксидів шлак називають кислим (основність $\text{CaO}:\text{SiO}_2=0,4\dots0,9$ і основним (основність=1,2...2). Шлаки виконують важливу роль у фізико-хімічних процесах пірометалургійного виробництва: очищають рідкий метал від небажаних домішок, оберігають його від шкідливих дій газового середовища (окислення та газонасичення). Шлаки бувають *передільні й відвальні*. Передільні шлаки містять підвищену кількість металів і вони утворюються як побічний продукт при плавлінні (анодні шлаки рафінування міді) або як основний продукт (титанові, ванадієві шлаки). Передільні шлаки направляють у голову технологічного процесу або на переробку за спеціальною технологією. У відвальних шлаках концентрація оксидів металів не підлягає витягці, оскільки на даному технічному рівні технології переробляти їх економічно не вигідно. З усіх фізичних властивостей шлаку в першу чергу металургів цікавлять температура плавління, в'язкість і питома маса.

Вимоги до шлаків шахтною плавління. В результаті плавління в шахтних печах вторинної сировини, яка містить мідь, отримують три продукти: чорнова мідь, цинковисті шлаки та оксид цинку (тонкий пил) з високим вмістом оксиду цинку плюс пил груба.

Фізико-хімічні властивості шлаків мають вирішальний вплив на процеси утворення й розподілення фаз при плавлінні вторинної мідевмісної сировини, а, отже, на витрати міді, тобто на величину її витяжки в чорнову мідь. До основних фізико-хімічних властивостей шлаків відносять: щільність, поверхнєве натягнення, в'язкість, електропровідність і температуру плавління. Шахтне плавління вторинної мідевмісної сировини характеризується таким виходом продуктів плавління (від маси шихти) %: чорнова мідь – 30...50, шлак відвальний – 55...56, грубий пил – 3...4, тонкий пил – 5...10.

Як флюси, при шахтному плавлінні використовують відходи біметалів, вапняк, кварц, а також оборотний конвертерний шлак. Конвертерні та рафінувальні шлаки виробництва вторинної міді, в яких концентрується також значна частина олова, піддають окремій переробці в шахтних печах на чорнову бронзу. Виплавка чорної бронзи здійснюється методом відновного плавління в печах, що мають невеликий перетин в області фурм. Унаслідок легкоплавкості конвертерних і рафінувальних шлаків їх переробку ведуть без флюсів або з незначним доданням вапняку.

На результат плавління істотно впливає режим дуття. При флорованому дутті відбувається не повне відновлення олова та інших кольорових металів, що різко знижує їх витяжку в чорнову бронзу. Недолік дуття приводить до втрати об'єму горну печі й підвищує вміст олову в шлаках, що утворюються при плавлінні. При переробці одних конвертерних шлаків у печі невеликого перетину оптимальна витрата повітря складає 0,87...0,93 м³/сек на 1м² перетину печі в області фурм, і оптимальна витрата коксу складає 16...18 % від маси шлаків.

Шлаки, що отримуються при плавлінні конвертерних і рафінувальних шлаків на чорнову бронзу, піддають повторній переробці на чорнову бронзу. Отримані при цьому вторинні шлаки направляють на плавління на чорнову мідь. Іноді в це плавління для спрощення технології направляють відразу первинні шлаки.

Для підвищення витяжки олова в чорнову бронзу в шихту плавління вводять мідевмісні матеріали – шлаки, від плавління вторинної сировини на чорнову мідь, сміття або латунний лом у кількості 100...150 % від маси конверторних і рафінувальних шлаків. При цьому мідь виступає в ролі колектора для олова.

На сучасному стані розроблені такі схеми переробки конвертерних і рафінувальних шлаків:

- 1) одностадійне плавління без додавання мідного колектора;
- 2) одностадійне плавління з додаванням мідного колектора;
- 3) двостадійн плавління, що включає первинне плавління без мідного колектора та вторинне переплавлення шлаків, що утворюються, з мідним колектором. Крім того, застосовують комбіновану схему, в основі якої лежить одностадійне плавління з мідним коле-

ктором. Шлаки, що утворюються при цьому, частково (20...30 % від загальної кількості) повертають у початкову шихту як оборотний продукт, а основну частину направляють на плавління на чорнову мідь.

Кращі результати дає дворазове переплавлення шлаків, при якому кінцева витяжка олова в чорнову бронзу складає до 85 %. При цьому в газову фазу та кінцевий шлак переходить відповідно 3 і 12 % Sn. Отже, і в цьому випадку шлаки вимагають додаткової переробки. Мідь при дворазовому способі переробки витягується на 98...99 % в чорнову бронзу, близько 1 % Cu переходить у шлак і близько 0,5 % – в газ. Отримана при плавлінні чорнова бронза, що містить близько 80 % Cu; 6...6,5 % Sn; 4,5...5 % Pb і до 2 % Zn, використовується у виробництві стандартної вторинної бронзи. При вторинному переплавленні шлаків з мідним колектором питома продуктивність печі складає біля 40 т/(м²·доба), витрата коксу 18 % від маси шихти, витрата повітря 60...63 м³ на 1 м² перетину печі в області фурм.

Характерним для шахтного плавління вторинних мідевмісних матеріалів є здійснення процесу з отриманням шлаків з високим вмістом цинку. Вміст оксиду цинку в шлаках цього процесу змінюється від 8 до 18 %, але найчастіше воно складає 9,5...12 %. Вміст глинозему (Al₂O₃) в шлаках дорівнює 5...13 %, а сумарний вміст оксиду цинку та глинозему досягає 20...30 %, що істотно відрізняє ці шлаки від шлаків інших процесів, вживаних у кольоровій металургії. Цинк у шлаках переважно перебуває у формі шпінелі (ZnO·Al₂O₃) і силікату (2ZnO·SiO₂). Шлаки мають основний характер, оскільки підвищений вміст оксиду цинку зумовлює необхідність підвищення вмісту в шлаках закису заліза (FeO), а при недоліку заліза – оксиду кальцію.

Слід так розраховувати шихту, щоб не утворювався магнетит, який створює в печі або в горні залізисті настилі. Для цього не слід надмірно підвищувати в шихті вміст біметалу (понад 10...12 %) і підтримувати в шлаку вміст кремнезему не нижче 21...22 %. Також не слід допускати надмірного підвищення в шихті цинку, особливо у присутності значної кількостей глинозему, щоб вміст цинкості

шпінелі ($ZnO \cdot Al_2O_3$) і віллеміту ($2ZnO \cdot SiO_4$) не перевищували допустимої межі. Температура плавлення шлаків орієнтовно визначається за діаграми стану відомих трьохкомпонентних систем, перш за все SiO_2 - FeO - CaO і SiO_2 - FeO - Al_2O_3 (рис.4.12).

Кажучи про температуру плавлення шлаку, слід вказати на великий інтервал температур між початком і кінцем плавлення на кривих нагріву та охолодження шлаку. У цьому інтервалі при нагріві шлак розріджується, поступово проходячи стадію розм'якшення, при охолодженні рідкий шлак твердне, поступово набуваючи во більшу та більшу в'язкість. Тому для шлаку розрізняють температуру розм'якшення та температуру плавлення. Для кислих шлаків інтервал між якими може доходити до 300 °С.

Для цього багатоконпонентні промислові шлаки зазвичай перераховують на три головні компоненти (SiO_2 , FeO , CaO або Al_2O_3), нехтуючи складом інших оксидів, кількість яких незрівнянно менша, ніж основних. Точніші відомості про температури плавлення шлаків можуть бути отримані експериментальним шляхом. До складу шлаку зазвичай входять такі оксиди: кремнезем SiO_2 , двооксид заліза FeO , глинозем Al_2O_3 , оксид кальцію CaO та оксид цинку ZnO . Сумарно вміст цих компонентів у шлаку досягає зазвичай 90...95 %. Чим більше кремнезему в шлаку, тим він кисліший. Ступінь кислотності шлаку визначається відношенням маси кисню кремнезему до маси кисню, пов'язаного з основами у вигляді FeO , CaO , ZnO .

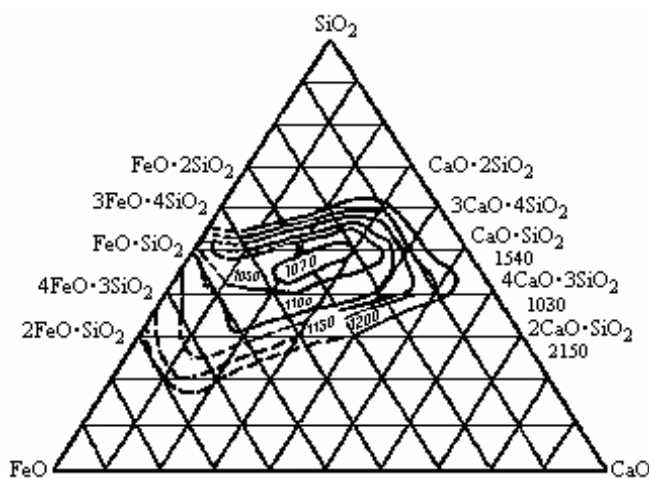


Рисунок 4.12 – Діаграма плавкості системи SiO_2 - CaO - FeO

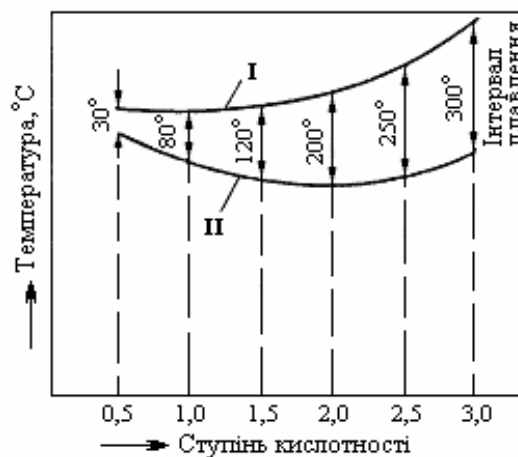
Ступінь кислотності шлаків з шахтних печей заводів вторинної міді лежить у межах 1...1,4, а останнім часом доходить до 1...1,2. Отже, ці шлаки належать не до кислих, а до основних.

В'язкість шлаків. Для хорошого розподілення металеві та шлакової фаз, шлак повинен бути достатньо рідкотекучим як в процесі плавки, так і при випуску шлаку з печі.

Всі силікатні шлаки, охолоджуючись до повного затвердіння, проходять стадію в'язкого стану. Інтервал плавлення тим більший, чим вища кислотність шлаку. Залежність величини інтервалу плавлення від ступеня кислотності шлаку представлена на рис. 4.13.

Як відомо, ступенем кислотності шлаку називається відношення кількості кисню, що входить до складу кислих оксидів (зазвичай SiO_2) до кількості кисню, що входить у основні оксиди (зазвичай CaO , FeO і MgO). Таким чином, кислотність шлаку, що має склад $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$ визначиться як

$$\frac{\sum \text{O}_2(\text{SiO}_2)}{\sum \text{O}_2(\text{CaO}, \text{FeO})} = 2 \quad (4.18)$$



I – крива температур повного розплавлення; II – крива температур почала плавлення

Рисунок 4.13 – Вплив температури та ступеня кислотності шлаку на інтервал його плавлення

Кисень амфотерних оксидів (Al_2O_3 , ZnO і PbO) додається до чисельника, якщо в даному шлаку цей оксид виступає як кислотний, і до знаменника, якщо він реагує як основний. У тих випадках, коли це точно не встановлено, а кількість амфотерних оксидів не

дуже велика, при визначенні кислотності кисень амфотерних оксидів просто не враховується.

Крім перерахованих оксидів, у шлаках можуть міститися, хоча й в менших кількостях, також і інші оксиди. Серед них Sb_2O_5 , As_2O_5 і Fe_2O_3 належать до кислотних, а Na_2O , K_2O , BaO , Cu_2O і MnO – до лужних оксидів.

У шлаках шахтної плавки вторинної міді вміст амфотерних оксидів, як вже вказувалося, такий значний (20...30 %), що нехтувати ними при визначенні кислотності шлаку не можна.

Мінералогічними дослідженнями встановлено, що в першу чергу амфотерні оксиди (Al_2O_3 і ZnO) вступають у взаємодію між собою, утворюючи шпінель (ганіт $Zn \cdot Al_2O_3$), а оксид цинку, що залишається завжди в надлишку, реагує з кремнієвою кислотою, утворюючи віллеміт (Zn_2SiO_4), тобто виступає як лужний. У зв'язку з цим при визначенні кислотності подібних шлаків необхідно:

- розрахувати, яка кількість оксиду цинку виявиться пов'язаною з глиноземом, а кисень глинозему й пов'язаний з ним оксид цинку в розрахунку не враховувати;
- кисень надлишку оксиду цинку (який вступить у взаємодію з кремнеземом) додати до кисню підстав.

Термін «кислотність шлаку» заснований на умовному уявленні, що в шлаку основні й кислотні оксиди з'єднані між собою в хімічні сполуки. Зараз час вважають, що реальними шлаками є складні сплави основних і кислотних оксидів, у яких в розчиненому або диспергованому стані містяться інші оксиди, сульфіді й газі (наприклад, Al_2O_3 , ZnO , ZnS , Cu_2S , Fe_3O_4 , SO_2 , пари цинку та ін.). Стан, у якому повністю або частково знаходиться в шлаку той або інший компонент, залежить від хімічного складу й температури шлаку.

Не зважаючи на це, поняття кислотності шлаку збереглося й застосовується серед металургів, оскільки саме ступінь кислотності шлаку значною мірою визначає найважливіші його властивості й саме за цією ознакою легше, зручніше та правильніше класифікувати всі шлаки за групами з більш менш однотипними фізико-хімічними властивостями. В'язкість шлаку є одним з основних його властивостей; тільки рідкотекучий шлак може швидко й повно

відстоятися і, отже, відокремитися від металевої фази; у в'язкому шлаку неминуче затримуватиметься значна кількість металу у вигляді корольків, що механічно заплуталися. Крім того, в'язкий шлак повільно витікає з печі, а при великій в'язкості може взагалі порушити весь хід плавління. Роботи Ф.М. Лоскутова показали, що кремнієва кислота підвищує, а двооксид заліза й оксиди барію та марганцю знижують в'язкість шлаку. Особливо швидко зростає в'язкість шлаку від додавання SiO_2 при підвищенні кислотності шлаку вище $K=1,5$. Оксид кальцію підвищує в'язкість дуже основних шлаків ($K=1,0$) і знижує, якщо кислотність шлаку вище 1,5. Оксид алюмінію підвищує в'язкість шлаків з кислотністю, близькою до одиниці, та вище 1,5.

Шлаки з кислотністю дещо нижчою 1,5 під дією Al_2O_3 стають менш в'язкими. Оксид цинку розріджує шлак, якщо міститься в межах до 8 %. При подальшому збільшенні вмісту ZnO в'язкість шлаку знову підвищується. Дуже підвищується в'язкість шлаків у присутності твердих простих або складних сполук металів у вигляді суспензій, наприклад, шпінелів, магнетиту й тому подібне. Проте цинкова шпінель ($\text{ZnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) при помірному її вмісті помітно не впливає на в'язкість залізистих шлаків, оскільки добре в них розчинна. Лише при значному вмісті шпінелі в'язкість шлаку швидко збільшується.

Сірчистий газ або пари сірки, цинку та свинцю, присутні в шлаках у розчиненому стані, знижують в'язкість і навіть температуру плавління шлаку. В'язкість шлаку зменшується при підвищенні його температури. Рідкотекучість є величиною, зворотною в'язкості. Прийнято вважати рідкотекучими такі шлаки, які при температурі 1200...1250 °C мають в'язкість нижче 5 Пуаз, і задовільними – з в'язкістю від 5 до 15 Пуаз. Майже всі використовувані в кольоровій металургії шлаки при температурі вище 1400 °C достатньо рідкотекучі й за в'язкістю (не вище 2,5 Пуаз) мало відрізняються один від одного. Уявлення про вплив окремих компонентів на плавкість і в'язкість шлаків може дати вивчення потрійної системи ($\text{Fe-SiO}_2\text{-CaO}$), як найбільш вивченої, діаграма якої наведена на рис. 4.14.

Найбільш низька температура плавління властива шлакам цієї системи:

| | |
|---|---------|
| $\text{FeO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ | 980 °C |
| $3\text{FeO} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ | 1025 °C |
| $3\text{FeO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ | 1098 °C |

При температурі нижче 1400 °C, а особливо нижче 1300 °C шлаки різного складу починають значно відрізнятися один від одного за в'язкістю, яка коливається залежно від їх складу й температури (в межах 1150...1400 °C) від 1 до 500 пуаз.

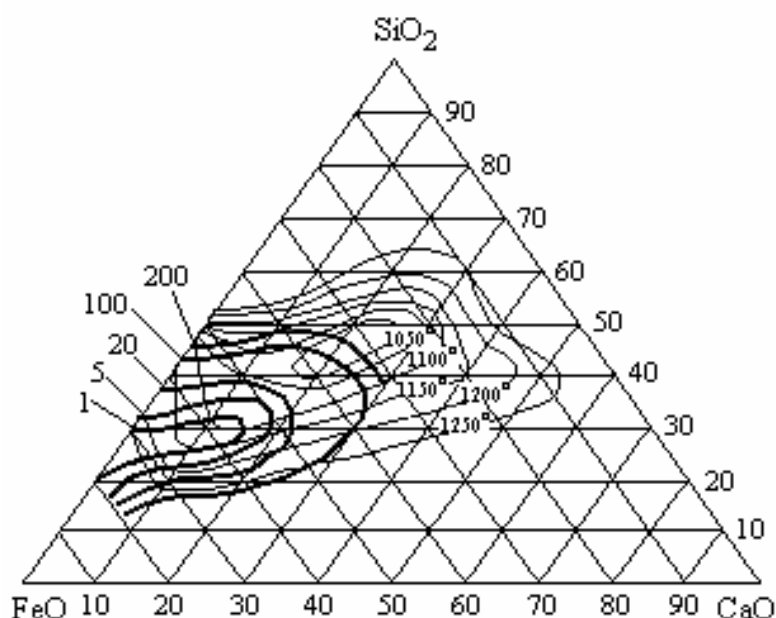


Рисунок 4.14 – Температура початку плавління та в'язкість шлаків у системі FeO-Ca-SiO₂ при 1300 °C (жирні лінії, в'язкість у Пуазах за Ф.М. Лоскутовим)

В'язкість залізистих шлаків, що утворюються при виплавці вторинної чорнової міді в шахтних печах, за даними Б.Ф. Вернера і В.В. Костелова характеризується такими даними:

| | | | | | | |
|------------------|---------|---------|-------|-------|-------|-------|
| Температура, °C | 1080 | 1100 | 1140 | 1150 | 1175 | 1210 |
| В'язкість, Пуази | 10...50 | 10...15 | 6...8 | 3...4 | 2...3 | 1...2 |

Ці шлаки в розплавленому стані легко окислюються, наприклад, при тривалій витримці їх у печі в окислювальній атмосфері й

особливо при продуванні палива з надміром повітря. При цьому температура плавління шлаку зростає, і він стає вельми в'язким. Такий окислений шлак при застиганні набуває магнітних властивостей, а під мікроскопом у ньому легко виявляються зерна магнетиту.

Устаткування шахтних печей. Шахтна плавка вторинної мідєвмісної сировини характеризується дуже високою питомою продуктивністю, що досягає 80...100 т/(м²·доба). Печі зазвичай споруджують невеликих розмірів з площею перетину в області фурм до 10м². Ширина печей в області фурм – 1,1...2,1 м. Найбільш поширені печі шириною 1,52 м. Довжина печей дорівнює 2,9...8 м. Так, на одному мідєплавильному заводі колишнього СРСР діяла піч з площею перетину в області фурм 5,4 м². На печі встановлено 24 фурми (по 3 на кожному кесоні) діаметром 125 мм кожна. З 12 кесонів печі 8 бічних з фурмами та 4 торцевих без фурм. Чавунні плити горну печі футеровані усередині хромомagneзитовою цеглою, зовні – шамотною. Верхня частина шахти має таку ж футерівку як і горн, нижня високотемпературна частина й опорні балки кесоновані. Колосник виконаний з шамоту, і має два завантажувальні вікна з кесонованими заслінками, які відкриваються електроприводами. Експлуатація печі складає 6...10 місяців.

На заводі в м. Кіровограді (Росія) встановлена піч з перетином в області фурм 8,35 м². Шахта печі змонтована із сталевих кесонів з водяним або випарним охолодженням. Водоохолоджувачі кесони є порожнистою коробкою, кесоном випарного охолодження – сталєвою плитою, до якої приварені сталеві труби, теплоізовані й окожушені зовні алюмінієвим листом. У нижній частині кесона вмонтовані 2...3 сталевих фурмені трубки, в які через фурмені коробки жорсткими або гнучкими сталєвими рукавами надходить повітря. Кесони встановлюють на кладку внутрішнього горну й кріплять до прямокутного в перетині повітропроводу, який опоясує піч. При водяному охолодженні шахтну піч оснащують кільцевим водопроводом і зливним жолобом, при випарному – кільцевим водо- або паропроводом. Верхню частину кесонованої шахти печі обрамляють литою сталєвою колошниковою воронкою, що спирається на металоконструкцію. Надколошниковий пристрій ви-

конують з шамотної цегли, кладку вкладають у сталеву раму, а газоходи примикають до зводу. У нижній частині пристрою розташовуються завантажувальні вікна, обладнані сталевими водоохолоджуваними заслінками, що відхиляються чи є підйомними. На колошниковому майданчику знаходиться завантажувальна воронка, в яку вагонетками копальневого типу доставляють шихту.

Для розділення рідких продуктів плавління безпосередньо в шахтній печі розташовують передні горни, об'єм яких визначається розмірами печі: на 1 м^2 площі її перетину в області фурм припадає $4 \dots 6 \text{ м}^3$ об'єму горну. Довжина горну зазвичай рівна $1,5 \text{ м}$, ширина $2,5 \dots 4 \text{ м}$. Горн встановлюють на бетонній підставу, кладку з шамотної та хромомагнетитової цегли вкладають у сталевий кожух. На бічні стіни гону зазвичай укладають відпрацьовані коробчаті кесони, роль зведення виконує шлакова кірка. Шлак з горну випускають через поріг у кладці стіни, чорнову мідь – через льотки.

Оскільки шлак, витікаючий з сурми, може містити корольки металу, що заплуталися й не відстоялися, то доцільно шлак пропускати через відстійник, де корольки металу додатково відділяються з шлаку.

З метою підвищення ефективності розділення чорнової міді та шлаку, зменшення втрат кольорових металів передні горни на деяких заводах роблять з електрообігрівом. Зокрема, на Кіровоградському мідеплавильному комбінаті експлуатується відстійник, з електрообігрівом. Використання зовнішнього горну-відстійника виключає простої печі при випуску чорнової міді з внутрішнього горну, дозволяє знизити вміст міді в шлаку та створює резерв металу, необхідний для нормальної роботи конвертерного відділення. Колошник і газохід печі кесоновані. Експлуатація печі досягає двох років (період роботи між капітальними ремонтами). Горн відстійник забезпечений графітовими електродами діаметром 300 мм ; зануреними в шлак, і трансформатором потужністю 2000 кВА (рис.4.15).

Лещадь горну такої печі розташована на сталевих водоохолоджуваних плитах, стіни поміщені в сталевий кожух; у передній стіні горну до випускного отвору примикає водоохолоджуваний мідний жолоб, вогнетривка футерівка якого в перев'язку зчленована з кладкою горну.

По такому сифоновому пристрою розплав з внутрішнього горну надходить в передній. Висота порогу сифона визначається за формулою:

$$h = \frac{h_1 q_1 + h_2 q_2}{q} + \frac{1}{g} P,$$

де h_1 і h_2 – середня товщина шару шлаку та чорнової міді у внутрішньому горні, см;

q_1 і q_2 – щільність шлаку та чорнової міді, г/см³;

g – середньозважена щільність розплаву з урахуванням виходу шлаку, г/см³;

P – тиск дуття, г/см².

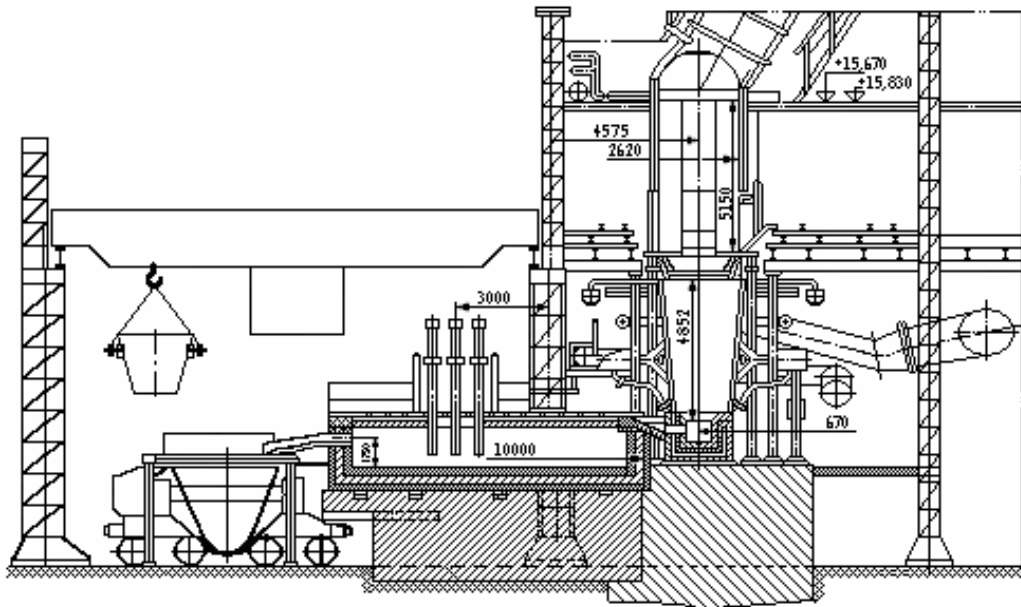


Рисунок 4.15 – Шахтна піч з горном, що електрично обігривається

Перед зупинкою печі на ремонт її видувають – перекладають на плавку шлакових калош і безперервно випускають розплав через лютку переднього горну. Після закінчення плавління шлакових калош і зливу розплаву подачу дуття в піч припиняють. Після ремонту, сушіння та розігрівання виконують задувку печі: на дрова, що горять, завантажують кокс і подають слабке дуття, при заповненні шахти розжареним коксом збільшують дуття й завантажують спочатку шлакові калоші, а потім – нормальну шихту.

Для переробки мідевмісного лому та відходів у вторинній кольоровій металургії застосовуються також малі шахтні печі, що мають площу перетину в області фурм 1,13...3,9 м².

Такі печі будуються без переднього горну. Для випуску металу й шлаку на різних рівнях і з різних сторін внутрішнього горну є стрічкові отвори.

Шахтне плавлення вторинної мідевмісної сировини характеризується таким виходом продуктів плавлення залежно від маси шихти %: чорнова мідь – 30...33; шлак відвальний – 55...56, грубий пил – 3...4 і тонкий пил – 5...10.

Вихід чорнової міді залежно від складу сировини може досягти 49 % до маси шихти.

Обслуговування шахтних печей. Шихту для шахтної печі готують на шихтовому дворі й доставляють на колошниковий майданчик у вагонетках з кузовом, що перекидається. У кожній вагонетці, як правило, поміщається один якийсь компонент шихти. У разі скіпового завантаження вагонетки вивантажуються безпосередньо у ківш скіпа.

Шихтові матеріали завантажуються в шахтну піч у такій послідовності: кокс, флюси, шлаки, лом міді і сплавів, стружка, відходи біметалів та інші компоненти. Агломерат завантажують після завантаження шлаків, «козлів» і «важких» компонентів шихти, щоб уникнути його додаткового подрібнення. Завантаження металевого «козла» (з вагою понад 500 кг) допустиме лише при високому висипі, причому під нього необхідно завантажити 1...2 вагонетки коксу. Неприпустимо завантажувати в піч багато дрібної шихти, не можна вантажити й дуже великі шматки. Тому шихта повинна бути розсортована за величиною. Вапняк і кварц повинні завантажуватися тільки після подріблення. Кокс перед завантаженням у піч повинен бути класифікований і бити розміром більш 25 мм. Завантаження в шахтну піч проводять періодично з перервами між завантаженням окремих колош. До складу кожної колоші входять всі компоненти шихти. Маса колоші на печах площею перетину 8...10 м² складає 20...25 т. При завантаженні особливу увагу приділяють рівномірному по перетину печі розподілу компонентів шихти, особливо коксу. Плавлення в більшості випадків здійснюють на низь-

кому висипі, стежачи за тим, щоб висота стовпа шихти не перевищувала 4...4,5 м від площини фурм. Рівень шихти тримають нижчим за рівень порогу завантажувальних вікон на 1,5...2 м. Нормальний час «сходу» (вивантаження) однієї колоші складає 45...60 хвилин, що відповідає інтервалу між початком завантаження двох наступних одна за одною калаш. Час же перебування шихти в шахтній печі складає 3...4 години.

Витрата коксу при шахтному плавлінні складає 10...15 % маси шихти. Нормальна робота шахтної печі визначається підбором і підтримкою по ходу процесу оптимальної витрати коксу, показником якого є температура й склад газів, що виділяються, на колошнику печі. При нормальній роботі шахтної печі температура газів, що виділяються, складає 600...700 °С; ця досить висока температура газів пов'язана із згоранням пари цинку в надколошниковому просторі. При надлишку коксу спостерігається підвищення температури газів і вмісту в них СО.

У випадку, якщо рівень висипу буде знижений і шар шихти виявиться значно меншим вказаного, то при такому низькому висипі не допускаються завантаження козлів, сплесів, дрібного латунного лому та стружки.

При завантаженні вказаних матеріалів при висипі шихти опущеної нижче норми, нерідко втрачається об'єм горну, застигають льотки для випуску шлаку й металу, та створюється аварійний стан печі.

Крім правильного підбору шихти та її завантаження, палива для нормальній роботи печі необхідно також забезпечити рівномірну й достатню подачу в піч повітря. Зазвичай повітря подається під тиском від 0,04 до 0,10 кг/см² (400...1000 мм вод. ст.)

Повітря вдувається в піч через фурми, які встановлюються у фурмених отворах охолоджуваних водою кесонів. Діаметр фурм залежить від їх числа, необхідного для шахтної печі кількості повітря, тиск дуття та опору проходженню повітря через стовп шахти в шахтній печі.

Зазвичай діаметр фурм коливається в інтервалі 100...200 мм. Фурми необхідно розчищати після кожного випуску металу, а якщо помічене їх заростання, то й частіше.

Спостереження за фурмами – одна з найважливіших операцій догляду за шахтною піччю. Світлі, чисті фурми – один з показників нормальної роботи печі.

Потемніння або швидке заростання фурм є показником холодного ходу печі або яких-ось інших неполадок у її роботі.

У міру накопичення в горні печі металу (чорнової міді) та шлаку починається випуск продуктів плавління. Спочатку відкривають шлакову льотку. Шлак бажано випускати під натиском, тобто коли його накопичиться достатня кількість і рівень підніметься вище за шлакову льотку. Проте не можна допускати, щоб шлак піднявся до рівня фурм.

Випуск шлаку продовжується до тих пір, поки рівень металу в горні не піднімається до шлакової льотки, що визначається пробою на ломик.

Тривалість випуску шлаку залежить від об'єму горна та від швидкості його наповнення металом і, отже, від вмісту міді в шихті й інтенсивності процесу плавління, що зазвичай складає близько 40 хвилин.

Після того, як метал піднімається до рівня шлакової льотки, починається випуск металу з печі в ківш.

Ковші виготовляють литими із сталі. Усередині ковші футерують шамотною або динасовою цеглиною. Перед випуском металу футерований ківш розігрівають. Ємність ковша повинна забезпечити випуск у нього всього металу, що утворився від плавління однієї колоші (зазвичай 8...10 т).

Після випуску металу йому дають небагато відстоятися й потім за допомогою мостового крана обережно зливають шлак, що потрапив у ківш, у виливниці, встановлені на шлакорозливній машині або на «шлакове поле».

Тільки після цього розплавлений метал заливають у конвертер для подальшої переробки. Тривалість випуску металу складає декілька хвилин. Метал випускається при вимкненому дутті.

Метал необхідно випускати своєчасно, оскільки він може переповнити горн і піти через шлакову льотку. При накопиченні великої кількості шлаку він може залити й фурми. Після випуску шлаку та металу обидві льотки ретельно оглядають і у випадку,

якщо буде встановлено, що вони починають заростати або на поди-ні горну з'являється настил, необхідно включити дуття, не закла-даючи льоток і продути їх протягом 5...6 хвилин.

Після цього дуття на короткий термін вимикають і приступають до закладення льоток. Льотку для випуску металу забивають сумішшю з двох частин червоного піску й однієї частини коксової дрібниці.

Шлакову льотку затикають ломиком і закладають глиною. Ро-бітники обслуговують печі, повинні:

- забезпечувати своєчасне та правильне завантаження шихти й палива;
- стежити за станом фурм і характеристикою дуття (тиск і кі-лькість подаваного повітря), за температурою води, виникаючої з кесонів, яка не повинна бути вище 70...80 °С;
- своєчасно забезпечувати випуск металу та шлаку, підтриму-вати в порядку льотки та стежити за збереження об'єму горну, за температурою, кількістю та якістю (складом) продуктів плавління, висотою висипу, станом колошника, добиватися скорочення підсо-сів повітря через завантажувальні вікна – своєчасно їх закривати, швидко завантажувати, одночасно відкривати тільки одне вікно й тому подібне

Неполадки в роботі шахтних печей. Шахтне плавління мідев-місного лому та відходів при вдаваній, є насправді процесом складним, таким, що вимагає великого досвіду й уваги при його проведення. Невеликі відхилення від режиму викликають усклад-нення та неполадки в роботі печі й нерідко виводять її з ладу.

Основні неполадки в шахтній печі відбуваються перш за все через наявності великої кількості цинку в шихті, причому чим ви-щии його вміст, тим більша вірогідність прояву ускладнень.

Лише після декількох років роботи заводи освоюють цей про-цес настільки, що передчасний вихід печі з ладу стає явищем виня-тковим. Проте й при великому досвіді кампанія шахтної печі, що виплавляє вторинну чорнову мідь, рідко перевищує 60...75 днів.

Зниження об'єму печі за рахунок утворення на її стінках цин-ковистих настилів вимагає зупинки печі, оскільки видалити їх без зупинки печі, як правило, не вдається.

Досвід роботи показав, що для того, щоб підвищити стійкість процесу та звести до мінімуму появи неполадок, необхідно виконати дві основні умови:

1. Робота з шлаками, які можуть розчиняти велику кількість оксиду цинку.

2. Вести максимально форсований хід печі з інтенсивною подачею повітря в печі не менше 60 м^3 на 1 м^2 від перетину в області фурм за хвилину. Лише за цих умов вдасться забезпечити практично безаварійну роботу печі, причому особливо важливою є друга умова.

До найбільш частих несправностей у роботі шахтної печі належать:

1. Зменшення об'єму горну, а іноді і втрата льоток унаслідок утворення в горні так званої "цинковистій каші", тобто загустіння продуктів плавління у зв'язку з надмірним збагаченням їх цинком.

2. Зменшення об'єму горну через утворення залізистих настилів.

3. Втрата льоток унаслідок перекриття горну зведенням, що поступово нарастають з боків горну та складається з незгорілого коксу, покритого й зцементованого в монолітне зведення тугоплавкими й в'язкими компонентами шихти або продуктами плавки. Таке зведення поступово може повністю перекрити горн і вивести піч з ладу. Зазвичай настил відокремлює шлакову льотку від металевої та перекриває горн.

4. Утворення «зведень» вище фурм.

5. Загальне погіршення ходу печі, охолодження й загустіння шлаку.

Перший вид несправностей зумовлюється утворенням і накопиченням в горні "цинковистої каші", що відбувається через підвищеного вмісту в шихті цинку, який не встигає достатньою мірою відігнатися. Особливо часто це явище відбувається при завантаженні значних кількостей латуні на дуже низький висип. Якщо не вжити негайних заходів, то подальше накопичення «цинкової каші» приведе до повного заростання сурми, до втрати льоток і виходу печі з ладу.

Для ліквідації цього явища слід, крім пробивки льоток, перш за все змінити склад колош у бік підвищення в них змісту шлаку й коксу, різко знизити вміст латуні або навіть повністю виключити її з складу колоші, а також підвищити рівень висипу в печі. Крім того, корисно збільшити присадку свіжих флюсів (кварцу, вапняку та відповідно біметалу) з метою утворення значної кількості свіжого шлаку, який зможе енергійніше розчиняти оксид цинку.

Другий вид несправностей – утворення залізистих настилів – відбувається найчастіше через завантаження в пічі надлишку біметалу. Одночасно з цим утворюються також тугоплавкі і в'язкі шлаки унаслідок підвищення вмісту в них феритів і магнетиту заліза. Іноді залізисті настилі можуть утворитися також унаслідок надлишку коксу в шихті та створення за рахунок цього надмірно відновної для даного процесу атмосфери в печі. Якщо довести піч до утворення значного залізистого настилу, то виправити становище не можна і піч доведеться зупинити.

Якщо ж це явище буде виявлено своєчасно, то хід печі може бути виправлений шляхом скорочення завантаження латуні й біметалу та даванням у шихту підвищеної кількості кварцу. Вантажити таку шихту необхідно до тих пір, поки об'єм горну не буде відновлений.

Якщо буде встановлено, що настил через надмірне перевантаження коксу, то, крім вказаних заходів, слід скоротити завантаження коксу до норми.

Третій вид несправностей – втрата льоток і перекриття горну зводом – відбувається унаслідок завантаження великої кількості дрібної шихти або крупних металевих (особливо залізних) болванок або лому при низькому висипі шихти.

У разі перекриття горну зведенням, а також на початку утворення його слід, по-перше, не допускати завантаження печі дрібним коксом, а також агломератом, що містить дріб'язок, а вантажити тільки міцний, добре відсіяний від дрібного коксу і крупнокусковий агломерат, а по-друге, дещо знизити вміст у шихті латуні, і збільшити вміст оборотних шлаків.

Крім того, слід вжити заходи до руйнування зводу, пробивши його з боку шлакової льотки; пробити нову льотку для випуску ме-

талу з поступовим опусканням її до нормального положення для его, щоб розмити звід потоком розплавленого металу та шлаку, які в цьому випадку випускаються безперервно через тимчасову льотку в ківш.

Іноді звід утворюється біля льотки для випуску металу. Відбувається це за рахунок потрапляння в шихту масивних металевих деталей, особливо з легованих сталей, які, не встигнувши окислитися та ошлакуватися, осідають у горні. В цьому випадку необхідно пропалювати льотку киснем або пробивати льотку на більш високому рівні з поступовим опусканням і продуванням її до нормального рівня. Корисно також перейти на плавління тільки крупної шихти з підвищеним вмістом шлаку.

Для ліквідації цього явища слід, крім пробиття льоток, перш за все, змінити склад колош у бік підвищення в них змісту шлаку та коксу, різко знизити вміст латуні або навіть повністю виключити її з складу колоші, а також підвищити рівень висипу в печі. Крім того, корисно збільшити присадку свіжих флюсів (кварцу, вапняку й відповідно біметалу) з метою утворення значної кількості свіжого шлаку, який зможе енергійніше розчиняти оксид цинку.

При четвертому виді несправностей – утворення “зводу” або настилів над фурмами й закозлених фурм – слід вжити заходи до негайного очищення фурм. Ті з фурм, які очистити не вдається, необхідно перекрити й замазати глиною. Крім того, опустити висип на 3...4 м, дати під фурми по дві вагонетки коксу, після чого, збільшивши у складі колош кількість коксу та шлаку, перейти на роботу з високим висипом до розігрівання й розчищення всіх фурм. Тільки після цього можна буде працювати при нормальному режимі.

При загустінні шлаків, зниженні продуктивності печі й холодному її ході слідуює:

1. Збільшити вміст коксу в шихті, розчистити фурми й тимчасово підняти висип до рівня завантажувальних вікон.
2. При кислому (тягучому) шлаку понизити кількість кварцу в шихті, замінивши його вапняком.
3. При сильно основному шлаку додати в шихту кварц і дещо знизити кількість біметалу.

Нарешті, при усуненні будь-якої неполадки печі слід завантажувати тільки міцний і відсіяний від дріб'язку кокс.

У тому випадку, коли вжити заходи не приводять до виправлення ходу печі, або якщо піч необхідно зупинити на плановий ремонт, розпочинають її видувку.

Зазвичай видувка проводиться таким чином.

Завантаження нормальних колош припиняють, переводять піч на роботу тільки з шлаковими колошами, тобто що складаються тільки з одного оборотного шлаку й коксу. Завантажують 3...5 шлакових колош. Коли вміст шлакових колош опуститься до рівня фурм, то проводять останній випуск металу, і льотки більше не закривають. Після завантаження останньої шлакової колоші в піч вантажать декілька вагонеток коксу. Піч продовжує працювати під дуттям поки з «металевої» льотки не припиниться витікання шлаку і в області фурм залишиться тільки розжарений кокс. Після цього дуття припиняють і приступають до демонтажу кесонів і до відкату горну. Після ремонту піч знов вводиться в лад, причому переходу її на нормальну роботу передують пусковий період, який називають «задуванням» печі.

Задування починається з сушіння і розігрівання печі. Спочатку дровами просушується горн. Розігрівання починають проводити невеликим багаттям вогнем, поступово збільшуючи інтенсивність горіння та об'єм завантажування дров. Коли стінки горну прогріються на всю глибину до температури порядку 150 °С, у піч починають вантажити дрова, а потім підкочують до печі добре просушений горн.

Одночасно закладають щілину між горном і кесонами. Дрова завантажують трохи вище за кесони а, після того, як вони добре розгоряться, починають поступово вантажити в піч кокс, додаючи нові його порції лише тоді, коли полум'я проб'ється крізь поверхню раніше завантаженого шару коксу. Повітря спочатку надходить через відкриті фурми за рахунок природної тяги, але поступово починають подавати слабке дуття. Після того, як вигорятимуть всі дрова, і піч заповниться розжареним коксом на півметра вище за верхній край кесонів, можна включати повне дуття й починати завантаження спочатку шлакових колош з вапняком і подвійною кі-

лькістю коксу; потім кількість коксу поступово знижують майже до норми та починають вантажити пускові калози з агломератом, біметалом, але з невеликою кількістю латуні, лише поступово збільшуючи її кількість до його. Після цього розпочинають нормальною роботу. Задування печі не завжди здійснюють однаково, а тривалість його у зв'язку з цим коливається, вважаючи з моменту завантаження першої шлакової колоші до переходу на нормальну шихту від однієї до трьох змін, не рахуючи часу на сушіння та розігрівання печі.

Техніко-економічні показники шахтного плавлення.

Шахтні печі. Необроблений великогабаритний лом, забруднений механічно зв'язаним залізом, доцільно переплавляють у шахтних печах. Ці печі працюють з вищим тепловим ККД (~60 %), оскільки завантажувана та рухома зверху вниз шихта прогрівається зустрічними гарячими газами, що виділяються. У печі можна завантажувати майже не оброблену шихту, не підсушену (вологу) об'ємом до 10 м³ за одне завалення, що підвищує продуктивність печі та праці обслуговуючого персоналу. Техніко-економічні показники шахтного плавлення наведені у табл. 4.20-4.22.

Таблиця 4.20 – Техніко-економічні показники плавлення мідєвмісного лому та відходів у шахтних печах

| Показник | Шихта, що містить шлаки конвертерів і печей вогняного рафінування міді | Шихта, що не містить шлаки конвертерів і печей вогняного рафінування міді |
|--|--|---|
| 1 | 2 | 3 |
| Питомий добовий проплав шихти на 1м ² перетини печі в області фурм, т | 82...100 | 75...80 |
| Витрата повітря на 1т проплавленою шихти, нм ² | 920...1100 | 950...1000 |
| Подача повітря за хвилину на 1м ² перетини печі в області фурм, нм ³ | 60...65 | 45...55 |
| Витрата коксу, % до маси шихти | 10,5...13,0 | 12...14 |
| до маси виплавленої чорної міді | 300...360 | 340...380 |

Продовження таблиці 4.20

| 1 | 2 | 3 |
|--|-------------|---------------------|
| Витрата води на тонну проплавленої шихти для охолодження кесонів і грануляції шлаку, м ³ | 4,8 | 4,8 |
| Вміст у шихті, % | | |
| міді | 26...28 | < 44 |
| цинку | 12...13 | 14...15 |
| олова | 2...3 | 0,4...0,6 |
| свинцю | 3...4 | 1,5...2,0 |
| Вихід продуктів плавлення, % до маси шихти: | | |
| чорної міді | 33...37 | 35 |
| шлаку відвального | 36...42 | 46 |
| шлаку оборотного | 13...18 | 12 |
| пил великої | 0,9...1,5 | 1,4 |
| пил якісної | 3,2...5,0 | 5,4 |
| Запилення газів, що виділяються (фактична), г/нм ³ | 10...15 | 7...10 |
| Середня розрахункова запилення нерозбавлених (без підсосів) газів, що виділяються, г/нм ³ | 40...62 | не визна- чалось |
| Вміст у шихті власних оборотних продуктів, % | 20...24 | 12...15 |
| Температура шлаку, що випускається, °С | 1220...1300 | 1200...1250 |
| Температура чорної міді, що випускається, °С | 1180...1280 | 1150...1200 |

Таблиця 4.21 – Техніко-економічні показники шахтного плавлення на КМК, Росія

| | |
|--|------------|
| Питома продуктивність, т/(м ² ·доба) | 80...100 |
| Витрата повітря на 1т проплавленої шихти, нм ³ | 950...1000 |
| Витрата коксу, % від маси шихти | 8,8...11 |
| Витрата води на 1т проплавленої шихти для охолодження кесонів і грануляції шлаку, м ³ | 4,8...5,5 |
| Витягання в чорну мідь % | |
| міді | 97...97,6 |
| олова | 65...70 |
| свинцю | 60...65 |
| цинку | 12...15 |
| Вихід продуктів, % від маси шихти: | |
| чорна мідь | 30...33 |
| шлак | 53...57 |
| грубий пил | 3...4 |
| тонкий пил | 5...10 |

Зі шлаками шахтного плавління втрачається, %: 1,8...2,2 – Cu; 25...30 – Sn; 12...15 – Pb і 30...35 – Zn. У пил переходить, %: 0,2...0,4 – Cu; 2...4 – Sn; 12...15 – Pb і 45...55 – Zn. Втрати (окрім втрат зі шлаками) з газами складають, %: 0,3...0,4 – Cu; 1...2 – Sn; 10...12 – Pb; 15 – Zn.

Таблиця. 4.22 – Склад вторинної сировини, що потрапляє на переробку в шахтну піч на КМК, Росія

| № п/п | Матеріали | Склад, % | Маса, т | Вміст Cu, % | Кількість Cu, т |
|-------|-----------------------------|----------|---------|-------------|-----------------|
| 1 | Стружка латунна | 19,40 | 27,74 | 60,80 | 16,87 |
| 2 | Відходи латуні | 13,00 | 18,59 | 63,50 | 11,80 |
| 3 | Стружка бронзи | 2,60 | 3,72 | 75,00 | 2,79 |
| 4 | Відходи бронзи | 1,70 | 2,43 | 79,50 | 1,93 |
| 5 | Стружка мідна | 0,60 | 0,86 | 86,40 | 0,74 |
| 6 | Відходи міді | 6,40 | 9,15 | 77,40 | 7,08 |
| 7 | Шлаки, сміття | 22,70 | 32,46 | 34,60 | 11,23 |
| 8 | Лом телевізорів | 8,40 | 12,02 | 8,50 | 1,02 |
| 9 | Відходи кабельної продукції | 5,60 | 8,01 | 30,00 | 2,40 |
| 10 | Лом електродвигунів | 5,50 | 7,86 | 19,40 | 1,52 |
| 11 | Крупний лом | 6,00 | 8,58 | 29,70 | 2,55 |
| 12 | Біметал | 8,10 | 11,58 | 7,90 | 0,91 |
| 13 | Всього | 100,00 | 143,00 | 42,59 | 60,84 |

Переробка багатой мідь сировини та відносно невеликий вихід шлаків визначають високе вилучення міді в чорнову мідь. Значні втрати інших кольорових металів зі шлаками зумовлюють необхідність їх комплексної переробки. Високі безповоротні втрати свинцю та цинку пов'язані з великим пиловим навантаженням – переробкою циклонного пилу в печах у конвертерах. Для підвищення техніко-економічних показників необхідно використовувати при шахтному плавлі гаряче й збагачене киснем дуття, табл. 4.23. Промислові випробування на Кіровоградському мідеплавильному комбінаті показали, що при низькій питомій витраті повітря застосування гарячого дуття (260 °С на вході у фурми) в шахтній плавлі вторинної мідної сировини підвищує питомий проплав шихти та знижує питому витрату коксу в 1,3 разу. Поліпшення тепло- й масообміну в шахтній печі при використанні гарячого дуття зменшує температуру газів, що виділяються, й підвищує температуру розплавів. Це принципово дозволяє працювати на кисліших шлаках і знижувати втрати кольорових металів.

Таблиця 4.23 – Показники шахтної плавки вторинної мідної сировини на холодному та гарячому дутті

| Показник | Температура дуття, °С | | |
|---|-----------------------|---------|---------|
| | 12 | 260 | 300 |
| Питомий проплав шихти, т/(м ² ·доба) | 61,8 | 80,8 | 82,1 |
| Питома витрата коксу на 1т шихти, кг умовного палива (у.п.) | 122,0 | 94,5 | 81,0 |
| Витрата умовного палива (кокс + газ) на 1т чорної міді, кг | 473,2 | 391,0 | 350,9 |
| Питома витрата дуття, м ³ | 64,0 | 63,7 | 60,4 |
| Тиск дуття, кПа | 8...10 | 10...11 | 11...12 |
| Температура, °С | | | |
| колошникових газів | 598 | 480 | 315 |
| розплаву на виході з печі | 1150 | 1190 | 1200 |
| Склад колошникових газів, % | | | |
| СО | 5,8 | 4,8 | 1,7 |
| СО ₂ | 10,0 | 10,3 | 14,1 |
| О ₂ | 5,7 | 5,2 | 3,4 |
| Вміст міді, % у | | | |
| чорної міді | 84,08 | 83,61 | 82,20 |
| шлаку | 0,67 | 0,74 | 0,57 |
| пилу | 3,04 | 3,04 | 3,15 |
| Вміст цинку % у | | | |
| чорної міді | 6,24 | 6,58 | 7,89 |
| шлаку | 6,53 | 7,27 | 8,01 |
| пилу | 59,30 | 59,30 | 62,81 |

Використання дуття з 24...25 % кисню підвищує продуктивність шахтних печей на 12,7 % і знижує витрату коксу на 13,9 %. З 1983 року шахтні печі КМК працюють з використанням гарячого дуття. Проте застосування збагаченого до 25% киснем дуття мають як позитивний, так і негативний вплив на технологію шахтної плавки. При цьому економічна ефективність мінімальна або взагалі відсутня, оскільки витрати на виробництво кисню не компенсуються зниженням витрат на кокс, а втрати міді і олова збільшуються.

4.3 Плавка мідевісних відходів у відбивних печах

Для плавки лому та відходів сплавів міді використовують стаціонарні, поворотні й такі, що обертаються, відбивні печі.

Відбивне плавка у вторинній кольоровій металургії служить для отримання у відбивних печах з лому й відходів підготовчих і

марочних сплавів. У цих печах виплавляють більше половини вторинних кольорових металів.

Місткість відбивних печей, що діють, залежить від однорідності шихти, яка за хімічним складом постачається і складає від 5 до 100 т.

Для доведення розплавленої шихти до заданого складу сплаву застосовують первинні метали, лігатури, підготовчі сплави, а також відсортовані відходи відомого складу.

Для отримання сплавів високої якості початкова металева сировина перед формуванням шихти повинна пройти певну підготовку, що є найважливішим етапом у переробці вторинної сировини. До завдань підготовки сировини до відбивної плавки входять сортування за видами та групами марок сплавів, збагачення з метою видалення шкідливих домішок (вологи, неметалевих включень, залізовмісних припрацювань то що.), підвищення насипної маси та зменшення розмірів шматків до вимог умов завантаження.

Шихта у вітчизняні відбивні печі зазвичай завантажується мульдозавалочною машиною, продуктивність якої складає від 5,0 до 20,0 т/год і залежить від ступеня готовності шихти до плавки, організації виробництва, теплового навантаження печі. За допомогою цієї машини проводять також всі операції обслуговування печі: зняття шлаку, вигрібання припрацювань, чищення ванни від відкладень, перемішування металу. Залежно від операції, що проводиться, на хобот машини за допомогою спеціального замку надягають відповідний інструмент – шкребок, лопатеву мішалку, фрезу або мульду.

Мульда – це металева коробка у формі усіченої чотиригранної піраміди, верхня прямокутна основа якої більше нижньої. На одній з малих граней мульди встановлений замок. Нижня основа мульди перфорована круглими отворами діаметром 15...20 мм для стоку вологи, з завантажуваної в неї шихти. Місткість мульд залежно від маси плавки обслуговуваної печі 0,3...1,5 м³. Після розплавлення завантаженої шихти, перемішування рідкого металу та флюсів, з ванни вигрібають через поріг робочого вікна припрацювання і знімають шлаки в шлаковницю, що має таку ж форму, як і мульда. Місткість шлаковниць повинна забезпечувати повне приймання від-

ходів виробництва за плавку, при одноразовій установці їх під робочі вікна.

Разом з міддю у відбивних печах плавлять бронзу. У вітчизняній вторинній кольоровій металургії олов'яні й безолов'яні бронзи плавлять переважно в однокамерних відбивних печах місткістю 15...45 т. Відбивні печі відрізняють помірна вартість основних фондів, низька витрата енергії, непримхливість до якості шихти. Плавку в цих печах ведуть з перехідною ванною, що досягає 50 % місткості печі, в такій послідовності операцій: завалення, плавління, перемішування та розшихтовка, випуск. Для того, щоб ошлакувати шкідливі домішки й знизити окислення металу застосовують флюси такого складу: плавиковий шпат 47 %, кальцинована сода 46 %, бура 7 %. Витрата флюсів залежно від складу шихти складає 1,5...2,5 % від маси завантаженої шихти.

Паливом печей для плавки бронзи служить природний газ. Для підвищення випромінювальної здатності полум'я на деяких підприємствах до газу додають мазут, частка якого в загальній витраті палива досягає 30 %. Атмосферу в робочих камерах підтримують слабоокислювальною для того, щоб забезпечити повноту спалювання палива при мінімальному окисленні цинку та інших шихтових матеріалів, що мають більшу спорідненість з киснем, ніж мідь. Вторинну сировину з високим вмістом вказаних металів завантажують у піч у кінці завалювання, щоб по можливості скоротити його окислення.

Оксиди домішок шлакуються та в основному відділяються. Проте черговість окислення домішок на практиці не відповідає ряду спорідненості до кисню й залежить від розчинності їх у мідь, концентрації, летючості, кількості кисню у ванні, утворення сполук з міддю тощо.

Низька якість шихтових матеріалів, відхилення по масі та складу вживаних флюсів, нерівномірність нагріву ванни, взаємодія розплаву з футерівкою стають іноді причиною формування настилів у відбивних печах для плавки бронзи. Настили займають корисний об'єм ванни печі, через це знижується продуктивність агрегату, важко проходять випуск металу та обслуговування льоток. Видалення настилів – досить трудомістка операція.

Основні складові настилів і шлаку – тугоплавкі компоненти. При знятті тугоплавкого шлаку частина його залишається на поверхні ванни. Під час завантаження твердої шихти залишок шлаку попередньої плавки продавлюється через перехідну ванну й, наморозуючись на подині, утворює настили. Добрі результати дає така технологія боротьби з настилами: оголені настили обробляють сумішшю соди та плавикового шпату при температурі в печі 1100...1200 °С протягом 6...7 годин, потім сумішшю бури, піску й уламків скла при 1250...1270 °С з витримкою до повного розмивання відкладень. Загальна витрата флюсів 80...100 кг на 1 т настилів.

Шихтові матеріали (лом, відходи, флюси) перед завантаженням у піч проходять видове сортування, подрібнення, обеззалізнєння в магнітних сепараторах, сушіння, подрібнення або пакетування. Від якості підготовки шихти залежать продуктивність печей, витрата палива, вилучення металу, якість готових сплавів. Завдяки високій щільності міді та її сплавів, малій спорідненості з киснем засміченість металевої частини шихти на основі міді значно нижча, ніж при виробництві алюмінієвих сплавів з вторинної сировини, а отже, й менший вихід шлаків.

При виробництві вторинних кольорових металів у відбивних печах шихтові матеріали нагріваються та плавляться під дією тепла, що виділяється при дифузійному горінні палива в потоці окислювача (повітря). Високотемпературні димові газу, що утворюються при згорянні палива в робочому просторі відбивної печі, віддають частину тепла, що міститься в них, шихті та кладці печі, після чого віддаляються через газоходи, газоочистку й димар у атмосферу. Від характеру руху газів залежать умови теплообміну в печі і стійкість вогнетривкої футерівки. Тому правильна організація руху газів – одна з найважливіших умов хорошої роботи печі.

Характер руху газів у робочому просторі відбивних печей визначається в основному напрямом і швидкістю газових потоків. Оскільки від характеру обмивання газами ванни відбивної печі залежить якість її роботи, то положення пальників на пальниковій стіні (висота над ванною, кут нахилу), швидкість палива й повітря, а також розташування робочих вікон і димаря є важливими чинниками.

Для інтенсивного та рівномірного нагріву ванни пальники в плавильних печах зазвичай встановлюють під кутом $12...20^\circ$ до дзеркала ванни. При іншому розташуванні пальників над ванною можуть утворитися обширні циркуляційні та застійні зони низькотемпературних продуктів згоряння; в межах цих зон погіршуються нагрівання та плавління металу. У добре працюючій печі тиск газів у робочій камері дорівнює атмосферному або вище за нього на $15...20$ Па. Якщо тиск набагато вище атмосферного, то гарячі гази вибиваються через отвори й нещільність, якщо нижче, то в піч підсмоктується холодне повітря. При вибиванні газів з печі витрачається більше палива, складніше обслуговування печі, погіршуються умови служби металевого каркасу й гарнітури, підвищується загазованість цеху. Але особливо шкідливий підсос холодного повітря, унаслідок якого не тільки знижується температура печі, а отже, потрібна додаткова витрата палива, але й зменшується продуктивність печі, збільшується окислення металу та погіршується тяга. Тому при будівництві й ремонтах щоб уникнути підсосів, футерівку печей і газоходів прагнуть зробити щільною, добиваються хорошого прилягання віконних заслінок і пічних дверцят до рам, ретельно ущільнюють зведення та паливну стінку. Необхідний тиск у печі підтримують за допомогою регулюючого шибера. Для зменшення опору руху газів зазвичай уникають на його шляху різких поворотів і змін розмірів димарів у поперечнику.

У робочому просторі відбивних печей відбувається складний радіаційно-конвективний теплообмін, у якому бере участь факел, кладка печі та садка. Найбільш важливий компонент системи теплообміну – факел; від нього в найбільшою мірою залежить теплова робота печі. Факел, що створюється потоками палива й повітря, перебувають в постійному русі в напрямку паливно-повітряних потоків. Факел, що світиться, виникає в результаті присутності в ньому розжарених частинок вуглецю сажі й рідких вуглеводнів. Такий факел зазвичай має видимі межі. Об'єм, займаний видимою частиною факела, часто не відповідає межі зони, в якій протікають і завершуються процеси горіння.

Випромінювання факела, відповідно до закону Стефана-Больцмана, залежить головним чином від його температури та про-

свіченості (ступені чорноти). Змінювати температуру факела можна, впливаючи на температуру повітря й палива, що беруть участь у горінні, коефіцієнт витрати повітря та на вміст кисню в дутті.

Зменшення коефіцієнта витрати повітря при збереженні необхідної повноти спалювання палива приводить до зменшення кількості продуктів згорання і до підвищення температури факела. Аналогічний вплив на температуру факела має збагачення дуття киснем.

Щоб отримати від факела максимальну теплопередачу, в практичних умовах прагнуть збільшити не тільки його температуру, але й просвічуваність. Процес, при якому просвічуваність факела зумовлюється розпадом вуглеводів палива, що горить, називається самокарбюрацією, на відміну від штучного карбюрування, коли для посилення світіння факела в нього вводять такі компоненти, як смола або мазут. Через складність умов теплообміну в робочому просторі відбивної печі визначення кількості тепла, що передається металу в одиницю часу або за плавку, є вельми складним завданням.

У теплообміні беруть участь розжарені гази, футерівка печі й метал, що нагрівається. Кожен елемент теплообміну характеризується своїм ступенем чорноти, тобто здатністю відобразити або пропускати частину падаючого на нього теплового потоку. Відображені промені знову включаються в теплообмін. Температура газів і металу, ступінь чорноти газів і твердих поверхонь змінюються в часі й залежать від температури печі. Разом з випромінюванням передача тепла у відбивних печах здійснюється і конвекцією. Конвекційну складову при низькій швидкості газів уздовж поверхні теплообміну оцінюють величиною 10...12 % від кількості тепла, що передається випромінюванням.

Останніми роками інтенсифікації конвекційного теплообміну у відбивних печах приділяється вся більша увага. Працюють печі з високошвидкісними та зведеннями пальниками; частка конвекційного теплообміну в цих печах значно підвищилася, що сприяло поліпшенню їх техніко-економічних показників.

Впродовж плавки вторинної сировини у відбивній печі доводиться вирішувати різноманітні теплотехнічні завдання, оскільки

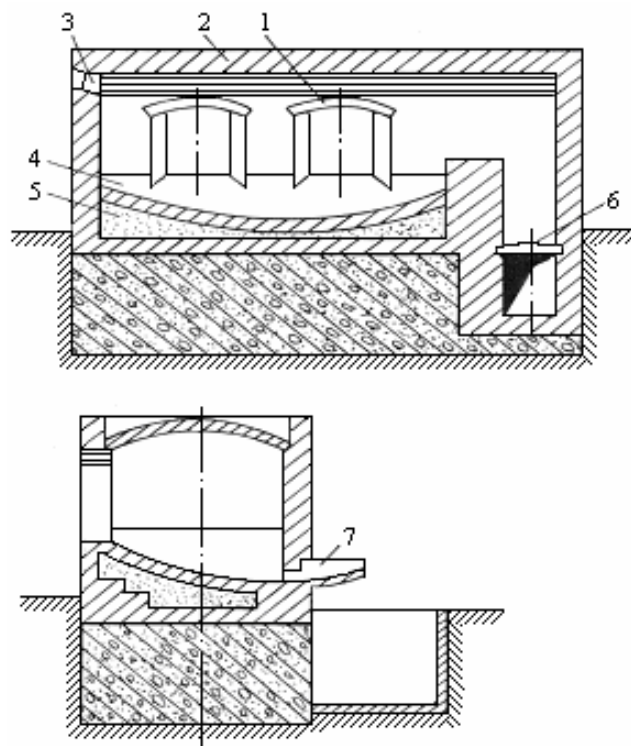
умови нагріву твердих кускових шихтових матеріалів на початку плавки значно відрізняються від умов нагрівання рідкого металу на завершальній стадії, а це впливає на тепловий режим плавки, який змінюється при переході від однієї операції до іншої.

Дійсно, передача тепла випромінюванням до поверхні матеріалу, що нагрівається, залежить від дуже багатьох чинників, серед яких розмір самої поверхні, що змінюється, температура газів і металу, радіаційні характеристики факела і металу, залежні від температури в четвертому ступені й змінюються в часі. Теплообмін конвекцією залежить від швидкості факела, що набігає на теплосприймальну поверхню, різниці між температурами факела й матеріалу, що змінюються у процесі плавки, від поверхні теплообміну, її положення по відношенню до факела, теплофізичних властивостей матеріалу, що нагрівається, тощо

Облік всіх чинників, що впливають на теплообмін, ускладнений. Це обмежує можливість застосування теоретичних методів розрахунку теплообміну до вирішення конкретних завдань. Разом з тим вже сьогодні можна стверджувати, що вдосконалення прямого направленного теплообміну, збільшення швидкості газів, що омивають поверхню матеріалу, що нагрівається, привело до помітного зниження ролі кладки як посередника в передачі тепла. Тому назва цього типу вогняних плавильних печей, що історично склалася, повинна розглядатися як умовна.

Конструкція печей. За конструкцією відбивні печі розділяють на однокамерні й двокамерні. По-перше, всі операції плавки – від завантаження шихти до випуску готового сплаву – виконуються в одній ванні, по друге, технологічний процес плавки складається з двох стадій, здійснюваних у різних ваннах (перша стадія – отримання розплаву металу, друга – доведення його до заданого хімічного складу й перегріву, необхідному за умовами випуску). Двокамерні печі у свою чергу розділяють за загальним напрямом руху гріючих газів і металу на прямоточні та протитічні. У прямоточних печах першою по ходу газів розташована плавильна камера, за нею камера доведення хімічного складу сплаву до заданого, що отримала умовну назву копильник. У протитічних печах камери розташовані в зворотному порядку.

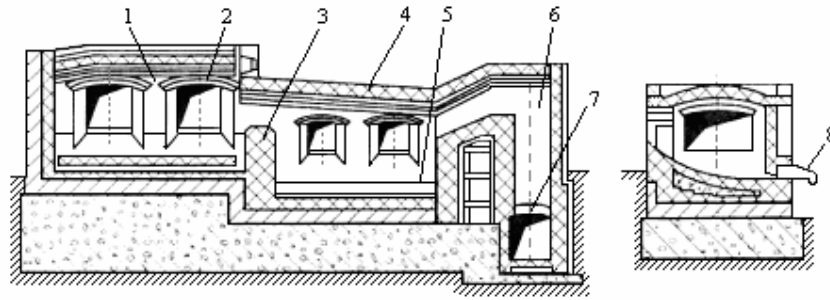
За характером руху газів розрізняють печі з прямоточним настільним факелом, якщо вікно димаря розташоване на протилежній по відношенню до пальників стороні печі, і рециркуляційним полум'ям, якщо вікно димаря розташоване в загальній з пальниками стіні або поблизу від неї. Печі, обладнані двома ваннами (у кожній виконується повний цикл плавки) й об'єднані загальним склепінням, називають двованними. У вітчизняній вторинній кольоровій металургії отримали застосування всі перераховані типи відбивних печей. Сплави на основі міді отримують переважно в однокамерних печах (рис. 4.18), а на основі алюмінію – в двокамерних (рис. 4.19).



1 – завантажувальне вікно; 2 – звід печі; 3 – гнізда для пальника; 4 – плавильна камера; 5 – подіна; 6 – боров; 7 – льотки

Рисунок 4.18 – Схема однокамерної відбивної печі

Однокамерні відбивні печі простіші від двокамерних за конструктивним оформленням і обслуговуванням, займають менше місця в цеху, а їх виготовлення й ремонт дешевші. Проте продуктивність однокамерних печей нижча, ніж двокамерних, на 25...30 %, а витрата палива вища. Для отримання доброякісної продукції в однокамерних печах до шихтових матеріалів вживаються підвищені вимоги щодо засміченості.



1 – плавильна камера; 2 – завантажувальне вікно; 3 – поріг; 4 – звід; 5 – копильник; 6 – аптейк; 7 – боров; 8 – льотки

Рисунок 4.19 – Двокамерна відбивна піч

Для зменшення зазначених недоліків плавки алюмінієвого лому в однокамерній печі застосовують міксери для рідкого металу. В цьому випадку функції однокамерної печі зводяться до функцій плавильної камери двокамерної печі. Передача металу в міксер здійснюється за допомогою ковшів або жолобом при близькому розташуванні (до 15 м) відбивної печі й міксера. Перевагою плавки за вказаною схемою порівняно з плавкою в двокамерних прямооточних печах є автономність теплового режиму міксера та незасміченість його пилом газів, що виділяються, недоліком – вища питома витрата палива через те, що недовикористано тепло газів, що виділяються.

У існуючих двокамерних печах можна переробляти різноманітну за складом сировину. Ємність копильника таких печей з урахуванням прийому розшихтованих матеріалів зазвичай на 15...25 % більше ємності плавильної камери. Найбільше поширеним у вітчизняній вторинній кольоровій металургії мають прямооточні двокамерні печі, що з'явилися в промисловості раніше протиточних і модернізовані останніми роками. До недоліків печей цієї конструкції необхідно віднести забруднення металу та ванни копильника пиловим віднесенням з плавильної камери, залежність теплового режиму копильника від теплового режиму плавильної камери, складність орієнтації паливоспалювальних пристроїв копильника у напрямку загального потоку газів з плавильної камери, значні втрати тепла в навколишнє середовище з газами, які виділяються, а також складність використання тепла газів, що відходять, для попереднього підігріву шихтових матеріалів у межах основного агрегату.

Ці недоліки усунені в двокамерній протиточній печі. Завдяки тому, що в цих печах нижня камера – копильник, встановлена першою по ходу газів, в обох камерах вдається вільно розташувати пальники у напрямку до димаря, як це зроблено в методичних нагрівальних печах. Важливою особливістю протиточних печей є індивідуальність теплового режиму копильника, що дозволяє здійснювати процес в обох камерах незалежно один від одного. У протиточних печах виключено винесення пилу з плавикової камери в копильник, що сприяє поліпшенню якості металу і зниженню заростання корисного об'єму відкладеннями.

У двокамерних печах з рециркуляційним рухом газів у плавильній камері напрям потоку газів від пальників і форма склепіння плавильної камери виконані так, що потік газів спочатку обтікає звід, потім плавно розгортається у торцевої стінки, змінюючи напрям на 180° , і рухається уздовж дзеркала ванни. Склепіння копильника повинне входити в плавильну камеру, нависаючи козирком над перевалом. За відсутності козирка робота печі різко погіршується.

При зміні з тих або інших технологічних причин теплового навантаження пальників факел не досягає торцевої стінки, і обігрів матеріалу в цьому місці значно погіршується. Дослідження умов теплообміну в такій печі, проведені ВНІПвторкольторметом (м. Донецьк) спочатку на моделі, а потім на промисловій печі, показали, що якнайкращі результати за продуктивністю та витратами палива досягаються при направленні пальників на лінію перетину площини дзеркала ванни з площиною поперечного перетину печі, що проходить через вертикальну вісь найближчого до без виходу робочого вікна, тобто у відмови від принципу непрямого радіаційного теплообміну.

У двокамерних печах з круглими камерами важко організувати факел, який рівномірно оточує всю поверхню ванни: можливе утворення широких зон низької інтенсивності нагріву та плавління матеріалу (наприклад, у районі робочих вікон і з боку задньої стінки плавильної камери). Ефективність використання частини пальників, особливо копильника, недостатня. До недоліків двокамерних круглих печей можна також віднести великі розміри робочих вікон

і поверхонь огорожі. Витрата палива на цих печах приблизно на 20 % вища, ніж на раніше розглянутих двокамерних. Кожна відбивна піч складається з таких основних конструктивних елементів, властивих як однокамерним, так і багатоканалним агрегатам: фундаменту, робочого простору, каркасу, паливних пристроїв з підводами палива та його окислювача (повітря), гарнітури робочого простору (віконні рами, заслінки робочих вікон, п'яткові балки тощо.) й системи газоходів.

Металургійні печі встановлюють на бетонні фундаменти, призначені для передачі тиску на ґрунт (допускається не більш 250 кПа). Глибина закладки фундаменту та його товщина залежать від характеру ґрунту, маси печі й рівня ґрунтових вод. При високому стоянні ґрунтових вод прагнуть знизити їх рівень за допомогою місцевих, загальномайданчикових дренажів або захищають гідроізоляцією фундамент від проникнення в нього ґрунтових вод. Елементи конструкції печі, що розташовуються нижче за рівень ґрунтових або випадкових вод, захищають зварними кесонами з м'якої вуглецевої сталі. Фундамент слід оберегти й від дії високих температур; на його поверхні температура не повинна перевищувати 250 °С. Двокамерні відбивні печі встановлюють на східчастих монолітних фундаментах. Різниця рівнів ступенів дорівнює різниці рівнів подів у робочих камерах. Проте при таких фундаментах неможливий огляд металоконструкцій подини під час експлуатації. Значно зручніші стрічкові фундаменти (засади), що розташовуються уперек печі, в трьох місцях: під відповідною головкою, під передньою паливною стіною та біля сходинки. Щоб уникнути перекосу печі основи знизу зв'язують загальною бетонною плитою.

Робочий простір – найбільш відповідальна частина печі. Правильний вибір його параметрів – важлива умова досягнення високої продуктивності й економічності агрегату. Робочий простір складається з таких елементів: ванни, передньої та задньої стін, склепіння, паливної стіни, робочих вікон, випускних і переточних (для багатоканалних печей) льоток. Ванна – це нижня частина робочого простору, обмежена черенем і укосами. Вогнетривку кладку робочого простору печей для плавки бронзи виконують хромомагнезитовою цеглою. Хороші експлуатаційні показники досягаються при вико-

ристанні високоглиноземистої цегли із змістом Al_2O_3 не менше 60 %. Товщина цегляної кладки стін робочого простору 460...575 мм. Лицьова сторона стін, звернена до робочої камери, викладена тільки цілою цеглою, оскільки шлакостійкість цілої поверхні цегли вища, ніж у зламі. Для забезпечення міцності масиву кладки її виконують з перев'язкою швів і кріплять металевою арматурою. Для компенсації розширення стін при нагріві залишають температурні шви з розрахунку в середньому 5...6 мм на 1 м шамотної і 8...10 мм магнезитової кладки. На ряді підприємств успішно використовують для викладення верхнього ряду подини, ванни й міжвіконних отворів високоглиноземисті вогнетривкі балки. Зовні кладку печі теплоізолюють легковагим шамотом або іншим ізоляційним матеріалом.

Кладка подини повинна бути особливо ретельною (товщина швів до 1 мм) і мати ухили з усіх боків до випускної льотки, щоб уникнути застоїв металу при випуску. Робочий шар футерівки подини не повинен активно взаємодіяти з продуктами плавки та насичуватися металом. Шви в кладці поду, що виконується в печах, наприклад для плавки бронзи, у формі зворотної арки з цілої нетесаної цеглини, повинні бути мінімальних розмірів (окрім температурних швів) і ущільнені вогнетривким порошком із зернами не більш 1 мм. Загальна товщина поду, залежно від місткості печі, може бути від 600 до 1000 мм.

Ванни печей для плавки бронзи не потребують чищення під час плавки й тому виконуються V-подібної форми, симетричними щодо подовжньої та поперечної осей.

Глибина ванни залежить від маси посадки, технології плавки, властивостей сировини, що переплавляється, і зазвичай складає від 500 до 750 мм. При однаковій місткості продуктивність печей із збільшеною площею поду й відповідно із зменшеною глибиною ванни вища, а якість металу краща (за ліквідацією елементів і однорідністю властивостей): чим глибша ванна, тим менша площа поду, а отже, менше тепло поглинаюча поверхня шихти. Крім того, подину глибокої ванни важко оглядати і очищати через робочі вікна.

Плавильна ванна печі повинна вміщати весь розплавлений метал і частину шихтових матеріалів, що має щільність і температуру плавління вища, ніж рідкий метал. Для утримання шлаків печі міс-

ткість ванни збільшують за рахунок пристрою підсипних (помилкових) порогів. Якщо шлаки розташовані в печі нижче за рівень порогів, зняття їх значно важче та супроводжується втратами металу.

У процесі експлуатації первинна форма ванни змінюється залежно від якості сировини, що переробляється, і ретельності догляду за подиною. Так, досвід експлуатації відбивних печей для плавки алюмінію показує, що приблизно через 10...15 плавок ємність ванни через настилуутворення значно зменшується. Конструкція ванн частини старих печей має прямокутну форму; в кутках між стінами таких ванн і подиною зняти відкладення важко. Тому за період між ручними чищеннями місткість плавильної камери зазвичай стає значно нижчою від проектною. Застосування ванн з скосами дозволяє не тільки стабілізувати місткість плавильних камер, але й зменшити опорну поверхню, підвищити швидкість плавління шихти на скосах за рахунок поліпшення опромінювання їх факелом.

Об'єм плавильної ванни V визначають за формулою:

$$V = k(m + m_n) \frac{h}{m_y},$$

де m – маса плавки, включаючи перехідну ванну, кг;

m_n – маса тугоплавких приробітків, кг;

h – середня глибина ванни, м;

m_y – питоме масове навантаження на 1 м² площі поду (при плавлінні бронзи $m_y=3200...3800$ кг/м²);

k – коефіцієнт місткості ванни: $k = V/(LBH)$,

L – довжина ванни, м;

B – ширина ванни, м,

H – глибина ванни, м.

Коефіцієнт місткості при плавленні бронзи в 20 т печах дорівнює 0,73...0,75.

Під площею поду відбивної печі розуміють площу дзеркала рідкого металу на рівні порогу вікна завалення плавильної камери.

Глибина ванни та площа поду значно впливають на продуктивність печі, витрату палива та окислення металу. У двокамерних відбивних печах глибина ванни обмежується зоною обслуговування нижньої ванни при максимальному опусканні хобота мульдозава-

лочної машини. Для забезпечення повноти спуску металу з верхньої ванни в нижню лютка верхньої ванни повинна бути розташована вище за максимальний рівень металу в нижній ванні на величину, визначувану ухилом переливного жолоба 6...7 %. Площу поду копильника визначають діленням корисного об'єму ванни на допустиму за умовами обслуговування мульдозавалочній машиною середню глибину ванни копильника.

Іноді площу поду печі задають як добуток ширини поду на довжину на рівні порогу робочих вікон. Відношенню довжини ванни до ширини при проектуванні печей надається велике значення. Печі з широкою ванною мають збільшений проліт склепіння і внаслідок цього великий розпір і знижену стійкість. При великій ширині ванни виникає необхідність у підвісному склепінні, яке конструктивно складніше арочного. У широких і коротких печах складно розташувати робочі вікна на передній стінці, хобот мульдозавалочної машини повинен бути довшим, що при однаковій вантажопідйомності зумовлює необхідність у збільшенні загальної маси машини. Збільшується при цьому і площа, необхідна для роботи машини. При надмірній довжині ванни можливий відрив від неї факела, що приводить до погіршення прогрівання металу й підпалу склепіння з боку відвідної головки печі. За умовами раціонального використання тепла довжину ванни вибирають у F разів більшу від ширини (зазвичай $F=2,1...2,4$). Відношення довжини печі до її ширини залежить від використання палива, пальників. Досвід проектування та експлуатації печей місткістю 10...50 т свідчить про те, що перераховані вимоги до розмірів поду печі досить повно задовольняються при $L/B = 2,1$, тобто $L = B \cdot F$, а $B = L/F$.

Висота зводу – один з основних параметрів конструкції відбивних печей. При недостатній висоті зводу швидко руйнується від теплової дії факела, бризків шлаку, механічної дії сировини при завантаженні його мульдами. Дуже високий звід менше схильний до руйнування, але в печах з таким склепінням погіршується теплопередача до ванни, збільшуються втрати тепла в навколишнє середовище через футерівку передньої та задньої стін робочого простору. Для прямокутних печей місткістю 10...50 т раціональна висота зводу складає: $H=(0,60...0,77)B$. Верхня межа стосується до 10 т печей.

Висота зводу в першу чергу визначає необхідну за умовами обслуговування висоту робочих вікон, конструкцію опори та стрілу арки склепіння, яка в добре працюючих печей дорівнює $0,13В$. Конструкція кріплення задніх неохолоджуваних і передніх п'яткових балок дозволяє змінювати висоту склепіння під час холодного ремонту печі для відшукання раціонального її значення. Іншим критерієм правильності вибору висоти зведення є питома теплова напруга умовно вільного об'єму печі:

$$q_v = M \cdot (H \cdot F),$$

де M – максимальна теплова потужність камери, кВт ($M \approx 140 \dots 220$ кВт/м³).

Розміри робочих вікон печей, що рекомендуються, місткістю 15...25 т з охолоджуваною передньою п'ятковою балкою плавильної камери: висота 1350 мм, ширина зверху 1400 мм, внизу 1200 мм, з неохолоджуваною відповідно, 1260 мм, 1290 мм і 1200 мм. За умовами обслуговування висота порогу вікна плавильної камери від рівня підлоги цеху дорівнює 900...1100 мм. При внутрішній ширині печі до 3,5...4 м виконують арочні зводи, що спираються на передню й задню стіни печі, а іноді напівциркульні зведення з радіусом кривизни, дорівнює половині ширини печі. При ширині печі до 3,5 м арочне склепіння роблять кільцями в одну нормальну цеглину завтовшки 300 мм. Опорою для арочних зводів служать п'яткові або підп'яткові балки, що спираються на стійки каркасу. Зводи набирають з прямої та клинової цегли. Послідовність укладання прямого та клинового вогнетривів визначають при проектуванні печі. Застосування пошкодженої цегли, а також обтісування вогнетривів не допускаються. У печах для плавки бронзи склепіння набирають з термостійкої хромомagneзитової або магнезитхромітової цегли із сталевими прокладками завтовшки 0,8...1,2 мм. Завдяки прокладкам під час розігрівання та експлуатації печі футерівка склепіння зварюється в моноліт.

Для кращого збереження тепла звід із зовнішнього боку доцільно ізолювати порошковою засипкою товщиною 50...70 мм. При внутрішній ширині печі більш 4 м застосовують підвісні зводи з секційною системою кріплення. При підвісному склепінні можна ро-

бити частковий ремонт зруйнованої частини склепіння, не порушуючи придатної.

Металевий каркас відбивної печі служить для кріплення кладки та сприйняття зусиль, що виникають у результаті розпору арочних склепінь і розширення кладки. Металевий каркас робочого простору складається з конструкції, що підтримує ванну, арматури передньої та задньої стін і верхнього кріплення. На каркас вмонтовуються гарнітура печі (рами й заслінки вікон, топкові дверці, неточні замки), лебідки підйому заслінок, пальники або форсунки, коробки витяжної вентиляції тощо. Каркаси, що встановлюються на фундаменти печей, бувають жорсткого кріплення, рухомі й комбіновані. Останнім часом рухомі каркаси майже не застосовують у зв'язку з тим, що натягнення як черевних, так і надзводових зв'язків практично неможливо привести в точну відповідність з розширенням кладки. При жорсткому каркасі обов'язково залишають у кладці температурні шви.

Конструкція, що підтримує ванну печі з вентиляльованим подом, складається з подовжніх і поперечних балок, на які укладаються сталеві листи. Арматура передньої та задньої стінок виконується з вертикальних стійок, що встановлюються через 1,2...1,5 м. Кожна стійка складається з двох (іноді три) двотаврових балок, з'єднаних між собою сталевими накладками. Стійки закріплені на кінцях поперечних балок, розташованих під ванною, і зв'язані по висоті на двох-трьох рівнях кільцевим обв'язуванням. На деяких старих печах, встановлених на монолітному фундаменті без вентиляції поду, стійки печі закріплені у фундаментних гніздах. Нижче за рівень порогу завалочних вікон стійки перев'язані балками або литими сталевими плитами. На рівні п'ят зведення стійки сполучені балками, до яких кріпляться п'яткові балки зведення.

Плити під завалочними вікнами фанеровані вогнетривкою цеглиною для оберігання від потрапляння на них металу й шлаку. У отворах завалочних вікон на плити встановлені литі або порожнисті зварні охолоджувані водою металеві рами, які кріпляться клинами до стійок. Вікна в рамах зроблені прямими або розширеними догори; при розширених догори вікнах зручніше обслуговувати копильник, вище стійкість розділових стовпчиків і менше підсос повітря в

нижній частині вікна. Завалочні вікна закривають литими неохолоджуваними або порожнистими охолоджуваними зварними заслінками, футерованими шамотною цеглиною або набиванням з боку, зверненого до печі. Кожна заслінка відкривається і закривається за допомогою лебідки. На нових печах, на відміну від старих, лебідки розташовані на задній стінці ходового містка. Це забезпечує надійність їх експлуатації і зручність розміщення на зведенні парасольок вентиляції.

На сучасних печах, що працюють при високих температурах і теплових навантаженнях, задні п'яткові балки, рами й заслінки копильника з метою економії тепла роблять неохолодженими. Для підтримки торцевих скосів ванни між плавильною камерою та копильником, копильником і димарем встановлені зварні вентилявані стільці. На задній стінці в районі випускної льотки між стійками встановлена металева плита з отвором для випуску метала. Вільні поверхні стін, що залишилися, закриті сталевією обшивкою 5...8 мм. Верхні кінці стійок передньої та задньої стін з'єднані поперечними балками, які забезпечують велику стійкість і жорсткість всієї конструкції, в порівнянні зі зв'язками регульованого рухомого каркаса, що застосовувалися раніше.

При розміщенні декількох пальників на паливній стіні загальну вісь симетрії пальників зміщують до задньої стінки печі так, щоб її проекція на під збігалася з лінією центру тяжіння поперечного перетину ванни. Таке розташування доцільне для будь-якого типу торцевих пальників незалежно від швидкісного натиску. Для впровадження швидкісних пальників печі повинні бути обладнані вентиляторами з натиском не менше 10 кПа.

Робочий простір печі поєднується з димарем за допомогою системи боровів. Борови бувають як відкритого, так і підземного виконання. Перші зручніше для обслуговування, але займають багато корисної площі в цеху. До боровів висуваються такі основні вимоги: газощільність, водонепроникність, зручність обслуговування й ремонту, тривала стійкість при максимальній температурі газів, що виділяються, нормальна пропускна спроможність при 30 % заповненні корисного об'єму відкладеннями, мінімальна протяжність, простота геометричної форми та плавність поворотів, що забезпе-

чують мінімальний опір при видаленні газів з пічного агрегату. Для регулювання тяги в печі борова забезпечують шиберами прямої (опускні, поворотні) та непрямої (які зривають тягу поперечними газовими струменями) дії. Для захисту шиберів і газоходів від відкладень біля виходу газів з печі встановлюють спеціальну камеру для уловлювання крупних фракцій віднесення (шлаковик), а сам газохід виконують з ухилом у бік цієї камери, що забезпечує стік накопичуваного на поді борова рідкого віднесення.

Для підвищення інтенсивності поглинання тепла поверхнею слід матеріал завантажувати по можливості тонкими шарами. При пошаровому завантаженні швидкість накладення шарів повинна бути такою, щоб попередній шар встигав прогріватися до температури плавлення перед завантаженням подальшого.

Через велику кількість порожнин легковаговий лом має малу теплопровідність і тому його слід завантажувати в першу чергу, а лом найбільш важковаговий – у кінці періоду завалення. Не можна допускати в процесі завалення сильного охолодження робочого простору. Якщо при максимально можливому підведенні тепла, не вдається підтримувати необхідну температуру робочого простору печі, то швидкість завалення слід зменшити. При плавці стружки з метою зниження окислення флюсування починають під час завалення; флюси завантажують тонкими шарами за всією площею дзеркала ванни.

Таким чином для забезпечення найбільшого теплосприяння теплове навантаження плавильної камери повинне бути максимальним, а темп пошарового завалення таким, щоб встигав завершитися нагрівання матеріалу кожного шару до температури плавлення.

Швидкість завалення залежить також від насипної маси завантажуваних матеріалів, тривалості завантаження однієї мульди та її місткості.

4.4 Теплова робота однокамерних печей для плавки бронзи

Для плавки олов'яної бронзи застосовують відбивні печі з рециркуляцією газів. Факел в цих печах розповсюджується уздовж склепіння печі до безвиходу (прямий хід), потім розгортається та

прямує паралельно прямому ходу уздовж ванни в димар (зворотний хід). При цьому частина газів прямого ходу змішується з газами зворотного ходу. Теплова робота печей при такому русі газів має ряд недоліків, зокрема за якнайкращих умов теплосприяння – в період завалення, коли доцільно максимально підвищити теплове навантаження, підвищення тиску в печі вимушує знижувати витрату палива. Продуктивність таких печей від 3,9 до 5,2 т/год при місткості від 25 до 40 т. Печі працюють з перехідною ванною 30...40 % місткості. Тривалість плавки від 3 до 5 годин, питома витрата палива від 240 до 340 кг у.п.т. Термічний к.к.д. рециркуляційних печей не перевищує 15 % у зв'язку з великою втратою тепла через хімічне та механічне недоопалювання. Забруднення сажею оксиду цинку, що уловлюється в рукавних фільтрах газоочистки, погіршує його споживчі якості.

Як показують дослідні плавки, проведені в заводських умовах у рециркуляційних печах на 25 і 40 т, звертають на себе увагу великі втрати тепла від неповноти згорання палива (до 5,5 %) і газами, що вибиваються через робочі вікна (5,5...7,5 %); дуже високі (до 58 %) втрати тепла з газами, що виділяються. Значена також недостатня інтенсивність нагрівання ванни в зоні, прилеглій до безвиході печі, де періодично спостерігалось підмерзання ванни. Це пов'язано в першу чергу з недостатньою далекобійністю факела при зниженні теплового навантаження. На відміну від рециркуляційної, прямоточна схема руху газів забезпечує нагрів ванни по її довжині при будь-якому тепловому навантаженні. Для з'ясування доцільності заміни рециркуляційних печей прямоточними з настільним факелом була побудована й випробувана дослідна прямоточна піч місткістю 0,3 т і тепловою потужністю 150 кВт. Основні розміри дослідної печі (довжина ванни – 1100 мм, ширина – 410 мм, середня глибина – 120 мм, висота робочого простору – 380 мм) вибрали на основі аналізу критеріїв форми ванни та робочого простору, що забезпечують якнайкращі показники продуктивності й витрати палива при плавці бронзи. Футерівку печі вище за шлаковий пояс виконали хромомагнезитовою цеглою завтовшки 230 мм. Для зниження втрат у навколишнє середовище кладку теплоізолювали

матами каолінової вати. На печі під кутом 15° до площини дзеркала ванни встановили дифузійний пальник струменевого змішування. Повітря перед пальником підігрівали до 60°C . Під час дослідів вимірювали температуру газів під склепінням печі, на виході з неї та в шлаковикі, визначали розрідження в печі, тиск природного газу й повітря, витрати повітря та природного газу, склад газів, що виділялися.

Олов'яна бронза виплавлялась із лому та відходів з максимальними тепловими навантаженнями в період завалення. Шихту завантажували в перехідну ванну масою 100 кг (30 % місткості печі). Для кожної плавки складали тепловий і матеріальний баланси, визначали теплосприяння і термічний к.к.д. Порівняння отриманих результатів з результатами випробувань рециркуляційних печей ємністю 25 і 40 т показало, що за питомою продуктивності й витратами палива, а також за витяжкою прямоочні печі мають переваги перед рециркуляційними. У дослідній прямоочній печі отримані нижчі питомі витрати палива у всьому діапазоні досліджених продуктивностей. Застосування прямоочного принципу руху газів забезпечило збільшення теплосвоювання та термічного к.к.д., що дозволяє в промисловому агрегаті понизити теплові навантаження або підвищити продуктивність за рахунок виниклого резерву теплової потужності. Середня витяжка металу в готову продукцію підвищилася до 95,2 %. Як показали досліді, недоопалювання палива в межах робочого простору може бути виключене, що разом з економією палива підвищить якість уловлюваного оксиду цинку.

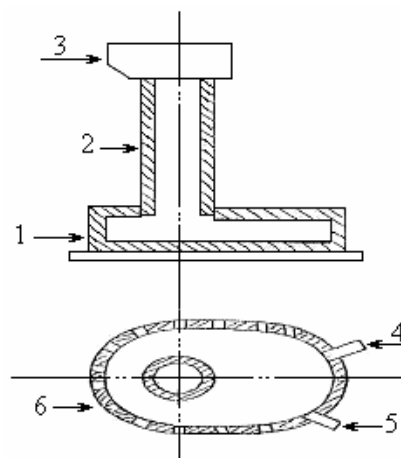
Отримані результати дозволили зробити висновок про доцільність заміни рециркуляції схеми руху газів у відбивних печах для плавління бронзи прямоочною з настільним полум'ям. Тривалість плавки в основному залежить від часу завалення та плавління, кожен з яких складає 35...40 % загального часу. Необхідною умовою скорочення тривалості плавки та підвищення продуктивності печі є форсування теплових навантажень у ці періоди при одночасному збільшенні швидкості завалення.

Найбільш раціональний варіант – переробка у відбивних печах якісного лому з отриманням товарних мідних сплавів. Проте цей вид плавки має й недоліки. Він має низьку продуктивність, цикліч-

ність процесу та високу витрату якісного палива (мазут, газ), а також вимагає великих трудовитрат.

Безперервний процес плавки та рафінування. Підвищення показників процесу вогняного рафінування чорної міді здійснюється, по-перше, за рахунок механізації та автоматизації, а по-друге, за рахунок використання нових технологій, зокрема, процесу «Кантімелт» – безперервного способу плавки та вогняного рафінування чорної міді, в якому поєднані плавка міді та її вогняне рафінування. Цей спосіб розроблений і впроваджений у виробництво німецькими фірмами «Норддойче Аффінеріє» і «Металургіє Хобокен Оверпелт».

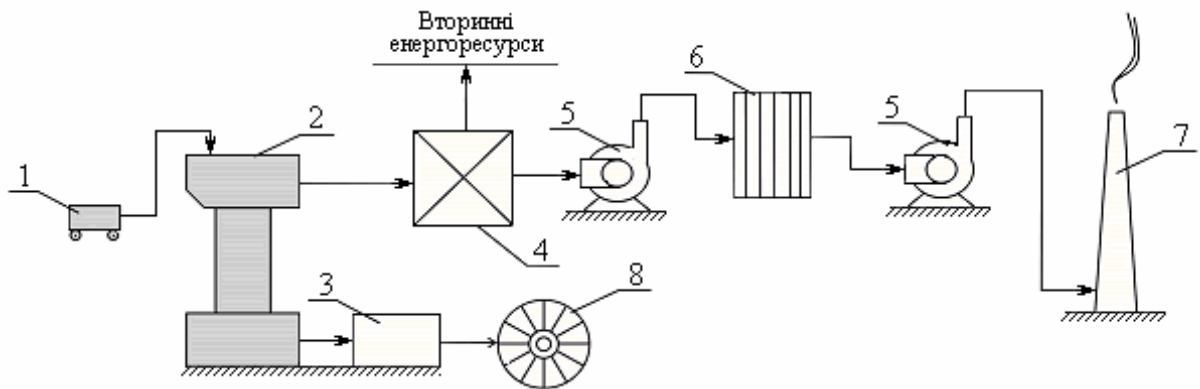
Агрегат – це поєднанням шахти-підігрівача та плавильної відбивної печі (рис. 4.20). Шахта виконана з карбідо-кремнієвої цегляної кладки та поміщена в сталевий кожух. Висота шахти – 10 м, діаметр верхньої часта – 2 м, нижньої – 2,4 м. Перехідна частина від шахти до склепіння відбивної печі виготовлена з мідних водоохолоджуваних кесонів. Відбивна піч виконана з магнезитової цеглини. Площа череня – 55 м², з яких 15 м² заповнені твердою шихтою (плавильна зона). Близько 40 м² поду призначено для нагріву та відстоювання розплавів (відстійна зона), в стінах якої розташовано шлакове вікно та лютку для безперервного випуску міді. У плавильній зоні поду встановлено 10 газових пальників, у відстійній – 6.



1 – плавильна камера; 2 – шахта; 3 – колошниковий пристрій; 4 – жолоб слива шлаку; 5 – жолоба зливу металу; 6 – вікна паливні

Рисунок 4.20 – Піч процесу «Кантімелт»

За шахтою печі розташований казан-утилізатор з рекуператором для нагріву повітря, за відбивною піччю – поворотна піч (міксер) і розливна машина (рис. 4.21).



1 – скіп, 2 – пекти; 3 – міксер; 4 – рекуператор; 5 – димосмок; 6 – рукавний фільтр; 7 – димар; 8 – розливна машина

Рисунок 4.21 – Схема ланцюга апаратів процесу «Кантімелть»

Шихту (багнети чорнової міді та анодні залишки) завантажують у піч через вікно верхньої частини шахти за допомогою скіпового підйомника. Процес завантаження автоматизований, при опусканні шихти в шахті нижче заданого рівня включається виконавчий механізм підйому скіпа.

Плавлення шихти та нагрів розплаву відбуваються у відбивній печі переважно за рахунок скерованої теплопередачі від факела продуктів горіння газу, що спалюється в швидкісних пальниках, які працюють з використанням гарячого дуття (230 °С). Витрата газу, що подається в пальники плавильної зони, складає 600...800 м³/год, відстійної зони – 600 м³/год. Температура міді в печі дорівнює 1350...1400 °С, а на випуску з відстійної зони – 1120...1230 °С.

Гази (260...600 °С), що виділяються з шахти, надходять у казан-утилізатор, потім у рекуператор, рукавний фільтр і через димар скидаються в атмосферу.

При шахтно-відбивній плавці досягається не тільки високе використання тепла, але й регулювання ступеня рафінування чорнової міді від домішок при зміні коефіцієнта витрати повітря α , що простежується з балансів металів (табл. 4.24 і 4.25).

Таблиця 4.24 – Баланс металів при шахтно-відбивній плавці ($\alpha=1$), %

| Статті балансу | Всього | Cu | Pb | Bi | As | Sb | Sn | Ni |
|------------------|--------|------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|
| ЗАГРУЖЕНО | | | | | | | | |
| Шихта | 100 | 97,9 | 0,150 | 0,058 | 0,093, | 0,078 | 0,158 | 0,253 |
| ОТРИМАНО | | | | | | | | |
| Мідь | 95,2 | 98,3 | 46,7 | 75,9 | 84,3 | 84,5 | 17,4 | 90,0 |
| Шлак | 4,4 | 1,6 | 28,2 | 16,7 | 4,7 | 12,2 | 49,3 | 8,6 |
| Пил | 0,4 | 0,1 | 25,1 | 7,4 | 11,0 | 3,3 | 33,3 | 1,4 |

Таблиця 4.1.25. Баланс металів при шахтно-відбивній плавці ($\alpha=1,3$), %

| Статті балансу | Всього | Cu | Pb | Bi | As | Sb | Sn | Ni |
|------------------|--------|------|------|------|-------|------|-------|-------|
| ЗАГРУЖЕНО | | | | | | | | |
| Шихта | 100 | 96,4 | 0,32 | 0,07 | 0,112 | 0,07 | 0,127 | 0,277 |
| ОТРИМАНО | | | | | | | | |
| Мідь | 93,4 | 97,1 | 35,6 | 83,2 | 87,4 | 27,8 | 12,5 | 57,0 |
| Шлак | 6,3 | 2,8 | 59,3 | 14,4 | 7,6 | 71,6 | 85,6 | 42,9 |
| Пил | 0,3 | 0,1 | 5,1 | 2,4 | 5,0 | 0,6 | 1,9 | 0,1 |

Підвищення значення α з 1,0 до 1,3 приводить до повнішого видалення з чорнової міді більшості домішок за винятком вісмуту та миш'яку. Особливо зростає ступінь рафінування міді від сурми й нікелю, а також глибше видалення домішок, що супроводжується збільшенням виходу шлаку та вміст міді в ньому. Це декілька знижує витяжку міді в порівняно з плавкою при $\alpha=1$. З підвищенням α зростає і вміст кисню в міді з 0,4...0,6 до 0,8...1,0 %. Хімічний склад рафінованої міді, шлаку та пилу, наведений у табл. 4.26.

Основні техніко-економічні показники процесу:

| | |
|--|-----------|
| Продуктивність, т/час | 28...52 |
| Витяжка міді в мідь вогняного рафінування, % | 98...98,5 |
| Питома витрата газу, м ³ /т | 25...40 |
| КПТ, % | 45...65 |

Таблиця 4.26 – Хімічний склад міді, шлаку і пилу, %

| Продукти | Cu | Pb | Bi | As | Sb | Sn | Ni |
|----------|-----------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|-----------|
| Мідь | 98,9...99 | 0,07...0,12 | 0,04...0,06 | 0,08...0,1 | 0,02...0,07 | 0,02...0,03 | 0,2...0,3 |
| Шлак | 50,8 | 7,0 | 0,04 | 0,20 | 0,70 | 4,70 | 2,90 |
| Пил | 16,5 | 16,9 | 0,20 | 4,10 | 0,70 | 4,50 | 0,10 |

Наведені відомості про спосіб «Кантімельт» дозволяють вважати його прогресивним процесом плавки та рафінування чорної міді, який може отримати промислове застосування і для переробки лому й відходів мідних сплавів на мідь вогняного рафінування.

На відміну від чорної міді, в ломі та відходах мідних сплавів міститься велика кількість (до десятків відсотків) таких металів, як олово, свинець і цинк (табл. 4.25 і 4.26). Глибокого видалення вказаних металів із сплавів і отримання міді вогняного рафінування досягають при високих значеннях α (відношення повітря-паливо). Це сприяє утворенню великої кількості шлаків з високим вмістом кольорових металів. Такі шлаки необхідно піддавати додатковій переробці для витягування кольорових металів. Це декілька знижує технічні та економічні показники процесу (витягання, питома витрата палива), і, проте, вони будуть вище відповідних показників переробки лому та відходів на мідь традиційними способами.

4.5 Плавка мідевмісних відходів у електричних печах

Для приготування сплавів у вторинній кольоровій металургії разом з паливними застосовуються й електричні печі, індукційні каналні та тигельні, а також печі опору. Плавлення металу в електричних печах порівняно з отриманням сплавів у відбивних печах має деякі особливості. Завдяки активному електродинамічному перемішуванню в індукційних печах шихта плавиться під шаром розплаву, що забезпечує мінімальне окислення металу при порівняно невеликій поверхні ванни, захищеною оксидною плівкою. Індукційна плавка забезпечує велику продуктивність і високу якість металу, а також рівномірний хімічний склад і температуру по всій ванні, різке скорочення об'єму та концентрації шкідливих речовин у газах, що виділяються, малі безповоротні втрати металу. Окрім цього, простота обслуговування, можливість комплексної автоматизації технологічного процесу при експлуатації електричних печей поєднуються з хорошими санітарно-гігієнічними умовами праці.

Проте за початковими та експлуатаційними витратами, стійкістю вогнетривкої футерівки, вимогам до якості підготовки шихти

та охолоджуючої води індукційні печі значно поступаються відбивним. Підготовка шихти до індукційної плавки повинна бути особливо ретельною, оскільки циркулюючий метал активно розчиняє та вмішує в собі шкідливі компоненти. Застосування вологої шихти не допускається.

Індукційний нагрів струмопровідних тіл здійснюється за рахунок збудження в них електричних струмів змінним електромагнітним полем. За принципом дії індукційні печі є трансформатором, в якому первинна обмотка-індуктор, а короткозамкнута вторинна – розплав металу. Як відомо, потужність, що виділяється в провіднику при індукційному нагріві, залежить від розмірів і фізичних властивостей провідника (питомого електричного опору ρ (Ом·м), відносній магнітній проникності μ , а також від частоти f і напруженості електромагнітного поля. Індукційний нагрів характеризується нерівно мірним потужності в об'єкті, що нагрівається: у поверхневому шарі, який називається глибиною проникнення δ виділяється 86 % всієї потужності: $\delta = 503 \cdot (\rho / \mu f)^{1/2}$. Індуктор є котушкою, у кожному витку якої струми направлені паралельно один одному, а вектори магнітної напруженості усередині індуктора складаються. При цьому максимальна напруженість поля створюється поблизу індуктора та зменшується у міру віддалення від нього. У електропровідній садці, вміщеному всередину котушки та перебуває в змінному магнітному полі індуктора подається струм, сила якого прямо пропорційна напруженню магнітного поля. Відповідно потужність, що передається в садку, і електричний к.к.д. зростають при зменшенні відстані між садкою та індуктором. Звідси випливає, що однією з основних умов ефективної передачі енергії від індуктора до садки є мінімальна відстань між ними. Проте вогнетриві футерівки тигля печі повинні відокремити садку від індуктора, бути непроникними для розплаву та мати високий тепловий опір. Останнє забезпечується значною товщиною футерівки (60...80 мм) для каналних печей.

Індуктор виконують з профільованої мідної трубки, яка охолоджується водою. Товщину стінки трубки вибирають відповідно до частоти струму. При частоті струму 50 Гц нерідко застосовують

нерівностінну трубку, одна із стінок якої потовщена до 10...13 мм. Потовщену стінку розташовують з боку тигля. Конструкція індуктора повинна бути жорсткою та механічно міцною, оскільки він сприймає великі механічні зусилля, особливо при нахилі печі. Є два основні конструктивні різновиди індукторів печей тиглів: стягнуті з кріпленням витків шпильками. Стягнуті індуктори застосовуються переважно на крупних печах. У таких індукторах витки впритул прилягають один до одного та стискаються в осьовому напрямі між верхньою та нижньою стягнутими плитами. Вода, що охолоджує індуктор, повинна відводити не тільки тепло, що виділяється в ньому за рахунок електричних втрат, але й теплові втрати через бічну стінку тигля або канали. Нерідко систему охолодження індуктора доводиться виконувати у вигляді декількох паралельних гілок.

На крупних тигельних печах вище за індуктор, а іноді й нижче за нього, розташовуються розімкнені водоохолоджувані котушки, які не мають електричного живлення та служать для охолодження верхньої та нижньої частини стінок тигля. Індуктори каналних печей охолоджуються водою та обдуваються зсередини повітрям. У старих печах потужністю до 300 кВт і нових – до 100 кВт, обдування повітрям виявляється достатньою для відведення теплових втрат індуктора та стінок каналу. У таких печах обмотка індуктора виконана мідною шиною. Якість охолоджуючої води (температура та хімічний склад) мають вирішальне значення в забезпеченні тривалої стійкості індуктора. Для створення сприятливих умов роботи футерівки необхідні безперервне оновлення металу поблизу неї, інтенсивне обмивання холодної шихти перегрітим металом за рахунок створення направленої руху, виключення застійних зон в областях передачі енергії від індуктора до садки. Це завдання в багатьох варіантах вирішене практично тільки для каналних печей, для тигельних – поки що теоретично, проте кожне з технічних рішень має недоліки, що обмежують область застосування. Особливо це стосується печей для легких металів, наприклад для алюмінієвих сплавів.

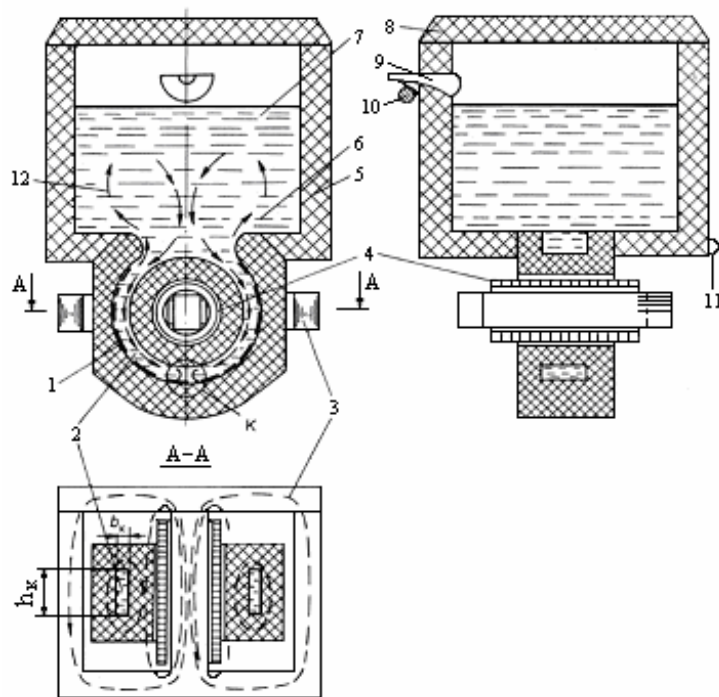
Причина руху металу в індукційних печах – спільна дія гідростатичної та електромагнітної сили відштовхування, що виникає між індуктором і рідким металом. Змінюючи форму каналів тигля,

можна впливати на розподіл сил у робочому просторі печі, тобто управляти характером руху металу. Взаємодія між індуктором і садкою обмежує передачу енергії. Так, при малій глибині ванни, коли тиск стовпа рідкого розплаву на стінки малий, потужність, що передається в садку від індуктора, зменшується через віджимання металу від стінок тигля. Це збільшує реактивний опір повітряного зазору, погіршує умови служби футерівки, особливо при плавці забрудненої шихти, підвищує інтенсивність відкладень. Для зменшення віджимання необхідно електромагнітній силі відштовхування протиставити тиск стовпа розплаву або зменшити силу струму в індукторі, а отже, і в садці. Перше перебажаніше, оскільки не викликає зменшення продуктивності.

Цим же обмежена і потужність індукційної каналної печі, що вводиться. Підвищення сили струму може привести до пережигу металу, збільшенню опору та зрештою до розриву ланцюга (пінч-ефекту). Шляхи боротьби з цим явищем аналогічні – підвищення рівня металу або зменшення потужності, що вводиться. Чи знижує однонаправлений рух металу вірогідність пінч-ефекту? На це питання важко відповісти однозначно. З одного боку, до електромагнітного тиску додається відцентрова сила, з іншого рух металу уздовж осі каналу зменшує вірогідність розриву перетину рідкого металу.

Витрата енергії в індукційних каналних печах приблизно на 30 % менше, ніж в тигельних. Проте плавка в них забрудненої і окисленої сировини, наприклад вторинних алюмінієвих сплавів, утруднена швидким заростанням каналів оксидами. Тому в каналних печах отримують сплави на основі міді, в тигельних – на основі алюмінію (іноді на основі міді).

Індукційні каналні печі. Основним конструктивним елементом каналної печі є індукційна одиниця, що є закритим каналом, утвореним футерівкою. У вітчизняній вторинній кольоровій металургії знайшли застосування індукційні каналні печі (ІКП) з вертикальними каналами одно-, двох- і трифазного виконання, що забезпечують однонаправлений рух металу (ОРМ) (рис. 4.22).



1 – подовий камінь; 2 – плавильний канал; 3 – магнітодроти; 4 – індуктор; 5 – ванна печі; 6, 7 – рівні металу до та після зливу; 8 – кришка; 9 – зливна шкарпетка; 10 – осі нахилу печі; 11 – вузли кріплення тросу для нахилу печі; 12 – напрями руху рідкого металу; К – зона максимальної температури металу

Рисунок 4.22 – Індукційна канална електропіч

У основі ОРМ лежать три відомі механізми: теплова конвекція, електродинамічна та електровихрова течія. Швидкість і характер руху металу в каналах залежать від асиметрії сил, що діють, щодо індуктора. Асиметрія може бути зумовлена зміною щільності струму по довжині каналу, відмінністю геометричної форми гирл каналу, неоднорідністю електромагнітного поля в болотяній частині печі, зміною щільності струму в каналах між суміжними індукторами й так далі. Енергетично найбільш вигідні однофазні печі. Для трифазних печей неузгоджене включення центрального індуктора збільшує кількість енергії, що виділяється в каналах, до 20 %.

Не всі конструкції та способи створення ОРМ однаково ефективні. У деяких конструкціях шаблонів ОРМ застосовані різного типу надставки, гостро- й тупокутні переходи, які збільшують відстань між розплавом і індуктором, що призводить до зниження передачі енергії в рідкий метал, а отже, до зниження продуктивності печі та підвищення витрати електроенергії. При експлуатації елект-

ропечі з каналом такої форми збільшилася стійкість футерівки та знизилася продуктивність на 9,4 %. Навпаки, розроблені у ВНДПвторкольторметі з урахуванням принципу максимальної близькості індуктора та каналу шаблони для футерівки печі разом з підвищенням стійкості футерівки забезпечують збільшення продуктивності, зниження витрати енергії при багатозонному перемішуванні металу. Техніко-економічні показники трифазної печі для плавління безолов'яних бронзи та латуні з каналами конструкції ВНДПвторкольтормету приведені нижче:

| | |
|--|------------|
| Продуктивність, т/доба | 78...82 |
| Потужність, кВА | 1000 |
| Стійкість кварциту футерівки, місяц | 4 |
| Питома витрата електроенергії, кВт·год/т, при плавлі | |
| – бронзи | 250...270 |
| – латуні | 200...220 |
| Витягування в готову продукцію, % | 96,0 |
| Перепад температур за об'ємом рідкого металу, °С | < 50 |
| Зміна температури печі під час плавки, °С | 900...1200 |

При багатозонному перемішуванні плавильник звільняється від ручного введення сипкої (дрібної) шихти в розплав, збільшується кампанія печі. Нові індукційні одиниці ОРМ однаково успішно застосовують при плавленні латуні, олов'янистої, марганцевистої та алюмінієвої бронзи. Збільшення продуктивності печей склало 10...15 %, збільшення стійкості футерівки в 2...3 рази. Розрахунки показують, що індукційні одиниці ОРМ для плавки сплавів міді можуть мати потужність 6000 кВт. Істотним чинником, що впливає на стійкість і продуктивність печей, є режим пуску та розігрівання. Саме на цій стадії у футерівці найчастіше виникають дефекти, що знижують надалі її стійкість. Умовно теплову роботу індукційної печі та її футерівки можна розділити на такі періоди:

1) розігрівання та введення в експлуатацію (акумуляція тепла та спікання робочого шару футерівки);

2) сталого теплового режиму – стабілізація теплового балансу печі, формуванням у футерівці чітко виражених зон: робочою, перехідною, малозміненою та незміненою;

3) завершальний – помітний знос, підвищення температури за її обсягом унаслідок високого ступеня спікання, глибоке проникнення металу та оксидів у порах і тріщинах футерівки, істотні втрати тепла.

При розігріванні печі із звичайною конфігурацією каналів нерівномірність розподілу температури за шаблоном досягає 200...250 °С і зростає при прискоренні розігрівання. Застосування індукційної одиниці ОРМ вже в період розігрівання печі зменшує перепад температури по висоті каналної частини до 70 °С і навіть менше. Рівномірний нагрів шаблону в період розігрівання печі дозволяє усунути нерівномірний розподіл температури в об'ємі футерівки подового каменя, сприяє створенню добре спеченої робочої зони, а також виключає термічну напругу, яка може виникнути через відмінності у фазовому складі футерівки робочої зони. Це сприяє прискоренню розігрівання та зменшує небезпеку появи тріщин при введенні печі в експлуатацію. Загальна тривалість розігрівання двофазних печей залежно від конструктивних особливостей дорівнює 24...48 годин.

При розробці режиму розігрівання необхідно чітко уявити механізм формування каналу при поступовому нагріві шаблону. При 820...850 °С кварцит футерівки починає спікатися, утворюючи тверду скоринку. У міру подальшого підвищення температури посилюється розпір металу шаблону, що розширюється, на футерівку, яка спікається. Таким чином, з одного боку, футерівка спікається з одночасним підвищенням міцності, а з іншої – руйнується під дією металу шаблону. Чим триваліший проміжок часу до розплавлення металу футерівка нагріватиметься, тим на більше товщину відбудеться спікання й тим більші тріщини утворює метал, що розширюється, у футерівці.

Швидке розплавлення та перегрів металу в каналі можуть стати причиною динамічного руйнування неміцного спеченого шару футерівки. Найбільш раціональний режим розігрівання – прискорений нагрів шаблону до температури, близької до температури плавлення міді, витримка при цій температурі, а потім розплавлення шаблону. Слід врахувати, що з підвищенням температури збільшується електричний опір, а отже, і активна потужність, що виділя-

ється в печі, тобто для тривалої витримки твердого шаблону в стадії спікання футерівки необхідно поступово знижувати напругу на індукторі, щоб не перевищити потужність теплових втрат у печі. Універсальний режим розігрівання не може бути запропонований, оскільки умови передачі енергії від індуктора в метал і теплопередачі від металу через стінки в навколишнє середовище залежать не тільки від типу печі, але й від властивостей вживаних футерувальних матеріалів, якості набивання та ін. Для підвищення плавності реагування робочої напруги на обмотці індуктора при розігріванні та експлуатації печі доцільне східчасте регулювання замінити на плавне. Найбільшого поширення на вітчизняних підприємствах набула піч ІЛК-1,6 з такою характеристикою (плавка латуні марки Л63):

| | |
|---|------|
| Місткість, т | 2,5 |
| Потужність споживана, кВт | 810 |
| Число фаз | 3 |
| Коефіцієнт потужності після компенсації | 0,98 |
| Продуктивність розплавлення та перегріву металу, т/год | 4,15 |
| Потужність при підігріві, кВт | 57 |
| Питома витрата електроенергії на розплавлення й перегріванні, кВт-год/т | 195 |

Порівняльний аналіз роботи вітчизняних і зарубіжних печей однакової потужності дозволяє зробити висновок про близькість таких техніко-економічних показників, як продуктивність і питома витрата електроенергії. Відмінність у стійкості футерівки визначається якістю вогнетривів, складом шихти, що переробляється, рівнем оперативного контролю стану футерівки.

Для підвищення стійкості футерівки корисно використовувати досвід заводу "Неферал", Румунія. Технологія виробництва набивання та спікання подового каменя на цьому заводі загалом не відрізняється від прийнятої на наших підприємствах. Звертає на себе увагу особливо ретельний відбір кварциту перед помолом (відбирають тільки білий кварцит, в якому не допускаються сторонні домішки; вміст SiO_2 не нижче 98,5 %), розсівання по фракціях, зберігання, дозування за гранулометричним складом і та перемішування набивної маси перед виробництвом робіт, яким іноді не надають

належного значення. Склад набивної маси кварциту, використовуваної на заводі "Неферал":

| | | | | | |
|-------------|-----------|-----------|-----------|---------|------|
| Фракція, мм | 2,0...2,5 | 1,0...1,5 | 0,2...0,5 | 0...0,2 | Бура |
| Вміст % | 12 | 12 | 5 | 64,5 | 1,5 |

За даними фахівців вторинної кольорової металургії, що відвідали завод "Неферал", індукційні каналні печі для виробництва сплавів на мідній основі з описаною футерівкою витримують більше 7000 плавов латуні та 1000...1200 плавов бронзи.

Для порівняння наводиться середній гранулометричний склад футеровочної маси печей одного з вітчизняних підприємств вторинної кольорової металургії; ці печі характеризуються найбільшою стійкістю футерівки:

| | | | |
|-------------|-------------|--------------|-------------|
| Фракція, мм | 2,5 | 1,6...1,6 | 1,0...1,6 |
| Вміст, % | 6,2 | 14,0 | 11,9 |
| Фракція, мм | 0,63...1 | 0,4...0,63 | 0,314...0,4 |
| Вміст, % | 9,6 | 7,4 | 5,1 |
| Фракція, мм | 0,2...0,315 | 0,16...0,2 | 0,1...0,16 |
| Вміст, % | 7,2 | 5,2 | 11,0 |
| Фракція, мм | 0,063...0,1 | 0,05...0,063 | -0,05 |
| Вміст, % | 14,5 | 6,3 | 1,6 |

Застосування такої маси одночасно з шаблонами ОРМ дозволило підвищити стійкість печі при плавленні бронзи до 2000 плавов

Залежно від конструкції печі технологія набивання подового каменя може мати свої особливості. Переважно це пошарове завантаження футеровочної маси зверху з подальшим ручним трамбуванням. Ущільнення футеровочної маси проводиться ручними гострими трамбівками. Перед початком набивання очищають картер печі від залишків старої футерівки, оглядають стягнуті гвинти. Підготовлену масу кварциту, ретельно перемішану з борною кислотою, засипають в картер шарами 80...100 мм і ретельно ущільнюють. Після трамбування маси на висоту 200 мм вибирають канавки для установки шаблонів і запобіжних циліндрів. Шаблони встановлюють паралельно один одному на відстані 200 мм на однаковій відстані від стінок картера. В отвір картера вводять захисні циліндри

(зазор між циліндром і шаблону повинен бути 65 мм), засипають футеровочну масу шаром 80...100 мм і щільно утрамбовують зазори між щоками картера, шаблону та циліндром. Для кращого ущільнення футеровочної маси проводять систематичне обстукування стінок картера, шаблонів і циліндрів із засипкою і утрамбовування слабких місць. Далі продовжують засипку шарами 80...100 мм і трамбівку футеровочної маси до верху картера.

Для контролю якості набивання може бути застосований щільномір, що дозволяє за глибиною занурення мірного стрижня з постійним зусиллям визначити щільність набивання. Як правило, висока щільність набивання є гарантією тривалої роботи подового каменя.

Набивання подового каменя проводиться сухими матеріалами з максимально можливим ущільненням шарів і нанесенням на поверхні кожного шару пересічних рисок для поліпшення зчеплення у подальшому. Робота проводиться без перерв, до повного набивання череневого каменя.

Необхідно відзначити, що чергування плавок (бронза-латунь-бронза, наприклад 200...300 плавок бронзи, потім перехід на плавку латуні 20...30 плавок, потім знову бронза) дозволяє зв'язувати цинк і олово, що руйнівні діють на футерівку.

На підставі аналізу характерних пошкоджень подового каменя, що приводять до аварійних зупинок індукційних каналних печей, можна рекомендувати такі заходи попередження аварій. Округлення кутів, утворених перетином поверхонь шаблонів; однонаправлений рух металу; обклеювання поверхонь шаблону м'яким картоном і нанесення на підклеєний картон силікатного клею з подальшим сушінням; попередню обробку тиском шаблонів з метою виключення ливарних раковин; зміна порядку проходження фаз трифазної мережі перед повторною подачею напруги на індуктор.

Періодична зміна порядку проходження фаз живлячої напруги трифазної мережі, що зрівнює умови роботи каналів, і приводить зрештою до більш рівномірного зносу футерівки. Реалізувати пропонування спосіб плавки, можна, наприклад, за допомогою схеми живлення печі, яка включає реверсивні контактори.

Електротермія. Для переробки багатих на мідь (1,5...5 %) і щодо бідних на інші метали шлаків (6...10 % цинку; 0,3...0,7 % олова), наприклад, шлаків шахтної плавки вторинної сировини, найбільш раціональної слід рахувати електротермію, яка поєднує в собі відновні процеси та високотемпературне відстоювання розплавів.

Електротермія дозволяє отримати відвальні шлаки з 0,15...0,3 % міді, 2...2,5 % цинку, слідами олова та свинцю й донний сплав, якше за складом відповідає чорновій бронзі. У сплав переходить, %: 98 – міді, 87...90 – олова, 80 – свинцю, 6...10 – цинку. Відганяється, %: 82...86 – цинку, 0,15...0,25 – міді, 0,6...1,1 – свинцю, 0,07...0,11 – олова, 0,14...0,2 – хлору, 0,15 фтору. Витрата електроенергії – біля 1000кВт·год/т шлаку.

4.6 Конвертація чорної міді

Чорною міддю називають мідь, виплавлену у відбивних або шахтних печах. Чорною міддю називається продукт, отриманий в результаті продування чорної міді в конвертері.

Мідь, виплавлена з лому і відходів у відбивних або шахтних печах, містить, як вже зазначалося, значну кількість домішок, основними з яких є цинк, олово, свинець, нікель, сурма й залізо. Всі ці домішки необхідно відокремити від міді. Першою операцією з відділення основної маси цих домішок є конвертація чорної міді, що полягає в продуванні через шар розплавленої чорної міді повітря. Операція ця здійснюється в апараті, що має назву конвертер, звідки й сам процес отримав назву конвертація. Метою конвертації є максимальне видалення цинку, олова, свинцю та частково сурми в газову фазу й переклад ведення нікелю, заліза та частини сурми в шлак з тим, щоб у міді, що залишається в конвертері після продування, містилося цих домішок якомога менше. Проте практично відокремити мідь від домішок у конвертері вдається лише частково, оскільки:

- по-перше, цинк, свинець, олово, сурма та нікель неминуче залишаються в невеликих кількостях у конвертерній міді;

- по-друге, частина міді переходить у шлак разом з частиною нікелю, сурми, цинку, свинцю та олова, з якого доводиться ці метали витягувати знов.

У результаті конвертації чорної міді утворюються три основні продукти (табл. 4.27):

1) конвертерна (чорнова) мідь, у якій концентруються повністю благородні метали, якщо вони містилися в сировині, що завантажуються в конвертер;

2) конвертерні шлаки, в які переходить майже все залізо, значна частина нікелю, невелика частина міді, а також частина свинцю, олова, цинку, сурми та інших домішок;

3) пил, уловлений з газів конвертера, що виділяються, містить основну частину цинку, частину олова, свинцю та сурми і трохи міді.

Таблиця 4.27 – Хімічний склад продуктів конвертації чорної міді

| Сировина та 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 | – | – |
| – 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 | – | – |

Процеси, що протікають при конвертації чорної міді. Конвертація – продування повітрям чорної міді процес, в принципі, окислювальний. Всі реакції окислення металів, що відбуваються в конвертері екзотермічні (з виділенням тепла). Отже, процес утворення конвертерного шлаку також відбувається з виділенням тепла.

До ендотермічних (поглинання тепла) процесів, що протікають в конвертері, належить лише відгін (випаровування) металів або їх оксидів у газову фазу.

Проте при окисленні та шлакоутворенні виділяється кількість тепла більше, ніж поглинається при відгоні металів, тому конвертація успішно протікає практично без підведення тепла ззовні, тобто без витрати палива.

Проте тепловий режим конвертера все ж таки досить напружений, у зв'язку, з чим при низькому вмісті в чорній міді таких домішок, як цинк, іноді необхідно завантажувати в конвертер тверде паливо у відчутній кількості. При високому вмісті цинку тепла екзотермічних реакцій вистачає навіть на розплавлення в конвертері певної кількості холодних присадок.

Для того, щоб реакції окислення металів протікали достатньо швидко, необхідні інтенсивна взаємодія кисню повітря з цими металами, тобто велика реакційна поверхня та достатньо висока температура. Всього цього можна досягти лише при продуванні розплавленого металу, коли потік повітря пронизує всю товщу металу та температура металу достатньо висока. Оскільки сучасні конвертери не мають обігріву, в них необхідно завантажувати розплавлену чорну мідь. Видалення домішок з міді в конвертері відбувається як за рахунок того, що їх ошлакувало, так і за рахунок відгону в газову фазу.

Так, цинк, що міститься в чорній міді, частково окислюється при продуванні та переходить у шлак. Проте значна частина цинку (температура кипіння $907\text{ }^{\circ}\text{C}$) при температурі конвертації ($1200\text{...}1350\text{ }^{\circ}\text{C}$) встигає виділитися з міді у вигляді пари в газову фазу, де окислюється до оксиду цинку.

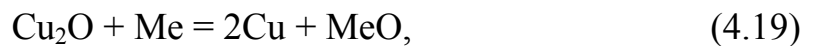
Олово, як кипить при температурі вище $2430\text{ }^{\circ}\text{C}$, у вигляді пари не відганяється, а окислюється до оксиду олова SnO_2 . Потім оксид олова, що кипить лише при температурі вище $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$, реагує з металевим оловом, утворюючи летючий при температурі конвертації закис олова SnO , який частково й переходить у газову фазу. Температура кипіння закису олова знаходиться в межах $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Проте значна частина олова у вигляді оксидів переходить у шлак.

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

Сурма відганяється у вигляді летючого тетраоксиду Sb_2O_3 , який кипить при $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$, але частина її переходить у пентаоксид Sb_2O_5 і йде в шлак, а певна частина утворює антимоніт міді $\text{Cu}_2\text{O}\cdot\text{Sb}_2\text{O}_5$, важко розчинний у міді і з неї що видалається. Нікель, окислюючись до NiO , частково переходить у шлак, проте відділя-

ється він важко, особливо в присутності сурми або миш'яку, і в значних кількостях залишається в міді в розчиненому вигляді, або у вигляді розчинної в міді мідно-нікелевої слюди $6\text{Cu}_2\text{O}\cdot 8\text{NiO}\cdot 2\text{Sb}_2\text{O}_5$. Залізо, окислюючись до закису та частково до вищих оксидів, повністю переходить у шлак, утворюючи силікати або ферити.

Мідь, що має найменшу спорідненість з киснем, ні ж всі (окрім благородних металів) домішки, повинна б окислюватися в останню чергу. Проте, будучи основним металом, у якому останні присутні лише у вигляді відносних незначних домішок, мідь на підставі закону мас, що діють, неминуче починає окислюватися до закису Cu_2O з самого початку продування. Закис же міді, розчиняючись в основній масі металу, є носієм кисню, що передає його іншим домішкам за реакцією



де під Me мають на увазі залізо, нікель, цинк, свинець та ін.

Наявність двооксиду міді в розплавленій ванні металу веде до небажаного, але неминучого переходу частини міді в шлак у формі силікатів двооксиду міді або феритів. Перехід міді в шлак особливо збільшується в кінці процесу, коли концентрація інших металів у розплавленій ванні стає незначною та внаслідок цього концентрація двооксиду міді підвищується до її граничної розчинності в міді.

Відгін і ошлакування всіх домішок починаються з перших же моментів продування повітрям. Проте інтенсивність їх видалення з ванни неоднакова в різні періоди конвертації та визначається величиною їх спорідненість до кисню, а також пружністю пари відповідних металів та їх з'єднань при температурі конвертації. Рівень спорідненості з киснем того або іншого елемента визначається величиною зменшення вільної енергії системи ($-\Delta F$) при реакції утворення того або іншого його оксиду, віднесеною до грамамолекули кисню. Величини вільної енергії утворення оксидів міді та основних домішок, що містяться в чорній міді, при різних температурах графічно зображені на рис. 4.23. На графіках буквою К позначені точки кипіння, буквою П – плавлення та буквою Т – переходу з однієї модифікації в іншу. Буква, узята в квадрат, показує,

що дана точка переходу стосується не до самого елемента, а до його оксиду. 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 буде відігнана велика частина цинку, а сурма та нікель починають енергійно віддалятися лише після видалення значної частини решти домішок. Свинець добре відганяється вже на початку продування, що пояснюється великою летючістю його оксиду (PbO). Проте найбільш інтенсивне його видалення також йде лише після відгону основної маси цинку. Унаслідок того, що вирує металу при його продуванні PbO осісти в конвертері не може і весь час перебуває в зваженому стані. Тому для того, що ошлакувати домішки в конвертер завантажують кусковий кварц або пісок.

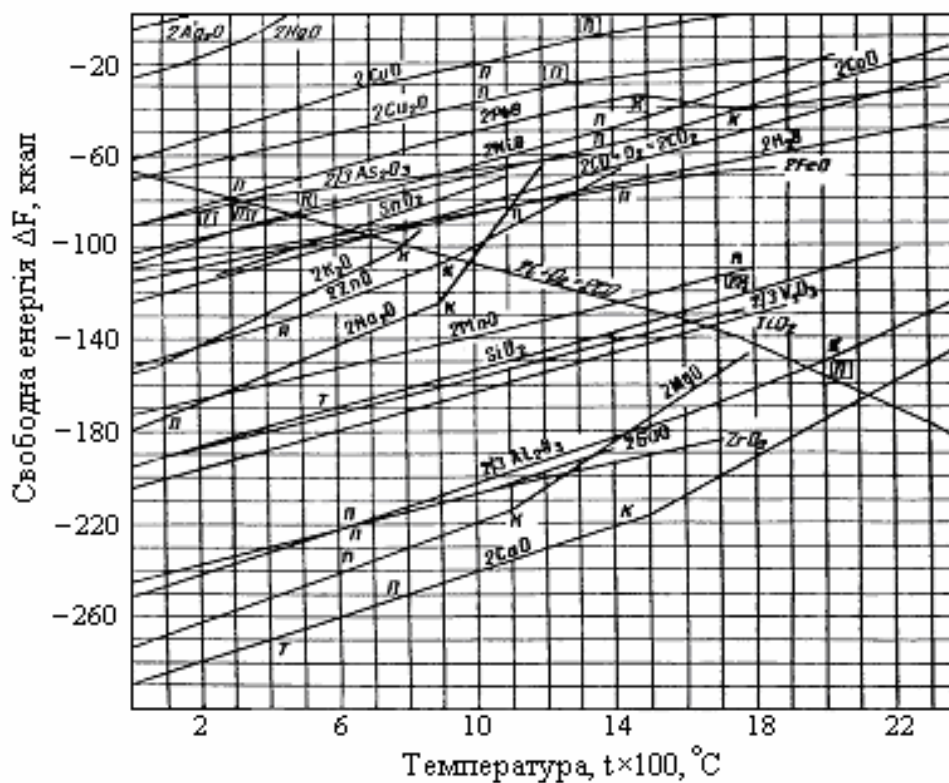


Рисунок 4.23 – Стандартна вільна енергія утворення металевих оксидів (на 1 г-міль O_2)

Вміст у шлаках сурми та нікелю швидко збільшується до кінця процесу, а вміст у шлаках цинку, свинцю та заліза до кінця процесу знижується. Крім перерахованих процесів, у конвертері відбу-

вається розшарування металу та шлаку. Конвертерний шлак, що утворюється, відносно легкоплавкий і рідкотекучий, унаслідок чого його відділення від конвертерної міді та злив здійснюються доволі легко й повно.

Послідовність видалення металів у газову фазу або інтенсивність їх відгону в різні періоди конвертації неминуче позначається на ступені запиленості конвертерних газів і на хімічному складі пилу, що уловлюється з конвертерних газів. Таким чином, склад конвертерного пилу наочно показує інтенсивність відгону металів у різні періоди процесу. Практика показує, що інтервал коливань запиленості конвертерних газів, не розбавлених за рахунок підсосу повітря, складає 4...71 г/м³. Зміна вмісту кольорових металів у пилу в різні періоди конвертації дозволяє в разі потреби відповідній конструкції пиловловлюючих пристроїв роздільно отримувати пил, багатий або бідний оловом і з різним вмістом цинку. Так, у пилу першого періоду конвертації зміст цинку удвічі більше, ніж у пилі останнього періоду, а олова, навпаки, більш ніж у три рази менше.

Селективне розділення пилу може здійснюватися шляхом роздільного очищення газів різних періодів конвертації, а також шляхом послідовного проходження газами, що очищаються, в різних апаратах системи пиловловлювання. Склад конвертерного пилу змінюється не тільки в різні періоди конвертації, але й залежить від величини її частинок. Різні за величиною фракції конвертерного пилу різко відрізняються за складом (табл. 4.28).

Таблиця 4.28 – Склад і дисперсність конвертерного пилу в різних місцях пиловловлюючої системи

| Місце осадження пил | Залишок на ситі з 10000 отворів на 1 см ² , % | Зміст, % | | | | | |
|-------------------------|--|----------|------|------|------|------|-------|
| | | Cu | Sn | Pb | Zn | Fe | As |
| Камера біля напильників | 53 | 22,3 | 4,28 | 7,31 | 35,1 | 2,43 | 0,027 |
| Сполучний газохід | 29,3 | 9,45 | 6,18 | 9,65 | 43,5 | 1,7 | 0,028 |
| Перші бункери кулера | 6,85 | 5,18 | 6,7 | 9,65 | 48,8 | 1,59 | 0,032 |
| Останні бункери кулера | 2,5 | 2,3 | 6,95 | 8,5 | 54,1 | 0,69 | 0,026 |
| Рукавні фільтри | 0,09 | 0,44 | 10,1 | 12,7 | 54,7 | 0,37 | 0,028 |

Оскільки різні фракції пилу осідають у різних частинах пиловловлюючої системи, то, враховуючи їх різний склад, їх слід зберігати роздільно. Гази конвертера (нерозбавлені), що виділяються, містять, %: 2,2...10,4 – CO_2 ; до 0,4 – К і 0,2...0,8 – O_2 . Низький вміст кисню в газах вказує на хороше його використання, яке складає приблизно 90...97 %. Наявність у газах CO_2 пояснюється тим, що конвертація велася з великою добавкою коксу, а сильні коливання в його вмісті – тим, що в перші періоди конвертації основна маса кисню поглиналася рідким металом і на горіння коксу, плаваючого на поверхні розплаву, вільного кисню вже не залишалося; крім того, бувають моменти, коли кокс майже повністю вигоріє і CO_2 не може утворюватися через нестачу вуглецю.

В той же час значний зміст CO_2 до кінця конвертації пояснюється тим, що в цей період при виході повітря на поверхню розплаву в газах залишається ще достатньо вільного кисню, і він остаточно використовується лише в газовій фазі над поверхнею розплаву, з'єднуючись з оксидами вуглецю, парами цинку та ін.

Часткове утворення вуглекислоти відбувається й за рахунок відновлення коксом оксидів металів, що містяться в конвертерному шлаку. Що такий процес також відбувається, доводиться зниженням змісту кольорових металів у конвертерному шлаку та підвищенням витяжки олова, свинцю та цинку в пил за рахунок зниження переходу їх у шлак за наявності в конвертері шару коксу. Кількість газів, що утворюються, практично однакова на всіх стадіях продування та визначається прийнятою інтенсивністю продування.

Витрата вдувного в конвертер повітря на тонну отримуваної конвертерної міді, як мінімум, складає близько 270 м^3 (не рахуючи втрат до подачі повітря в конвертер від витоків через нещільність і тому подібне). Вихід продуктів плавки та розподіл між ними кольорових металів при конвертації чорної міді з присадкою латунної стружки й лому, наведені в табл. 4.29. Дані табл.4.29. показують значні коливання витягання домішок в шлак і особливо в газову фазу.

Таблиця 4.29 – Розподіл металів при переробці чорної міді

| Компонент шихти | Відносна маса, % | Вноситься компонентами шихти, в % до загального вмісту в шихті | | | | | | |
|--------------------------------------|-------------------------|--|--|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | Cu | Sn | Zn | Pb | Ni | Sb | |
| Чорна мідь шахтних печей | 72,0...74,8 | 81,5...83,1 | 74...84 | 50...52 | 73...83 | 80...82 | 80...82 | |
| Латунна стружка | 13...15 | 12,4...13,1 | 4...5 | 36...44 | 5,8...7,2 | 1...10 | 5...16 | |
| Другий конвертерний шлак (оборотний) | 8,4...9,3 | 3,8...6,1 | 12...21,5 | 6...14 | 10...20 | 10...17 | 4...14 | |
| Кварц | 3,0...4,0 | – | – | – | – | – | – | |
| Кокс | 0,1...0,4 | – | – | – | – | – | – | |
| Компонент шихти | Продукт плавки | Вихід, % | Міститься в продуктах плавки, в % до загального вмісту в шихті | | | | | |
| | | | Cu | Sn | Zn | Pb | Ni | Sb |
| Чорна мідь шахтних печей | Конверторний метал | 66...78 | 89,4...91 | 1,5...3 | 0...0,1 | 11...23,8 | 24...40 | 14...39 |
| Латунна стружка | Перший шлак | 12...18 | 2,4...3,9 | 23...25 | 34...36 | 30,5...41 | 35...42 | 15...22 |
| Другий конвертерний шлак (оборотний) | Другий шлак (оборотний) | 6,0...10 | 3,0...6 | 12...20 | 8...20 | 13,5...18 | 18...25 | 14...24 |
| Кварц | Спеськи | 1,4...2,4 | 1,5...2,5 | – | – | 0...4 | 0,7...1,0 | 0,5...0,9 |
| Кокс | Настил горловини | 0,1...0,3 | 0,1...0,3 | – | – | – | – | – |
| | Пил у виділених газах | 7,0...9,7 | 0,6...1,0 | 44...62 | 49,5...56 | 22...32 | 0,5...1,0 | 15...54 |

Це залежить в переважно від трьох чинників:

1) від кількості коксу на поверхні розплаву в конвертері, при значній кількості коксу більша кількість цинку, олова та свинцю

відганяється в газову фазу за рахунок відповідного меншого переходу їх в шлак;

2) від концентрації в розплаві, що завантажується в конвертер, таких домішок, як сурма та нікель; оскільки в конвертері відносно просто видалити сурму приблизно до 0,2...0,3 %, а нікель - до 0,4...0,5 %, а подальше їх видалення проходить складно, отже, чим менше цих домішок містилося в завантаженій чорній міді та латуні, тим відносно нижчим буде відсоток їх видалення при конвертації;

3) від тривалості продування та температури розплаву в конвертері; природно, чим менша тривалість продування й нижча температура процесу, тим менше буде відгонів у газову фазу олова, сурми й до певної міри свинцю. Цинк, який виділяється в першу чергу, встигне віддалитися за всіх умов.

У тому випадку, коли шлаки конвертерів і рафінувальних печей переробляють на чорнову бронзу й вони не потрапляють у шихту шахтних печей, що виплавляють чорну мідь, у конвертер трапляє метал з меншим вмістом домішок. При цьому підвищується витяжка міді в конвертерний метал і підвищується перехід олова та свинцю в конвертерний шлак, знижується витяжка цих металів у конвертерний пил. З урахуванням наведених у табл. 4.29. виробничих даних у табл. 4.30 представлений матеріальний баланс конвертера.

Таблиця 4.30 – Розподіл металів між продуктами плавки при конвертації чорної міді з пониженим вмістом домішок

| Продукти плавки в конверторі | Розподіл, % по балансу | | | | |
|------------------------------|------------------------|------|------|---------|----|
| | Cu | Sn | Pb | Zn | Ni |
| мідь | 89,5...91,2 | 3,7 | 15,3 | – | 38 |
| шлак | 6,0...8,2 | 70,3 | 39,5 | 36...42 | 62 |
| пил | 1,0...1,2 | 26,0 | 45,2 | 60...66 | – |

При складанні балансів умовно прийнято:

- кількість і склад оборотного (другого зливу) конвертерного шлаку в прибутковій і витратній частинах балансу однакові;
- кисень дуття при продуванні вторинної чорної міді використовується на 96 %;
- витрата тепла на частковий відгін металів у газову фазу враховується тільки для олова, свинцю та сурми, оскільки передбача-

ється, що ці метали в момент виділення з розплаву перебувають у конвертері в газоподібному стані у вигляді відносних летючих сполук і окислюються до вищих нелетючих оксидів вже поза конвертером;

- витрата тепла на відгін цинку не враховується, оскільки цинк перебуває в газах у твердому вигляді у формі оксиду цинку, практично нелетючого при температурі конвертації, вже усередині конвертера, а пароподібний стан є для нього лише проміжною перехідною формою.

Прийнято також, що заливаються в конвертер розплавлені чорна мідь і оборотний конвертерний шлак мають температуру 1200 °С, а рідкі продукти конвертації мають 1300 °С, і, отже, оборотний конвертерний шлак охолоджується на 100 °С за час від його зливу до заливки в конвертер для проведення наступного продування. Температура газів, що виділяються, прийнята вище за температуру конвертерного металу й шлаку на 50 °С, оскільки основна маса екзотермічних реакцій протікає усередині розплавленого металу або шлаку й лише незначна частина тепловиділень відбувається в газовій фазі над металевим розплавом. Тепловий ефект реакцій окислення прийнятий з припущення, що нікель, цинк і свинець окислюються до оксидів; олово, мідь і залізо до закисів; сурма до тетраоксида; вуглець до двооксиду. Теплота шлакоутворення врахована лише для першого конвертерного шлаку та прийнята на рівні 135 кал/кг (табл. 4.31).

Таблиця 4.31 – Тепловий баланс конвертера

| <i>Вноситься тепло</i> | | | | |
|---|------------------------------|-----------------|-----------------|-------|
| Статті приходу тепла | кількість продукту, кг | температура, °С | кількість тепла | |
| | | | ккал | % |
| З розплавленою чорною міддю | 100 | 1200 | 17740 | 34,2 |
| З розплавленим оборотним шлаком | 12,5 | 1200 | 4060 | 7,9 |
| З латунню | 20 | 1200 | 62 | 0,12 |
| З кварцом | 5 | 1200 | | |
| З коксом | 0,5 | 1200 | | |
| З повітрям | 29,4 (22,7 нм ³) | 1200 | 142 | 0,28 |
| Теплота реакцій | – | – | 23422 | 45,2 |
| Теплота утворення конвертерного шлаку (I слива) | – | – | 3090 | 6,0 |
| Теплота горіння коксу | – | – | 3260 | 6,3 |
| Всього | – | – | 51776 | 100,0 |

Продовження таблиці 4.31

| <i>Витрати тепла</i> | | | | |
|---|-------------------------|-----------------|-----------------|-------|
| Статті витрати тепла | кількість продукту, кг | температура, °С | кількість тепла | |
| | | | ккал | % |
| З конвертерною міддю | 63,4 | 1300 | 17830 | 34,4 |
| З конвертерним шлаком першого зливу | 22,88 | 1300 | 7900 | 15,3 |
| З конвертерним шлаком другого зливу (оборотним) | 12,5 | 1300 | 4320 | 8,3 |
| З пилом, що міститься в газах, що відходять | 13,51 | 1350 | 2360 | 4,55 |
| З газами, що відходять | (25,11нм ³) | 1350 | 8681 | 16,8 |
| На випаровування вологи | 0,76 | – | 455 | 0,85 |
| Теплота відгону олова, сурми і свинцю | – | – | 1383 | 2,7 |
| Втрати | – | – | 8857 | 17,1 |
| Всього | – | – | 51776 | 100,0 |

При обробці чорної міді в конвертері розподіл основних компонентів і домішок між продуктами плавки характеризується даними (табл. 4.32) і відповідає матеріальному балансу (табл. 4.33).

Таблиця 4.32 – Розподіл основних компонентів і домішок при конвертації вторинної міді, %

| Продукт плавки | Cu | Zn | Sn | Pb | Ni | Sb | Fe |
|---|------|------|------|------|------|------|-----|
| Конвертерна мідь (включаючи сплески і козли 3 4 кг) | 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 і незв'язність балансу | 0,25 | 2,5 | 2,0 | 3,0 | – | 4,0 | – |

Таблиця 4.33 – Матеріальний баланс конвертера

| Продукт | Кількість, кг | Міститься, % | | | | | | | | | | | | |
|--|---------------|--------------|------|------|------|------|------|-----|------|------------------|------------------|----|------|--------|
| | | Cu | Zn | Sn | Pb | Ni | Sb | Fe | O | SiO ₂ | H ₂ O | C | інші | всього |
| ЗАВАНТАЖЕНО | | | | | | | | | | | | | | |
| Чорна мідь | 100 | 80,4 | 4,5 | 5,0 | 5,0 | 0,9 | 1,0 | 2,7 | – | – | – | – | 0,5 | 100 |
| Латунь | 20 | 66 | 26 | 1,5 | 1,5 | 0,5 | – | – | – | – | 3,0 | - | 1,5 | 100 |
| Оборотний конвертерний шлак (другого зливу) | 12,5 | 33,6 | 8,8 | 10,4 | 8,8 | 4,0 | 2,4 | – | – | 5,6 | – | – | 26,4 | 100 |
| Кварц | 5 | – | – | – | – | – | – | – | – | 92 | 2 | – | 6,0 | 100 |
| Кокс | 0,5 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 12,0 | 80 | 8 | 100 |
| Повітря | 29,4 | – | – | – | – | – | – | – | 23,1 | - | - | - | 76,9 | 100 |
| Всього | 167,4 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| ОТРИМАНО | | | | | | | | | | | | | | |
| Конвертерна мідь (включаючи сплески і козли 3...4 кг) | 93,4 | 97,53 | – | 0,11 | 0,75 | 0,43 | 0,32 | - | 0,75 | – | – | – | 0,11 | 100 |
| Перший конвертерний шлак | 22,55 | 29,65 | 16,5 | 10,2 | 12,0 | 2,66 | 0,9 | 12 | 11,7 | 20,2 | – | – | 4,18 | 100 |
| Другий конвертерний шлак (оборотний) | 12,5 | 33,6 | 8,8 | 10,4 | 8,8 | 4,0 | 2,4 | – | – | 5,6 | – | – | 26,4 | 100 |
| Пил | 12,73 | 0,78 | 45,0 | 21,7 | 19,4 | - | 3,53 | | 15,4 | – | – | – | – | 100 |
| Гази, що відходять | 25,11 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 22,6 | – |
| Втрати | 1,11 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| Всього | 167,4 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – |

Технологія та устаткування конвертації чорної міді. Конвертацію чорної міді й бронзи проводять у вертикальних або горизонтальних конвертерах. На сучасних заводах застосовують переважно горизонтальні конвертери (табл. 4.34).

Горизонтальні конвертери мають велику перевагу над тими, що застосовувалися раніше вертикальними конвертерами. Велика ванна в горизонтальному конвертері сприяє кращому розподілу та засвоєнню кварцового флюсу. У горизонтальному конвертері можна краще регулювати надходження повітря та забезпечувати рівномірний його розподіл, тому коефіцієнт використання кисню повітря вищий. Конвертер легко подовжити, якщо потрібно збільшити його продуктивність.

Таблиця 4.34 – Характеристика конвертерів для переробки чорної міді

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

Горизонтальним конвертером (рис.4.24) є сталевий зварний циліндр з торцевими стінками, футерований хромомагнетитовою цеглою (товщина футерівки 380...460 мм, в області фуременого поясу – 460...540 мм).

На кінцях укріплено два сталеві литі ободи, якими конвертер спирається на сталеві ролики. Один з ободів гладкий, а інший з вінцевою шестернею. За допомогою вінцевої шестерні та зубчатої передачі конвертер через редуктор може повертатися навколо горизонтальної осі. Ролики (бігуни) вільно обертаються навколо осей, що спираються на підшипники, які укріплені на рамі, встановленій на масивному фундаменті. Цеглину бажано класти на шар листового азбесту й обов'язково мати між кожухом і кладкою шар засипки з

азбесту. З торців кожух закритий листовою сталлю завтовшки 15...20 мм.

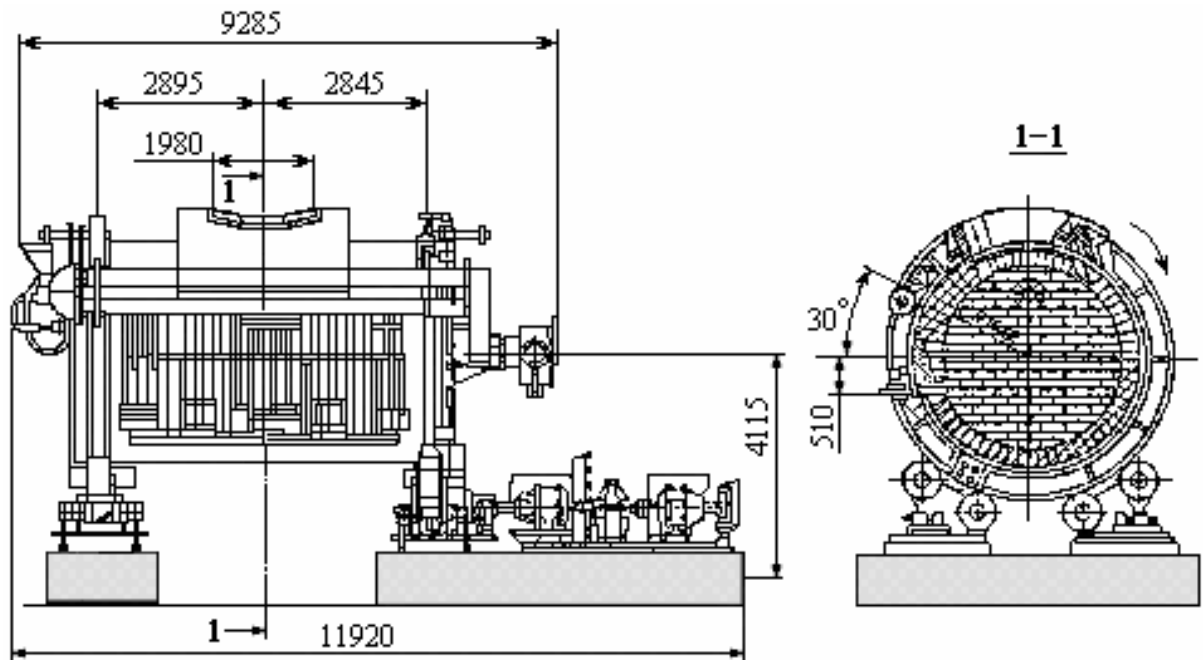


Рисунок 4.24 – Горизонтальний конвертер місткістю 40 т

Одне з цих днищ має отвір великого діаметру, який дозволяє проводити ремонт футерівки без видалення днища. Отвір цей після закінчення кладки конвертора цеглиною закривається кришкою. По одній із утворюючих циліндровій поверхні кожуха встановлені фурми (36...39 штук) для вдування в конвертер повітря. Повітря підводиться до центра днища торця через сальникову втулку. Це дозволяє повертати конвертер навколо горизонтальної осі, не перериваючи подачі повітря. Система, яка подіє повітря складається з кільцевого колектора, сталевих рукавів, фурмених коробок і труб.

Над горловиною конвертера встановлюють напильник, який сполучений з аспіраціоним (пиловловлюючим) пристроєм і з бункером для подачі в конвертер кварцового флюсу. Напильник виготовляють з чавунних плит або з водоохолоджуваних кесонів. При робочому положенні конвертора та правильної конструкції напильника вибивання газів у приміщення цеху незначне.

Фурми конвертера мають отвори для очищення. Вони мають кульовий клапан, який автоматично закриває отвір фурми після видалення ломика, яким очищалися фурма. Кульовий клапан

(рис. 4.25.) притискається до отвору тиском дуття (повітря); очищенню ж фурми такий клапан не перешкоджає.

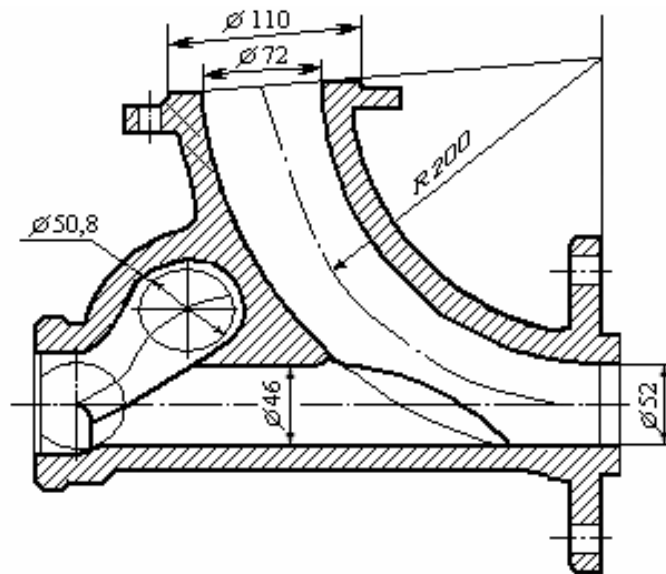
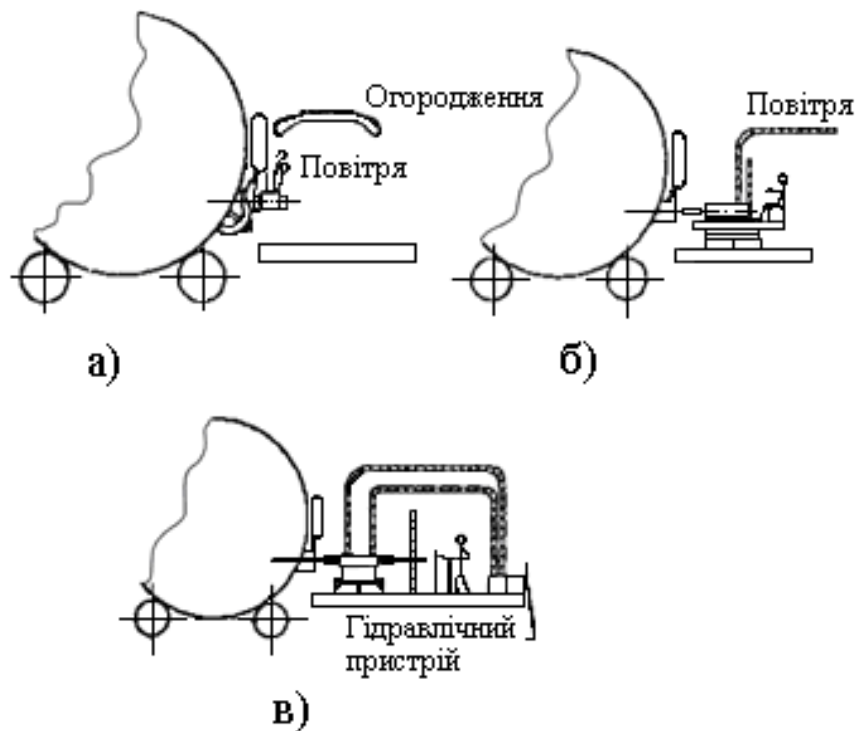


Рисунок 4.25 – Фурмений клапан конвертера

Для очищення фурм застосовуються механічні фурмівники (рис. 4.26)



а – вмонтовані безпосередньо на кожусі; б – не пов'язані з конвертером; в – що складаються з трьох елементів

Рисунок 4.26 – Типи механічних фурмівників

Відомо три типи механічних фурмівників:

- вмонтовані безпосередньо на кожусі конвертера для кожної фурми (рис. 4.26 а);
- не пов'язані з конвертером і такі, що переміщуються на візку по рейках на фурменому майданчику паралельно лінії фурм (рис. 4.26 б);
- що складаються з трьох елементів: фурмовочні машини, встановленої на рейковому ході позаду конвертера, пульта управління та гідравлічної насосної станції для переміщення візка (рис.4.26 в).

Всі фурмовочні машини мають ломики, що здійснюють очищення фурм механічно без застосування ручної праці, що збільшує на 15 % кількість повітря, що надходить.

Для обслуговування конвертерів у цеху використовують мостовий кран вантажопідйомністю 20...30 т, залежно від ємності конвертера й методу розливання металу в один або два прийоми. Кран повинен забезпечувати розливання металу і шлаку з ковша та для перекидання совків з холодною присадкою і флюсами в горловину конвертера. Для цього кран повинен мати два (а краще три) блоки, що незалежно працюють.

Розливні або заливальні ковші (зазвичай той же ківш використовується для тих і інших цілей) повинні за ємністю вміщати не менше 50 % плавки. Ще краще, якщо вся плавка виливається з конвертера за один прийом. Ківш литий із сталі, містить 3,0...3,5 % Ni і 0,2...0,4% С. Всередині ківш футерується вогнетривкою цеглою (шамотною або динасовою). Перед заливкою металу або шлаку ківш повинен бути обов'язково розігрітий.

Конвертерний метал зазвичай використовують для заливки в анодні рафінувальні печі або в проміжний міксер, у якому він зберігатиметься в розплавленому стані до заливки в анодну піч.

У разі потреби розливу конвертерного металу в чушки, ківш переноситься краном на розливну машину.

Для відливання чушок використовують чавунні виливниці, які заздалегідь змащують розведеною у воді шамотною глиною. Маса виливниці повинна перевищувати масу відливної чушки приблизно в три рази. Маса кожної чушки до 500 кг. Стійкість виливниці

450...600 відливань, а витрата близько 6 кг на тонну розливої у виливниці конверторної міді.

Конвертерний шлак першого зливу розливається з ковша у форми, і надходить для переробки на чорну бронзу або чорну мідь.

Конвертерний шлак другого зливу знов заливається краном у конвертор для переробки разом з новою порцією чорної міді. Для розливу шлаку застосовуються конвеєрні розливні машини, що мають спеціальний пристрій для установки й подальшого нахилу ковша. На розливну машину ківш переноситься і встановлюється мостовим краном. Конвеєрна розливна машина має довжину більш 20 м при висоті біля 7 м. Машина розрахована на розлив 8 т шлаку в годину. Вона має 70 виливниць, кожна з яких вміщає 100 кг шлаку. Швидкість руху виливниць 0,9 м/хв, потужність електродвигуна, що приводить у рух ланцюг з виливницями 5,8 кВт; а пристрій для нахилу ковша – 18 кВт.

Для прискорення затвердіння шлаку може застосовуватися водяне охолодження виливниць і поверхні шлаку шляхом установки бризкавок.

Конвертацію чорної міді проводять з метою видалення з неї домішок і отримання чорної міді, відповідно до вимог ГОСТ. При продуванні повітрям ванни розплаву відбувається окислення металів, виділення тепла й утворення шлаку, при цьому відбувається інтенсивний масо- та теплообмін (рис.4.27).

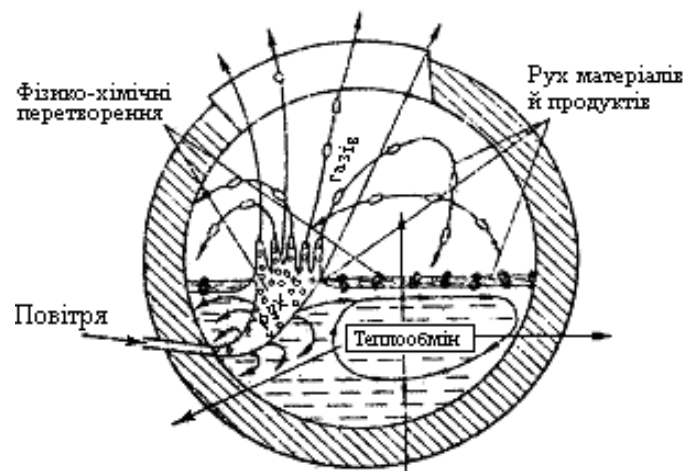


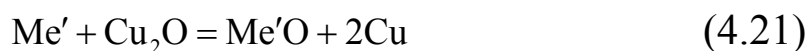
Рисунок 4.27 – Схема масо- та теплообміну в конвертері

Окислення металів, що містяться в чорній міді, киснем повітря може бути представлено реакцією:

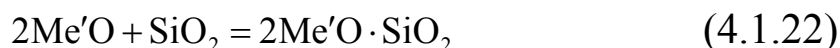


При однаковій концентрації (активності) металів у розплаві черговість їх окислення киснем повітря визначається спорідненістю до кисню, показник якого – зміна величини енергії Гіббса реакцією утворення відповідних оксидів. Окислення металів, що містяться в чорній міді, відбувається в такій послідовності: Zn, Fe, Ni, Sb, Pb, As, Cu, Sn.

При продуванні ванни розплаву повітрям у першу чергу, не зважаючи на найменшу спорідненість до кисню, окислюється мідь завдяки більшій концентрації її в чорній міді. Оксид міді, що утворюється Cu_2O , розчиняючись у міді (розчинність при 1200°C дорівнює 12,4 %), виконує роль переносника кисню до металів-домішок:



Приведена реакція оборотна, глибшому видаленню домішок сприяє скріплення оксиду домішки, що утворюється, двооксидом кремнію, який міститься у флюсі:



Технологічна послідовність конвертації чорної міді, наступна:

- у конвертер заливають чорну мідь і завантажують, як правило, відсортовані й оброблені лом і відходи – корабельні гвинти, теплообмінники, стружку, дроти, мідний скрап, а також лом електродвигунів;
- для погашення дефіциту тепла й повнішого видалення цинку та інших домішок (Pb, Sb, As) конвертацію чорної міді проводять з добавкою коксу;
- після завантаження лому та коксу конвертер повертають у робоче положення, через фурми подають повітряне дуття з тиском

90...120 кПа, а через горловину – кварцовий флюс величиною 20...50 мм із вмістом близько 90 % SiO₂;

- продування ведуть до утворення шлаку, після викачування якого агрегат знов ставлять під дуття до отримання чорної міді;
- конвертер переводять у неробоче положення, припиняють дуття і з поверхні ванни викачують багатий за вмістом міді оборотний шлак, який повертають на конвертацію;
- шлак першого викачування розливають у чушки, чорнову мідь – у великогабаритні зливки.

Обслуговування конвертера. При звичайній переробці лому й відходів у конвертер завантажують:

- розплавлену чорну мідь шахтних печей;
- дрібний латунний лом і стружку;
- оборотний конвертерний шлак другого зливу;
- сплеси, дрібні козли та інші оборотні продукти конвертерного переділу;
- кварц;
- кокс.

Обслуговування конвертера включає такі операції:

- Огляд конвертера, заварку пошкоджених місць футерівки термітною сумішшю, правку горловини.
- Завантаження в конвертер коксу й кварцу.
- Заливку оборотного конвертерного шлаку другого зливу.
- Заливку першого ковша чорної міді шахтних печей (50 %).
- Перше продування.
- Заливку другого ковша чорної міді шахтних печей (50 %).
- Завантаження холодних латунних присадок і металевих оборотів конвертерного переділу (друга порція 40 %).
- Друге продування до повного відробітку шлаку й вигорання коксу.
- Перший злив шлаку.
- Продування до отримання якісної проби.
- Другий злив шлаку (оборотного).
- Відбір проби для визначення якості продування та повноти відділення шлаку від металу.

- Розливання конвертерного металу.

Загальна тривалість однієї плавки – 2,5...3год. Тривалість перебування конвертера під дуттям – 1,0...1,5години.

При обслуговуванні конвертера необхідно дотримуватись таких умов.

1. Кварц повинен завантажуватися роздроблений з величиною шматка не більш 100 мм (замість кварцу допускається завантаження бою динасової цеглини).

2. Зливати шлак з конвертера потрібно після виключення дуття та 5...6 хвилинного відстоювання розплаву. Зливати шлак слід обережно невеликим струменем, щоб уникнути виливання разом з шлаком металу. При спостереженні за зливом шлаку через сині окуляри можна визначити, коли почне зливатися метал; поверхня металу значно світліша за поверхню шлаку. Шлак необхідно видаляти з конвертера повністю. Злив другого шлаку проводиться з тими ж застереженнями.

3. Перед заливкою чорної міді в конвертер з поверхні розплаву в ковші необхідно видалити шлак.

4. Холодні присадки допускається завантажувати в конвертер тільки в сухому стані.

5. Перше продування ведеться до оплавлення й осідання всієї завантаженої стружки.

6. Друге продування ведеться без добавки кварцу, до припинення виділення газів і до повного насичення металу закисом міді. Кінець продування визначається пробою, яка береться через фурму ломиком. Така проба повинна бути крихкою і в зламі мати рівну дрібнозернисту структуру бордового відтінку.

7. Перед розливанням конвертерної міді необхідно дати їй відстоятися в ковші й потім злити шар шлаку.

8. Після повернення конвертера з робочого в неробоче положення дуття слід на якийсь час відключати.

9. У процесі роботи необхідно проводити ретельне спостереження за фурмами та своєчасно їх прочищати. Прочищення фурм може здійснюватися механічно.

10. Щоб уникнути заливки фурм, вимикати дуття можна лише після того, як конвертер повернений у положення, що виключає знаходження у фурмах розплавленого металу.

Заливка фурм металом і заморожування конвертера є серйозною аварією, що повністю виводить його з ладу.

Конвертер повинен мати спеціальний, автоматично діючий пристрій, що приводиться в дію електроенергією від аварійного джерела, забезпечує негайний поворот конвертера в безпечне положення в разі припинення подачі дуття або падіння його тиску, а також при аварійному відключенні електроенергії.

Несправності в роботі конвертера. До найбільш частих неполадок у роботі конвертера належать:

- утворення настилів на стінах конвертера, що призводить до зниження його об'єму;
- засмічення або заростання однієї або декілька фурм;
- заливка металом всі фурми; місцеве прогорання футерівки й заростання горловини.

Причинами утворення настилів є, перш за все, холодний хід конвертера, що приводить до виділення та осадження тугоплавких складових ванни на стінках, і погане ошлакування оксидів, що утворюються.

Аналіз складу настилів на стінках конвертера показує, що вони нерідко складаються з сильно окислених залізистих продуктів, що містять ферити міді, цинку та інших кольорових металів.

Як приклад приводиться аналіз одного з конвертерних настилів, який містить, %: 11,37 – Fe; 2 – Cu; 12,46 – Zn; 12,44 – Sn; 6,94 – Ni; 1,87 – Pb; 1,64 – SiO₂ і 3,78 – Al₂O₃.

Тому, першим заходом у боротьбі з утворенням настилів є забезпечення наявності в конвертер достатньої кількості флюсуючих матеріалів (кварцу).

Завантажуваний кварц не повинен бути дуже дрібним, оскільки дрібний кварц (наприклад, пісок) видуватиметься з конвертера. Проте завантаження дуже великих шматків також недопустиме, оскільки унаслідок недостатньої поверхні буде мала їх реакційна здатність, тому процес шлакоутворення може затягнутися. У за-

водській практиці рекомендують застосовувати кусковий кварц величиною 20...70 мм, але не більш 100 мм.

Проте для полегшення та прискорення процесів шлакоутворення слід застосовувати більш подрібнений матеріал.

Другим заходом є підвищення температури процесу, для чого слід:

- Добитися максимального надходження в конвертер повітря в одиницю часу, забезпечити роботу всіх фурм, усунути всі можливі витоки повітря у повітроводах і в місцях підведення повітря до конвертера, а також в повітряній коробці та трубах, що підводять повітря до фурм.

- Ліквідувати всі простої як в роботі самого конвертера, добиваючись збільшення відносної тривалості перебування конвертера під дугтям по відношенню до загальної тривалості плавки, так і в подачі розплавлених продуктів (чорної міді, оборотного шлаку) з тим, щоб максимально скоротити час їх перебування в ковші. Скоротити час на заправку горловини та огляд конвертера, довести до мінімуму простої конвертера між двома плавками.

- Вжити заходи що до підвищення температури чорної міді, що заливається в конвертер, шляхом форсування ходу шахтної печі.

- Тимчасово припинити завантаження в конвертер холодних присадок, що не виділяють тепла при своєму окисленні (оборотних сплесів конвертерної міді, дрібних козлів і т. п.).

- Не допускати зайвого передуву конвертерної міді, маючи на увазі, що кількість тепла, яка виділяється в процесі продування, весь час скорочується у міру вигорання в першу чергу таких домішок, як залізо й цинк.

- Збільшити завантаження в конвертер коксу.

Кожен з перерахованих заходів з ліквідації настилів, що утворилися, може служити й для запобігання утворенню настилів і підвищення температури процесу.

Якщо ці заходи не сприяють досягненню мети, то необхідно перевірити розрахунком, чи достатньо надходить до конвертера повітря за одиницю часу. У випадку, якщо виявиться, що надходження повітря недостатньо, то необхідно перевірити перетин повітроводів і продуктивність повітродувки або збільшити діаметр або кі-

лькість фурм, а якщо це необхідно, то підвищити тиск і кількість повітря, що подається, шляхом заміни компресора або турбоповітродувки на потужніші.

Найбільш ефективним засобом до підвищення температури процесу конвертації та продуктивності конвертера може виявитися застосування збагаченого киснем дуття та підігрів повітря, яке подається у фурми. Але такий захід слід застосовувати обережно, не допускаючи підвищення температури процесу до рівня, вищій за яку виникає небезпека швидкого руйнування або навіть оплавлення футерівки конвертера.

У разі місцевого прогорання футерівки необхідно в проміжок часу між двома плавками заварити зруйновані місця термітною сумішшю. Склад суміші для заварювання футерівки залежить від температури стінок конвертера. Для температури 1100 °С суміш містить 58 % хромомагнетитового пороша та 42 % термітній суміші, а для 1200...1300 °С – з 65 % хромомагнетитового порошку й 35 % термітній суміші.

Заварка проводиться таким чином. Конвертер ретельно очищають від залишків міді та шлаку, а в фурми вставляють гаки (заломлені фурмовки), заклинивши їх зовні дерев'яними клинами. Гаки вставляються, щоб не допустити заливки металом фурм. Потім конвертер повертають фурмами вниз і через горловину на пошкоджені місця закидають половину необхідної кількості заварювальної суміші, а через 5...10 хвилин решту. Суміш повністю прогорає за 15хв, після чого конвертер повертають фурмами вгору і краном витягують з них гаки.

Горловина конвертера повинна прочищатися після кожної плавки й заправлятися.

Для запобігання засміченню й повній втраті окремих фурм необхідно безперервно стежити за їх чистотою та систематично їх прочищати.

У разі ж виходу з ладу (заливки й заморожування) однієї або декількох фурм слід вжити заходів до їх негайного прочищення й пробиття. Пробивка фурм може здійснюватися ломиком і кувалдою вручну. Проте доцільніше застосовувати пневматичний пробійник, який кріпиться на тій фурмі, яку слід пробити.

Застосування пневматичних пробійників, крім полегшення праці робітників, підвищує продуктивність конвертера на 15...20 % порівнянно з його продуктивністю при використанні ручного прочищення фурм.

Витрата стислого повітря на один пневматичний пробійник до 1,5 м³/хв.

Найбільш серйозною аварією при роботі конвертера є заливка всіх його фурм металом і їх заморожування. Це може відбутися унаслідок недбалості обслуговуючого персоналу: заливки металу в конвертер і повернення його в робоче положення без включення дуття або виключення дуття без повороту конвертера. Але частіше це відбувається при раптовому припиненні дуття через якусь аварію. У цьому випадку, щоб конвертер повністю не вийшов з ладу, необхідно підняти фурми над рівнем дзеркала розплавленої ванни, а для цього слід негайно повернути конвертер.

У тому випадку, якщо пристрої, що подають стисле повітря, живляться електроенергією від того ж джерела, що й механізм для повороту конвертера, припинення подачі електроенергії, як правило, приводить до заморожування фурм.

Тому, якщо не можна забезпечити живлення цих механізмів електроенергією різних, не залежних один від одного джерел, слід, як вказувалося вище, мати спеціальний резервний повертаючий пристрій, що живиться електроенергією від незалежного джерела або від стислого повітря. У разі аварійного виключення дуття конвертер повинен автоматично повертатися в безпечне для фурм положення.

У разі ж, якщо заморожуванню всіх фурм запобігти не вдасться, необхідно вжити всіх заходів до того, щоб забезпечити розлив з конвертера розплавленого металу, що міститься в ньому, після чого приступити до пробивки фурм.

У тому випадку, коли метал у фурмах встигне повністю затвердіти, пробивка фурм стає практично неможливою. У цьому випадку необхідно швидко видалити з конвертера трубки фурм із застиглим металом і замінити їх новими.

У деяких випадках передбачають підвищену присадку в конвертер холодної латунної стружки, при цьому витрата чорної міді може бути знижена 100...200 кг.

Основні техніко-економічні показники конвертації чорної міді

Технологічні показники при конвертації чорної міді наведені нижче:

| | |
|--|-------------------|
| Витрата чорної міді на 1 т конвертерної міді, кг | 1100...1160 |
| Загальна тривалість дуття, годин | 2,5...3 |
| 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 | 215 (200...280) |
| Витрата оборотних продуктів, кг | 140(10...150) |
| Витрата кварцового флюсу, кг | 40...60 (35...55) |
| Тиск повітря для дуття, атм. | 0,8...1,3 |

Примітка. У дужках по дані можливі межі витрати матеріалів. При підвищеній витраті холодної латунної стружки витрачається чорної міді менше на 100...200 кг.

При конвертації чорної міді отримують шлаки з низьким змістом двооксиду кремнію. Це пов'язано з наявністю в чорній міді нікелю та сурми, повнота видалення яких з міді знижується з підвищення вмісту двооксиду кремнію в шлаку. Хімічний склад продуктів конвертації чорної міді, зокрема пилу рукавних фільтрів наведений в табл. 4.35.

При продуванні чорної міді в конвертері найглибше з неї віддаляються залізо та цинк, концентрація яких у чорновій міді складає 0,01...0,03 %.

Таблиця 4.35 – Розподіл металів за продуктами конвертації – чорної міді, %

| Продукти | Cu | Zn | Sn | Pb | Ni | Sb | Fe |
|-----------------------|------|------|------|----|----|----|-----|
| Чорнова мідь | 93,1 | – | 1,5 | 11 | 27 | 23 | – |
| Шлак | 2,25 | 34,2 | 34,5 | 41 | 40 | 15 | 100 |
| Оборотний шлак | 4,3 | 10,3 | 20,0 | 18 | 33 | 23 | – |
| Пил | 1,1 | 53,0 | 42,0 | 27 | – | 35 | – |
| Втрати й незв'язність | 0,25 | 2,5 | 2,0 | 3 | – | 4 | – |

Залізо практично повністю переходить у шлак, цинк у значно кількості у вигляді оксиду, більше половини його в металевій формі переганяється та концентрується в пилові у вигляді оксиду.

Велика частина свинцю при конвертації чорної міді окислюється та переходить у шлак, біля третини – в пил у зв'язку з летючістю PbO, помітна його кількість залишається в чорновій міді. Домішки, що найбільш важко видаляються – нікель і сурма. Високий вміст цих металів у чорновій міді (0,3...0,5 і 0,2...0,4 %, відповідно) обумовлений утворенням сполук $\text{Cu}_2\text{O}\cdot\text{Sb}_2\text{O}_5$ і $6\text{Cu}_2\cdot 8\text{Ni}\cdot 2\text{Sb}_2\text{O}_5$, що добре розчиняються в ній. Основна кількість нікелю переходить у шлак, а сурма між шлаком і пилом розподіляється порівну. Перехід сурми в пил пов'язаний з сублимацією Sb_2O_3 .

Олово в основному розподіляється між шлаком і пилом, перехід в який пов'язаний з досить високою летючістю SnO. Перехід значної кількості олова в пил при конвертації знижує його вилучення в чорну, а потім і в чорнову бронзу. Підвищення витягання олова в ці продукти досягається спеціальною технологією конвертації чорної міді, що забезпечує перехід значної кількості олова в шлаки, що надходять у шахтну плавку (табл. 4.36; 4.37; 4.38).

Таблиця 4.36 – Вихід продуктів плавки при конвертації чорної вторинної міді

| Продукт плавки | Чорна мідь виплавлена за старою схемою | | Чорна мідь виплавлена за вдосконаленою схемою | |
|-----------------------------|--|-----------------|---|-----------------|
| | % до маси чорної міді | % до маси шихти | % до маси чорної міді | % до маси шихти |
| Конвертерна мідь | 86...92 | 66...72,0 | до 99,0 | 68,6...73,0 |
| Шлак I зливу | 23...31 | 12...18 | >>42 | до 28,5 |
| Шлак II зливу (оборотний) | 8...13 | 6...10 | 8...11 | 5,5...8,0 |
| Сплески та інші обороти | 2,0...3,5 | 1,5...2,7 | 2,5...3,7 | 1,8...2,6 |
| Пил у газах, що виділяються | 9,3...12,5 | 7,0...9,7 | 10,0...11,2 | 7,0...8,2 |

Таблиця 4.37 – Склад продуктів конвертерної плавки

| Продукт плавки | Зміст, % | | | | | | | | | |
|--|-------------|-------------|------------|--------------|-------------|-------------|------------------|------------------------------------|--------------------------------|-----------|
| | Cu | Sn | Pb | Zn | Ni | Sb | SiO ₂ | FeO+Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | CaO |
| При переробці чорної міді, виплавленої з шихти, що містить шлаки конвертерів і рафінувальних печей | | | | | | | | | | |
| Конвертерна (чорнова) мідь | 96,0...98,0 | 0,01...0,2 | 0,2...1,2 | 0,006...0,03 | 0,35...0,7 | 0,05...0,03 | – | – | – | – |
| Шлак I зливу | 10...25 | 5...10,2 | 4...10,2 | 7,5...21 | 0,5...2,7 | 0,2...1,7 | 7...21 | 14...29 | 1,8...9,0 | 0,4...1,8 |
| Шлак II зливу | 28...45 | 4...11 | 5...12 | 4...10 | 1,2...4,3 | 0,6...2,4 | 6...11 | 8...16 | 0,8...4,0 | 0,3...1,5 |
| Пил з газів, що виділяються | 0,2...0,6 | 6...15 | 10...17 | 44...65 | – | – | – | 0,15...1,0 | – | – |
| При переробці чорної міді, виплавленої з шихти, що не містить шлаків конвертерів і рафінувальних печей | | | | | | | | | | |
| Конвертерна (чорнова) мідь | 97,5...98,2 | 0,01...0,12 | 0,2...0,7 | Сліди | 0,25...0,38 | – | – | – | – | – |
| Шлак I зливу | 12...22 | 2,5...4,4 | 3,8...6,8 | 12...16 | 1,1...1,6 | – | 10...15 | 25...30 | 8...10 | 1,8...2,2 |
| Пил з газів, що виділяються | 0,56...1,04 | 2,5...6,0 | 8,8...12,0 | 59,0...68,0 | – | – | – | – | – | – |

Примітки: 1. У конвертерному пилі, крім того, міститься миш'яку 0,02...0,04%, помітні кількості сурми і неметалічні домішки.

2. У конвертерній міді в окремих випадках міститься миш'яку до 0,02...0,04%. Вміст у ній кисню складає 0,9...1,5%.

Таблиця 4.38 – Витрата матеріалів на 1т виплавленої конвертерної міді (без урахування чорної міді)

| Матеріал | Чорна мідь виплавлена | |
|------------------------------|-----------------------|-------------------------|
| | За старою схемою | За вдосконаленою схемою |
| Повітря, нм ³ | 950 | <i>Не враховується</i> |
| Холодні латунні присадки, кг | 215 (200...280) | 435...550 |
| Кварц, кг | 53 (35...55) | 50 |
| Кокс, кг | 4,5...5,0 | 5 |
| Обороти, кг | 135(100...150) | 140 |

Примітка. У дужках дані можливі межі витрати матеріалів.

Для отримання багатих на олово шлаків (до 6,5 %) в конвертер, разом з мідним ломом, завантажують вторинні матеріали з підвищеним вмістом олова, коксу й заливають чорну мідь. Перше продування ведуть без флюсу, при горінні коксу в конвертері розвивається висока температура, відбувається плавлення твердих матеріалів і відгін основної маси летючих металів – домішок або їх оксидів: цинку, свинцю та сурми. Після закінчення продування в конвертер завантажують флюс (кварцовий пісок) і при повторному короткочасному продуванні отримують чорнову мідь і шлак, у який переходить 65...70 % олова.

Чорна бронза, що отримується при шахтній плавці олововамісних шлаків спільно з ломом і відходами, містить значну кількість заліза (2...6 %) і сірки (до 3 %). Залізо видаляють з бронзи шляхом її продування в конвертері (протягом 5...8 хвилин); при цьому окислюється і частина сірки; подальшу десульфуріацію розплаву проводять за допомогою кальцинованої соди. Отримувана чорнова бронза має склад, %: 79...82 (Cu+Zn); 2...4 Sn; 7...8 Pb; 4,5...6 Ni; 0,8...1,2 Sb; 0,7...1,2 Fe; 0,5...1,55 S.

Здійснюване в первинній металургії вдосконалення конвертації повною мірою стосується і до конвертації чорної міді та бронзи – герметизація й кесонування парасольок, механізація прочищення фурм, експрес-аналіз розплавів. Доцільне також застосування природного газу замість коксу при продуванні чорної міді та бронзи.

4.7 Вогняне рафінування конвертерної міді

Основні поняття. Процес рафінування вторинної міді здійснюється, як правило, в два етапи: спочатку проводять вогняне рафінування, за допомогою якого вміст міді в металі підвищують до 99,2...99,4 %, а потім отриману мідь відливають в аноди і вже електролізом доводять до марки М0 і лише в дуже невеликій кількості – до марки М1. Тому вогняне рафінування є операцією попередньою, такою, що має на меті видалити основну частину домішок, які залишилися в конвертерній міді, а при розливанні надати їй форму анодів.

Вогняне рафінування вторинної конвертерної міді здійснюється в таких же вогняних відбивних печах, як і рафінування конвертерної міді, виплавленої з руд. Сам процес мало чим відрізняється від вогняного рафінування первинної конвертерної міді. Рафінування міді є окислювальним процесом, здійснюваний за допомогою продування повітрям розплавленої мідної ванни з подальшим її відновленням шляхом «подразнення». Подразнення проводиться свіжозрубаною деревиною; внаслідок чого утворюється шлак, у який переходить велика частина домішок. Проте процес вогняного рафінування вторинної конвертерної міді має ряд істотних особливостей, що пояснюється відмінністю складу первинної та вторинної конвертерної міді.

Вторинна конвертерна мідь, як правило, забруднена домішками. Кількість домішок у нижчій марці первинної конвертерної міді досягає максимального 2,5 %. У вторинній конвертерній міді – 4,0 %, крім того, така мідь містить менше благородних металів, сірки, селену, телуру, миш'яку та вісмуту. Проте у вторинній конвертерній міді буває більша кількість свинцю й цинку та домішок, що важко видаляються вогняним рафінуванням, таких як нікель, сурма й олово. Присутність значної кількості домішок зумовила ряд особливостей вогняного рафінування вторинної чорної міді. Основна особливість полягає в утворенні значно більшої кількості рафінувального шлаку, тому стіни й під анодних печей повинні мати хромомagneзитову кладку. Для ошлакування домішок, особливо свинцю, необхідно вводити кварцовий флюс, тому в печах вогняного рафі-

нування вторинної міді, як правило, роблять укуси з кварцового піску, поновлювані після кожної плавки, та крім того, іноді завантажують кварц на подину печі.

Свинець належить до домішок, що важко видаляються, особливо при основному поді, оскільки при підвищених температурах ферит свинцю розкладається, утворюючи оксид PbO , що має більшу щільність (9520 кг/м^3), ніж рідка мідь (7930 кг/м^3). Силікат свинцю $PbSiO_3$ має меншу щільність, ніж мідь, добре розчиняється в шлаку, але його утворення у присутності заліза складне. Тому слід прагнути знижувати вміст свинцю в чорновій міді при конвертації, використовуючи спеціальні технологічні прийоми. Крім того, вміст свинцю та олова в чорній міді може бути знижений при виведенні конвертерних і рафінувальних шлаків з шихти шахтної плавки на спеціальну металургійну переробку з отриманням чорної бронзи в шахтних або електричних печах. Вміст свинцю в анодній міді доходить до 0,21 %, але рідко піднімається вище. У процесі електролізу свинець особливих труднощів не створює, окрім забруднення шламу нерозчинним $PbSO_4$.

При вогняному рафінуванні вторинної чорної міді з підвищеним вмістом миш'яку й сурми іноді удаються до описаного вище чергування окислення та відновлення металу або до використання лужних добавок. Заводи, що переробляють тільки вторинну чорнову мідь, або мідь разом з первинним металом, отримують аноди із вмістом сурми в межах 0,0047...0,31 %. Вміст миш'яку в міді на цих заводах коливається в діапазоні 0,0026...0,22 %. Вторинна чорнова мідь часто забруднена нікелем, що змушує застосовувати присадку залізного флюсу для руйнування «слюдки», особливо якщо пропускна спроможність відділення регенерації електроліту не дозволяє очищати розчин електролітного цеху від великої кількості нікелю. У вторинній сировині зазвичай міститься олово. При вогняному рафінуванні олово окислюється в основному до SnO_2 . Дослідженнями, проведеними з олововмісною міддю, було встановлено, що лише 1...5 % олова, що залишається в металі після окислення, знаходиться в металевій формі. Основна частина олова в міді присутня у вигляді SnO_2 , що є довгими голчатими й зірчастими кристалами. Ці кристали важко виділяються з металевого розплаву, що

обумовлює повільне зменшення вмісту олова в міді при її окисленні. Крім того, SnO_2 не утворює силікатів, що ускладнює видалення цієї домішки при рафінуванні. Видаленню олова сприяє добавка основних флюсів, утворюючих станати, легко розчинні в шлаку. Звичайне олово викликає менше ускладнень при рафінуванні, ніж сурма та свинець, і його вміст у анодній міді рідко перевищує 0,05 %. Нарешті, вторинна конвертерна мідь зазвичай сильніше передугта, ніж первинна, тобто в ній міститься більше кисню, пов'язаного з міддю у формі двооксидів. Вміст у міді кисню доводять до 0,8 %, що відповідає приблизно 8 % Cu_2O , розчиненою в міді.

Процеси, що протікають при вогняному рафінуванні міді.

Окислювальне (вогняне) рафінування міді засноване на тому, що більшість домішок, що містяться в ній, мають більшу спорідненість до кисню, ніж сама мідь, і більшість оксидів, що утворюються при окисленні домішок, у міді нерозчинні, внаслідок цього виділяються з міді з видаленням у вигляді шлаку. Проте вогняним рафінуванням не можна видалити такі домішки, як благородні метали та вісмут, оскільки вони мають з киснем меншу спорідненість, ніж мідь, і тому не окислюватимуться, знаходячись у розплаві міді.

Домішки, що мають більшу спорідненість з киснем, ніж мідь, але оксиди яких розчиняються в розплавленій міді безпосередньо або після утворення яких-ось складніших розчинних у міді сполук можуть бути видалені вогняним рафінуванням, але віддаляються складно і не повністю. Найчастіше для цього потрібне здійснення заходів, які сприяють руйнуванню сполук, що роблять той або інший оксид розчинним у міді. До таких домішок що важко видаляються у першу чергу належать нікель, сурма й меншою мірою 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 продувці повітрям мідного розплаву метали, що містяться в ньому, окислюються відповідно до їх спорідненості до кисню в послідовності: Zn, Sn, Fe, Ni, Sb, Pb, As, Cu, Ag, Au. Така черговість окислення дотримується за умови рівної концентрації (активності) цих металів у 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:



Ця рівновага настає при рівному тиску дисоціації оксидів міді й домішок, тобто $(P_{\text{O}_2})_{\text{Cu}_2\text{O}} = (P_{\text{O}_2})_{\text{Me}'\text{O}}$.

Залежність тиску дисоціації цих оксидів від їх концентрації (активності) в розплавах описується таким виразом ;

$$(P_{\text{O}_2})_{\text{Cu}_2} = \frac{[\text{Cu}_2\text{O}]^2}{K_2[\text{Cu}]^4}; \quad (4.24)$$

$$(P_{\text{O}_2})_{\text{Cu}_2} = \frac{[\text{Cu}_2\text{O}]^2}{K_1[\text{Cu}]^4}. \quad (4.25)$$

При

$$\frac{[\text{Cu}_2\text{O}]^2}{K_1[\text{Cu}]^4} = \frac{(\text{Me}'\text{O})^2}{K_2[\text{Me}']^2}. \quad (4.26)$$

У цьому випадку константа рівноваги реакції

$$K_c = \sqrt{\frac{K_1}{K_2}} = \frac{(\text{Me}'\text{O})[\text{Cu}]^2}{[\text{Me}'][\text{Cu}_2\text{O}]}. \quad (4.27)$$

Звідси вміст домішки в металі

$$[\text{Me}'] = \frac{[\text{Cu}]^2 (\text{Me}'\text{O})}{K_c [\text{Cu}_2\text{O}]}. \quad (4.28)$$

Мінімальний вміст домішки в міді вогняного рафінування досягається насиченням міді її оксидом і при мінімальній концентрації оксиду в шлаку:

$$[\text{Me}']_{\min} = \frac{[\text{Cu}]^2 (\text{Me}'\text{O})_{\min}}{K_c [\text{Cu}_2\text{O}]_{\text{нас}}}. \quad (4.29)$$

Розрахунок оптимального вмісту заліза в міді при її вогняному рафінуванні за А.Н. Вольським і Е.М. Сергієвською наводиться далі.

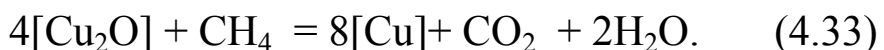
Константа рівноваги K_c реакції взаємодії заліза з оксидом міді при 1200 °С дорівнює 42,4. Концентрація оксиду міді в рідкій міді $[\text{Cu}_2\text{O}]_{\text{нас}}$ дорівнює 12,4 % або 7 моль/л при щільності останньої 8400 г/л, концентрація міді в розплаві – 116 г·атом/л. При концентрації $(\text{FeO})_{\min}$ у шлаку 10^{-4} моль/л, мінімальний вміст заліза в міді

$$[\text{Fe}]_{\min} = \frac{116^2 \cdot 10^{-4}}{42,4 \cdot 7} = 0,004, \text{ міль/л}, \quad (4.30)$$

або

$$[\text{Fe}]_{\min} = \frac{0,004 \cdot 56 \cdot 100}{8400} = 0,003 \% \text{ (по масі)}. \quad (4.31)$$

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. Відновлення розчиненого в мідному розплаві оксиду міді проводять деревиною, природним газом і продуктами його конверсії. Зокрема, відновлення оксиду міді твердим вуглецем і метаном протікає у реакціях:



Термодинамічні розрахунки показують можливість повного відновлення оксиду міді; на практиці вміст кисню в міді вогняного рафінування складає 0,05...0,1 %.

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 та співвідношенні концентрації домішок опиниться більше.

Досвід показує, що при рафінуванні міді починають одночасно окислюватися всі домішки, що мають більшу спорідненість до кисню, ніж сама мідь. Видалення ж їх відбувається з різною швидкістю, і до тих пір, поки не видалені домішки, що мають особливо значну спорідненість до кисню, решта домішок віддаляється вельми повільно.

Послідовність і повнота видалення домішок при рафінуванні міді, виплавленої з руд, у печі при кислому черені вперше були вивчені В.А. Ванюковим і В.Я. Зайцевим. Результати їх дослідження представлені на рис. 4.28.

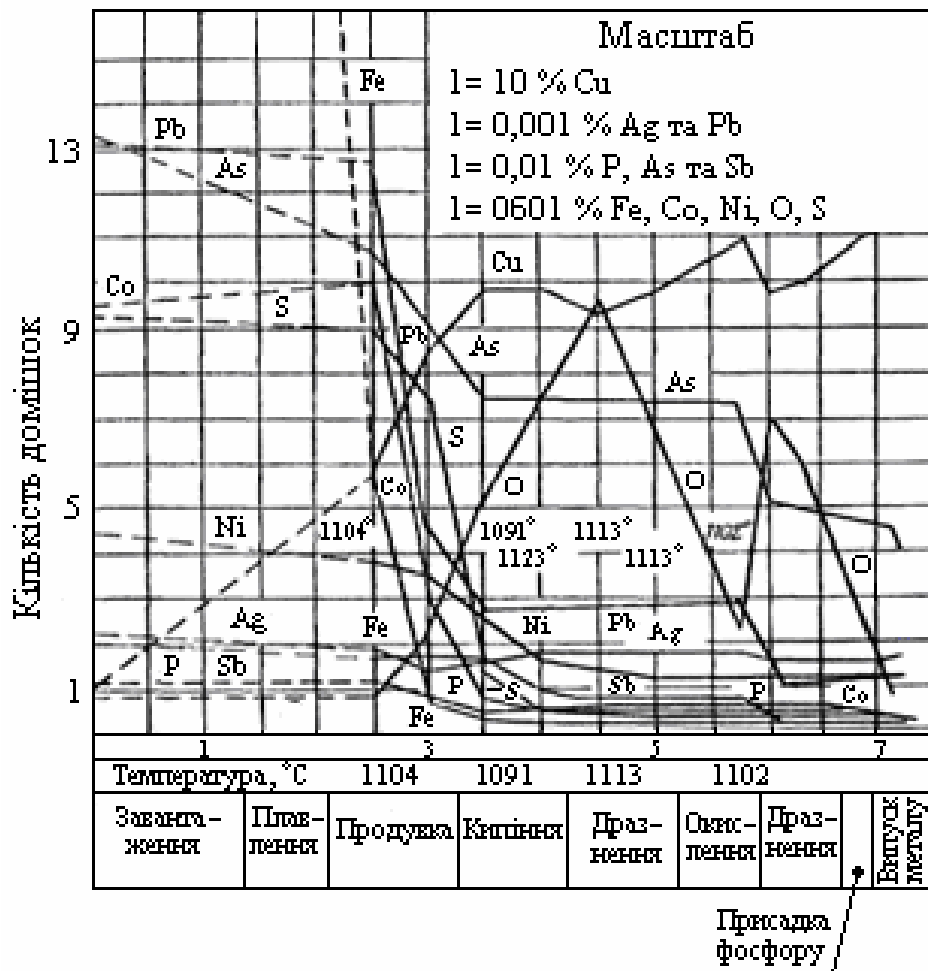
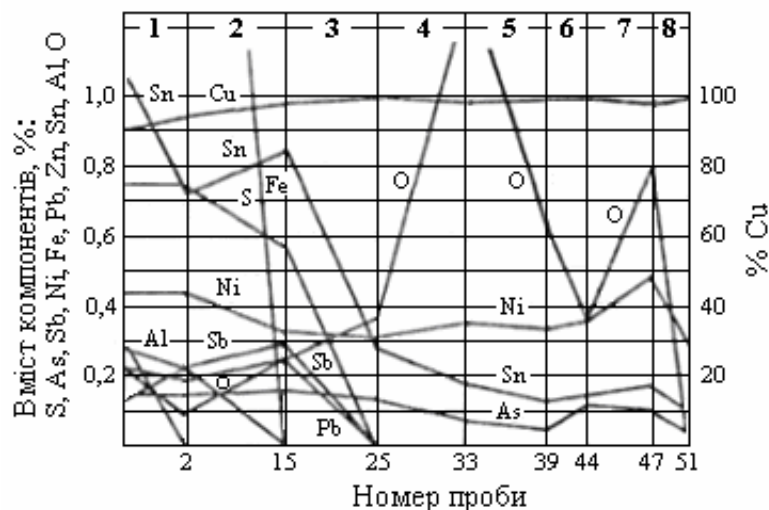


Рисунок 4.28 – Динаміка окислення домішок при вогняному рафінуванні міді на кислому поді

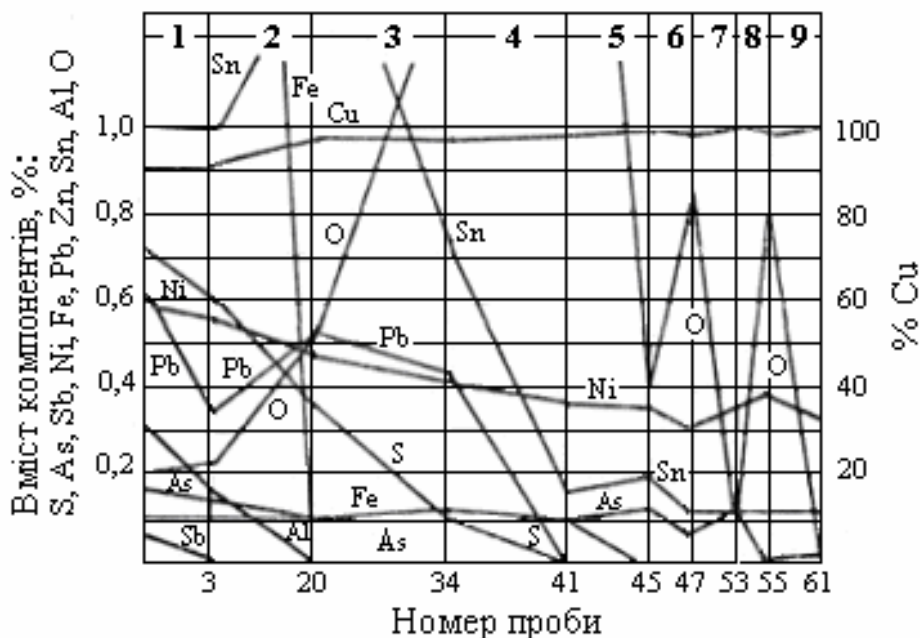
Результати пізніших досліджень, що узгоджуються в основному з висновками В.А. Ванюкова, подані для печі з основним черенем на рис. 4.29, а для печі з кислим черенем - на мал. 4.30.



1 - розплавлення; 2,4,6 - окислення дуттям; 3 - кипіння; 5 - перше дразнення; 7 - друге дразнення; 8 - повторне рафінування

Рисунок 4.29 – Динаміка окислення домішок при вогняному рафінуванні міді на основному поді

При рафінуванні вторинної чорнової міді в розплавленій ванні практично не міститься сірки й дуже мало заліза, тому подані на рисунках 4.28 і 4.30 графіки характерні для рафінування вторинної міді, починаючи з точки, яка відповідає моменту видалення основної маси заліза й сірки.



1 - розплавлення; 2,4,8 - окислення дуттям; 3 - кипіння; 5 - перше дразнення; 6 - попереднє дразнення; 9 - дразнення на ковку

Рисунок 4.30 – Динаміка окислення домішок при вогняному рафінуванні міді на кислому поді

З графіків на рис. 4.29 і 4.30 видно, що інтенсивне видалення більшості домішок починається лише після видалення заліза й сірки за наявності ж у металі цинку, як показує дослід, також і цинку.

Але ще раніше ніж ці домішки відділяються алюміній і кремній, які можуть бути внесені при завантаженні лому алюмінієвої бронзи, кременистої латуні та інших аналогічних мідних сплавів.

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 й добре взаємно шлакуються, внаслідок чого швидко й повно відділяються з міді. Залізо при цьому закисом міді окислюється лише до FeO , але, спливаючи на поверхню ванни, частково окислюється киснем повітря до Fe_2O_3 . Відповідно частина заліза переходить у шлак у вигляді силікатів, а деяка частина утворює з іншими оксидами ферити. При рафінуванні ж в печі з основним подом велика частина заліза утворює ферити.

Цинк при значному його вмісті видаляється ще в період розплавлення міді, випаровуючись у металевій формі. Залишок його легко, повно й швидко окислюється і шлакується, утворюючи ферити ($\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), частково силікати, або просто розчиняється в шлаках.

Свинець легко окислюється після видалення з міді заліза й цинку, але, будучи важче розплавленій міді, 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 й особливо при рафінуванні на основному поді в піч необхідно додавати кварцовий флюс. Частково PbO видаляється шляхом випаровування.

Кобальт легко окислюється і, утворюючи силікати й ферити, добре видаляється з міді. Його інтенсивне окислення починається після видалення заліза та цинку, але раніше, ніж свинцю.

Нікель віддаляється після цинку, заліза й кобальту; проте його видалення стає менш інтенсивним після видалення 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, що рафінується, видалення нікелю протікає особливо важко унаслідок утворення мідно-нікелевої слюдки складу $6\text{Cu}_2\text{O}\cdot\text{NiO}\cdot 2\text{Sb}_2\text{O}_5$ (або $6\text{Cu}_2\text{O}\cdot 8\text{NiO}\cdot 2\text{As}_2\text{O}_5$), добре розчинною в розплавленій міді та важко відновлюваною. Руйнування слюдки відбувається дещо краще в печі з основним подом, а особливо при вдуванні в мідь соди, яка руйнує слюдку унаслідок утворення з'єднань між оксидами сурми та миш'яку й оксидом натрію типу $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{As}_2\text{O}_5$ і $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Sb}_2\text{O}_5$, які нерозчинні в міді та швидко з неї видаляються. Оксид нікелю, стаючи вільним, слабо розчиняється в міді й тому значно легше видаляється з міді, особливо за наявності заліза. Досліди В.А. Ванюкова показали, що особливо важко зруйнувати мідно-нікелево-миш'яковисту слюдку, унаслідок чого за наявності в міді миш'яку нікель видаляється з найбільшою роботою. Ним же експериментально доведено, що рівновага між Cu_2O і NiO в розплавленій міді, що не містить сурми та миш'яку, настає при температурі біля $1200\text{ }^\circ\text{C}$ в печі з кислим подом і при вмісті в міді $0,38\text{ }\%$ Ni , а в печі з основним подом – при $0,34\text{ }\%$ Ni . Процес видалення нікелю в печі з кислим подом представлений на рис. 4.31. Термодинамічні розрахунки підтверджують отримані дані.

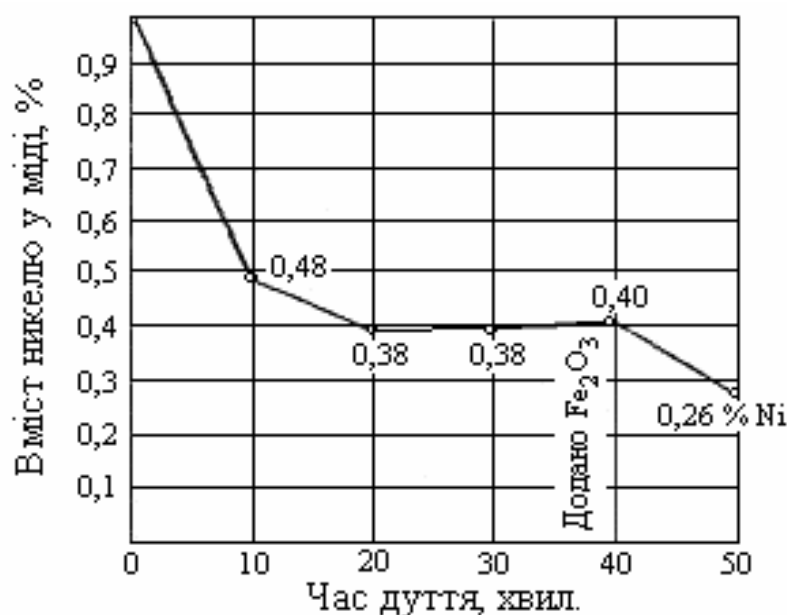


Рисунок 4.31 – Динаміка видалення нікелю з міді при вогняному рафінуванні в печі з кислим подом

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 й у цьому випадку важко вдається знизити його зміст до 0,23 %. У виробничій практиці цих результатів зазвичай не досягають.

Слід мати на увазі також, що робота з присадкою оксидів заліза шкідливо відбивається на стійкості футерівки рафінувальних печей.

Вісмут має меншу спорідненість з киснем, ніж мідь, і тому при невеликих концентраціях він не окислюється закисом міді. Його вміст у міді при рафінуванні знижується дуже незначною і то лише за мірою випаровування.

Золото, срібло і платина при вогняному рафінуванні не окислюються й практично не випаровуються, унаслідок чого цілком залишаються в міді.

Селен і телур хоча й 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 як закис, так і оксид. Оксид олова силікатів не утворює і, частково розчиняючись у розплавленій міді, видаляється. Дещо легше віддаляється закис олова, який, до того ж, частково випаровується. Для кращого видалення олова корисно додавати в піч сильні основи або хоча б соду, за наявності яких оксиди олова утворюють станати, які входять до складу шлаку, що утворюється.

Сірка у вторинній конвертерній міді практично не присутня й лише у дуже невеликих кількостях може перебувати у вигляді розчиненого в міді сірчистого газу.

При подразненні сірчистий газ, якщо він містився в міді, що рафінувалася, видаляється остаточно.

Щоб уникнути забруднення міді сіркою можна застосовувати, як відновне покриття на останній стадії рафінування та при розливі, тільки деревне вугілля, але зовсім не кокс.

Сурма та миш'як відносяться також до домішок, що важко видаляються, оскільки їх оксиди утворюють із закисом міді міцні сполуки $As_2O_5 \cdot Cu_2O$ і $Sb_2O_5 \cdot Cu_2O$, які розчинні в міді.

У присутності нікелю утворюються, як указувалося, вельми стійкі сполуки – слюдки.

Крім того, термодинамічні розрахунки показують, що рівновага між Cu_2O і оксидами миш'яку при температурі рафінування настає при вмісті в міді 0,66 % миш'яку. Проте можливо отримувати мідь з нижчим вмістом миш'яку, чому сприяє летючість нижчого оксиду миш'яку (As_2O_3); те ж стосується й до сурми, нижчий оксид якої також летючий.

Таким чином, як миш'як, так і сурма видаляються легше у вигляді нижчих оксидів, які, до того ж, не утворюють сполук із закисом міді. Тому, після того, як ці домішки окислюватимуться до вищого оксиду, необхідно їх знов перетворити на нижчий оксид. Зазвичай це досягається відновленням міді (подразненням), при якому і сурма, і миш'як відновлюються повністю, а при повторному окисленні утворюють спочатку нижчі оксиди, які частково встигають видалитися, а частково знов окислюються до вищих оксидів.

Повторюючи кілька разів по черзі окислення й дразнення, вдається знизити вміст миш'яку значно нижче за вказану вище 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 видаляється також і сурма. Пояснюється це утворенням сполук типу $(Na_2O)_3Sb_2O_5$ і $(Na_2O)_3As_2O_5$, які добре шлакуються.

Вторинна конвертерна мідь зазвичай містить мало миш'яку, проте вміст сурми в ній великий. Одноразовим окисленням з подальшим подразненням без продування металу содою вміст сурми в міді може бути знижений лише до 0,08...0,10 %.

Шихта рафінувальних печей заводів, що виплавляють вторинну мідь, дуже різноманітна.

Основний її компонент – вторинна конвертерна мідь, що завантажуються як в твердому, так і в розплавленому вигляді. Іноді спільно з вторинною чорною міддю рафінуванню піддавалася також і конвертерна мідь, виплавлена з руд і концентратів (табл.4.39).

Таблиця 4.39 – Компоненти шихти рафінувальних печей при виробництві вторинної міді

| Матеріал | Відносна кількість | | | | | |
|--|--------------------|-------|---------------|---------------|-------|---------------|
| | | | | | | |
| Мідь конвертерна: тверда розплавлена | 40 | – | 42...51 | 35 | – | 38...57 |
| | 50 | 83 | 38...31 | 40 | 96 | 38...48 |
| Оборотні продукти рафінування: брак виливниць брак анодів інші обороти | – | – | – | 2 | – | 0...1 |
| | 2 | – | 9...11 | 6 | 1 | 1...6 |
| | – | – | – | 0,6 | – | 0...4 |
| | | | | | | |
| Відході цеху електролізу: обсоски шишки, обрізання | 8 | 17 | 11...20 | 13,4 | 2,5 | 9,11 |
| Разом металевою шихти | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| Флюси: кварцовий пісок залізна окалина сода їдкі луги хлорне вапно | – | 1,5 | 0,8...1,5 | 1 | 1 | 0,8...1,2 |
| | – | – | – | – | 2 | 1,2...2,5 |
| | – | – | – | 2...3 | – | – |
| | – | – | – | 0...1 | – | – |
| | – | – | – | 0,5...1 | – | – |
| ВСЬОГО | 100,0 | 101,5 | 100,8...101,5 | 102,5...100,6 | 103,0 | 102,0...103,7 |

До складу шихти рафінувальної печі можуть входити також незабруднені обороти конвертерного переділу (чисті сплески, ковшові козли, невеликі козли від горловини конвертера й тому подібне) та деякі види власних оборотів рафінувальних печей, наприклад

брак анодів, чисті сплески, невеликі козли розливного ковша або заливального жолоба. У тому випадку, коли вогняне й електролітичне рафінування міді здійснюються на одному заводі, значну частку в складі шихти займають відходи й обороти цеху електролітичного рафінування: анодний скрап («обсоски»), шишки, що відвалюються від катодів, обрізання маткових листів і тому подібне

Як рафінуючі флюси може додаватися кварцовий пісок, залізна окалина, а іноді сода, хлорне вапно й тому подібне. При затоці розплавленої конвертерної міді в піч неминуче потрапляє також деяка кількість конвертерного шлаку.

Шлаки рафінувальних печей мають різний склад у різні періоди рафінування, а також залежно від того, чи ведеться рафінування в печі з кислим або основним подом. У шлаках основних печей міститься до 50...65 % Cu , а в шлаках кислих печей 36...50 % Cu , проте шлаку в основних печах утворюється менше, унаслідок чого перехід міді в шлак (по балансу у відсотках від вмісту в шихті) приблизно однаковий і навіть декщо нижчий у печах з основним подом.

Шлаки з печей, що мають основний під, є сплавом феритів і оксидів, домішок і міді. Шлаки ж з печей, що мають кислий під (в усякому разі в перший період рафінування), складаються з силікатів оксидів цих же домішок і лише частково з феритів.

Згідно з дослідженнями В.А. Ванюкова й А.М. Орлова, в шлаках рафінувальних печей містяться:

- мідь – у вигляді металевих корольків, вільних оксидів і закису цих же оксидів, зв'язаних у ферити й силікати;
- нікель – головним чином у вигляді фериту й частково у вигляді вільного оксиду;
- свинець – у вигляді силікату, частково у вигляді вільного оксиду (PbO) і, нарешті, меншою мірою формі фериту;
- олово – головним чином у вигляді оксиду (SnO_2);
- залізо – у вигляді феритів нікелю, свинцю й міді та в невеликій кількості у формі магнетиту.

Основна частина міді міститься в шлаку у вигляді закису, і лише 15...20 % її загального вмісту у вигляді металевих корольків,

що заплуталися. Слід мати на увазі, що навіть при досить швидкому охолодженні рафінувальних шлаків частина закису міді й феритів закису міді переходить відповідно в оксид міді та ферит-оксид, які стійкіші при низьких температурах. Внаслідок цього частина міді відновлюється до металу у реакціях:



Внаслідок чого вміст металевої міді в охолодженому шлаку може бути більший, ніж у розплавленому.

Рафінувальні шлаки однієї й тієї ж плавки, навіть одного періоду тієї ж плавки, вельми неоднорідні, що ускладнює відбір достовірної проби та є нерідко причиною помилок при складанні балансу металів.

Як приклад неоднорідності шлаків рафінувальних печей у табл. 4.40 подань результати аналізів різних проб, відібраних від шлаків однієї й тієї ж плавки.

Таблиця 4.40 – Характеристика складу рафінувальних шлаків

| Плавка | Номер проби | Зміст, % | | | |
|--------|-------------|----------|------|------|------|
| | | Cu | Ni | Pb | Sb |
| I | 1 | 66,16 | 0,73 | 4,5 | 0,93 |
| | 2 | 61,14 | 0,95 | 3,62 | 0,87 |
| | 3 | 59,18 | 0,78 | 4,25 | 1,07 |
| | 4 | 62,46 | 0,77 | 4,26 | 1,02 |
| | 5 | 54,46 | 0,67 | 3,94 | 1,38 |
| II | 1 | 49,33 | 4,04 | 6,46 | 1,26 |
| | 2 | 45,36 | 4,37 | 7,95 | 1,11 |
| | 3 | 54,17 | 2,67 | 5,63 | 1,21 |
| III | 1 | 52,8 | 1,41 | 4,99 | 1,38 |
| | 2 | 57,26 | 1,03 | 4,83 | 1,21 |
| | 3 | 72,03 | 2,86 | 2,86 | 1,49 |

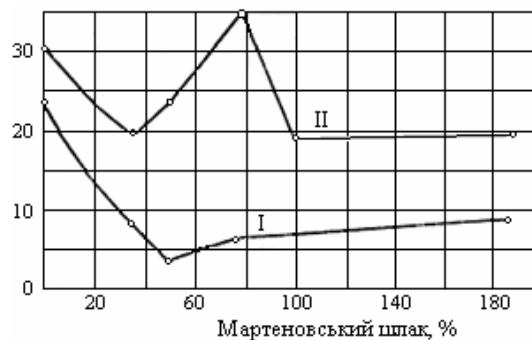
На перехід міді в шлак впливає також і склад самих шлаків. Так, при роботі в печі з основним подом було встановлено зниження переходу міді в шлак на 2...3 % (по балансу) при добавці в якості флюсу залізної окалини або гематитової руди. При цьому, чим бі-

льше в шлаку заліза, тим менше міститься в ньому міді (табл. 4.41). Підвищення вмісту в шлаку SiO_2 до 15...18 %, також сприятливо позначається на зниженні вмісту в шлаку міді. Це показує, що, хоча при вогняному рафінуванні міді зазвичай не надають серйозного значення складу шлаку за шлакоутворюючими компонентами, але це є помилкою.

Таблиця 4.41 – Вміст заліза й міді в шлаках рафінувальних печей

| Компонент | Вміст, % | | | | | | | | |
|-----------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Проба шлаку | | | | | | | | |
| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX |
| Залізо | 5,44 | 5,83 | 6,00 | 7,41 | 8,40 | 12,59 | 13,03 | 15,26 | 23,45 |
| Мідь | 55,72 | 51,08 | 50,97 | 50,68 | 48,60 | 46,51 | 44,52 | 38,52 | 37,88 |

Істотний вплив хімічного складу шлаку на переходу в нього міді підтверджується досвідом роботи промислових підприємств, коли незадовго до операції знімання шлаку додають у рафінувальну піч шлаки мартенівських печей, багаті закисом заліза. Це дозволяє різко скоротити перехід міді в шлак за рахунок часткового витіснення закису міді з шлаків сильнішими основами. Крім того, знижується вміст у шлаку корольків, що заплуталися, унаслідок збільшення рідкотекучості шлаку та знижується температура його плавлення. Мартенівський шлак у вигляді присадок впливає (рис. 4.32) на зниження вмісту міді в шлаках рафінувальних печей (у перерахунку на шлак, не розбавлений флюсуючими добавками).



1 – хімічно зв'язана мідь; 2 – загальний вміст міді

Рисунок 4.32 – Вплив добавки мартенівського шлаку на вміст міді в шлаках рафінувальних печей

Досвід роботи заводу «Червоний виборжець» (Росія) показав також (рис. 4.33) на значне зниження вмісту міді в шлаках при додаванні флюсу, що містить 10 % кріоліту, 20 % кальцинованої соди та 70 % скляного бою.

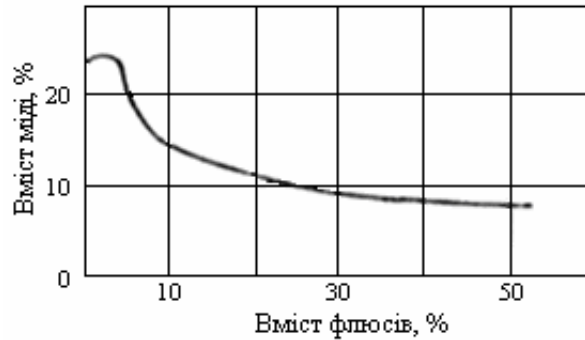
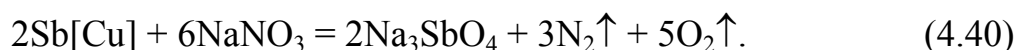
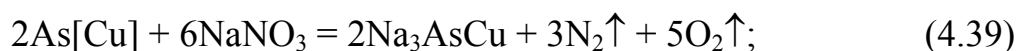
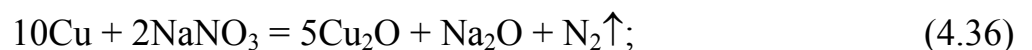


Рисунок 4.33 – Вплив флюсів (кріоліт-сода-скло) на вміст хімічно зв'язаної міді в рафінувальних печах

Використання натрієвої селітри. Одним з недоліків існуючої технології вогняного рафінування міді є значна тривалість окислювальної стадії (при переробці лому вона іноді складає 5 годин). З практики лужного рафінування чорного свинцю відомо, що функцію окислювача успішно виконує натрієва селітра. А.І. Вольхин і Е.І Єлісеєв досліджували окислювальну здатність натрієвої селітри по відношенню до міді та її домішок, а також умови введення натрієвої селітри в розплав, що забезпечують її повне використання.

Принципи, на яких засновано видалення домішок зі свинцю, аналогічні основним положенням теорії окислювального рафінування чорної міді. Результати термодинамічних розрахунків свідчать про можливість протікання таких взаємодій з міддю та її компонентами (4.36)...(4.40).



Вплив добавок-комплексоутворювачів на розподіл домішок між металом і шлаком загальновідомий. Зокрема, катіони лужних і лужноземельних металів мають іонний характер зв'язку з киснем і належать до групи катіонів-модифікаторів. Введення їх у розплав шлаку приводить до збільшення кількості вільних іонів кисню та глибшого видалення домішок металів, утворюючих кислотні оксиди (свинець, олово, вісмут, миш'як, сурма) .

Для системи $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ характерна наявність трьох евтектичних сплавів з температурами плавлення: 1295 К (56,9 % Na_2O , 43,1 % SiO_2); 1120 К (37,9 % Na_2O , 62,1 % SiO_2); 1056 К (26,1 % Na_2O , 73,9 % SiO_2). Це дозволяє в процесі анодної плавки отримувати гомогенні шлаки, що підвищує витягання міді в аноди.

Спосіб подачі дрібнодисперсних твердих частинок у рідку ванну істотно впливає на ступінь засвоєння реагенту, що вводиться. Особливо це стосується до легких твердих речовин. Сферичні частинки діаметром $d \leq 3,5 \cdot 10^{-3}$ м, щільністю, близькою до щільності розплаву, проникають на глибину, яка рівнює 15...20 діаметрам частинки. Враховуючи різницю в щільності твердої до селітри ($2,25 \text{ г/см}^3$) і рідкої міді (7900 кг/м^3 , $T=1523 \text{ К}$), звичайний спосіб завантаження натрієвої селітри на поверхню ванни, як показали попередні промислові випробування, не забезпечує ефективного впровадження її в розплав. Разом з тим, глибина проникнення збільшується, якщо частинки уприскувати (інжектувати) в розплав у струмені газу-носія.

Для пилегазового потоку певної щільності існують критичні значення швидкості інжекції та розміру частинки, нижче за яких вона не вводиться в розплав, а виноситься дуттьовими газами з ванни. Оптимальний розмір частинок складає $(0,8...2,0) \cdot 10^{-3}$ м; у промислових експериментах величина зерен натрієвої селітри складала $(0,5...1,0) \cdot 10^{-3}$ м. Мінімальна критична швидкість частинки для її впровадження в рідину може бути визначена за формулою(4.41).

$$V_{\text{ч.кр}} = \sqrt{\frac{6 \cdot \sigma}{d_{\text{ч}} \cdot \rho_{\text{ч}}}} + 0,375 \cdot d_{\text{ч}} \cdot g \cdot \frac{\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{т}}}{\rho_{\text{т}}} \quad (4.41)$$

де σ – поверхнєве натяжіння міді, $\sigma=1080$ Н/м при 1523 К;

$\rho_{\text{ч}}$ - щільність селітри, кг/дм³;

$d_{\text{ч}}$ - розмір частинок селітри, м.

Після підстановки числових значень отримаємо $V_{\text{ч.кр}}=84,8$ см/с. Тоді витрата повітря через фурму діаметром $d_{\text{ф}}=2,5$ см складе:

$$Q = 0,785 d_{\text{ф}}^2 \cdot V_{\text{ч.кр}} = 0,41 \text{ дм}^3 / \text{с} \quad (4.42)$$

Для визначення глибини проникнення селітри в рідину використовували залежності (4.43) і (4.44):

$$L = \left[\frac{(\rho_{\text{р}} \cdot \rho_{\text{і}} - \rho_{\text{і}}^2) \cdot d_{\text{ф}}}{g \cdot \rho_{\text{р}}} \right]^{0,5} \cdot V_{\text{а}}, \quad (4.43)$$

$$\rho_{\text{і}} = \frac{G_{\text{м.в.с}} + G_{\text{м.в.п}}}{Q_{\text{о.в.с}} + \frac{Q_{\text{о.в.п}} \cdot P_{\text{н}}}{P_{\text{н}} + P_0}}, \quad (4.44)$$

де $G_{\text{м.в.с}}$ - масова витрата селітри, $5 \cdot 10^{-2}$ кг/сек;

$G_{\text{м.в.п}}$ - масова витрата повітря, визначена з урахуванням тиску перед соплом 0,45 МПа, гідростатичного тиску стовпа розплаву та атмосферного тиску повітря, $G_{\text{м.в.п}} = 0,141$ кг/с:

$$(1,29 \cdot 273 \cdot 0,45) / (239 \cdot 0,216 \cdot 5,5 \cdot 10^{-2}) = 0,141 \text{ кг/сек}; \quad (4.45)$$

$Q_{\text{о.в.с}}$ – об'ємна витрата селітри, $2,01 \cdot 10^{-5}$ м³/сек;

$Q_{\text{о.в.п}}$ – об'ємна витрата повітря з урахуванням протivotиску середовища, $1,9 \cdot 10^{-2}$ м³/сек;

$V_{\text{а}}$ – швидкість виходу повітря, 38,85 м/сек.

Після підстановки числових значень у рівняння (4.44) отримаємо $L=0,137$ м.

Умови переходу до струменевого режиму інжекції визначали за формулою:

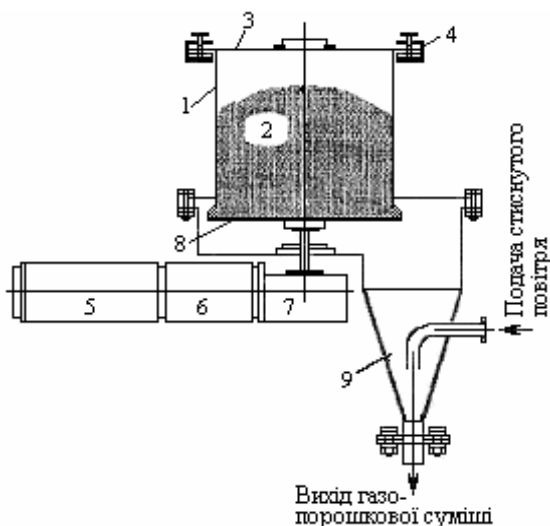
$$N = 0,75 \cdot \frac{G_{\text{м.в.с}}}{G_{\text{м.в.п}}} \cdot \frac{L}{d_{\text{ч}}} \cdot \frac{\rho_{\text{г}}}{\rho_{\text{р}}} \leq 3,0 \dots 4,5 \quad (4.46)$$

Величина N виявилася рівною $2,3 \cdot 10^{-3}$, що набагато менше наведених критичних значень.

При витраті натрієвої селітри 180 кг/год, дуття 200 м³/год, зануренні сопла на глибину 0,1 м і його внутрішньому діаметрі 0,025 м реалізується стійкий струменевий режим впровадження селітри в розплав чорнової міді. Це забезпечує велику, порівняно з бульбашковим і пульсаційними режимами, глибину проникнення частинок і газу в розплав, краще диспергування повітря, повніше використання селітри й виключає затікання розплаву в сопло.

У промислових експериментах для подачі подрібненої селітри в розплав міді використаний повітряний нагнітач (рис.4.34), який складається з бункера, тарільчатого живильника та камери змішувача з інжектором.

У зв'язку із залученням до переробки вторинної міді й відходів від переробки шламів, накреслилася тенденція збільшення концентрації свинцю в анодній міді. Свинець, як правило, потрапляє в шихту з вторинними матеріалами, є однієї з домішок, що важко видаляються. У звичайному процесі окислення свинцю починається ще при розплавленні шихти, потім поступово слабшає й припиняється на початку подразнення. Подальше видалення свинцю можливе тільки шляхом випаровування.



1 – бункер; 2 – реагент; 3 – кришка; 4 – трубка; 5 – електродвигун; 6 – ввіватор; 7 – редуктор; 8 – таріль; 9 – камера змішувача

Рисунок 4.34 – Повітряний нагнітач

Застосування селітри дозволяє підвищити швидкість і глибину рафінування міді від свинцю та відповідно збільшити вихід його в шлак (мал. 4.35).

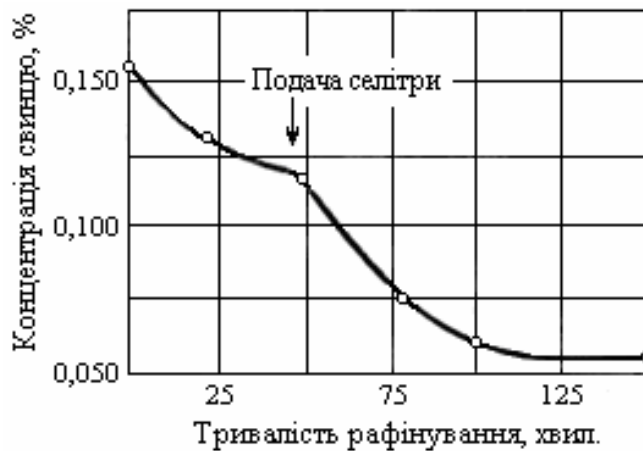


Рисунок 4.35. Витягання свинцю в шлак при рафінуванні мідного лому
 Кількісні закономірності окислення свинцю натрієвою селітрою можна пояснити, виходячи з результатів математичної обробки процесу масообміну при інжекції твердих частинок її в повітряний факел. Сумарний процес масообміну переважно складається з такої стадії:

- транспортування домішки (свинцю) з рафінувальної печі в зону барботажу;
- перенесення металу-домішки в зоні барботажу до межі розділу „розплав-частинка”;
- хімічні взаємодії;
- відведення продуктів від реакційної поверхні в об’єм шлакової та газової фаз.

Враховуючи, що стадії перенесення металу-домішки й відведення продуктів в умовах барботажу протікають доволі швидко, а процес в цілому лімітується тільки дифузією, він найімовірніше контролюється передачею свинцю з об’єму ванни в барботажну зону. Тоді швидкість процесу масообміну між домішкою металу (свинець) і зваженими в повітряному факелі частинками може бути описана рівнянням:

$$V = \frac{\beta \cdot F}{V_c} \cdot (C_{Pb}^0 - C_{Pb}^p), \quad (4.47)$$

де β – коефіцієнт масообміну, см/с;

F – поверхня контакту твердих частинок селітри з розплавом в межах барботажної зони, см²;

V_c – об'єм струменя, см³;

C_{pb}^0 – концентрація свинцю в об'ємі рафінувальної ванни, % (по масою);

C_{pb}^p – рівноважна концентрація свинцю.

Масообмін твердої частинки, рухомої в потоці рідини при величині критерію Рейнольдса – $Re=10^2 \dots 10^4$, може бути описаний рівнянням:

$$Sh = 0,9 \cdot Re^{0,5} \cdot Sc^{0,3}, \quad (4.48)$$

де $Sh=\beta \cdot L/D$ – критерій Шервуда;

$Sc=v/D$ – критерій Шмідта;

$Re=L \cdot V_a/v$ – критерій Рейнольдса.

Для умов промислових експериментів значення критерію Рейнольдса $Re=137 \cdot 3885 / (0,38 \cdot 10^4) = 140$. Після підстановки значень у вираз (4.48) отримаємо $\beta = 3,74 \cdot 10^{-5}$ см/с. Коефіцієнт дифузії свинцю в міді прийнятий рівним $5,42 \cdot 10^{-5}$ см²/с (1376 К).

Вважаючи, що в процесі асиміляції твердих частинок селітри розплавом відбувається їх часткове оплавлення й вони набувають форму, близьку до сфери (кулі), отримуємо число частинок за секунду:

$$N_{\text{ч}} = \frac{G_{\text{м.в.с}} \cdot \rho_{\text{ч}}}{0,523 \cdot d_3}, \quad (4.49)$$

сумарна поверхня S яких складе, см²:

$$S = \pi N_{\text{ч}} d^2 = 264. \quad (4.50)$$

Динамічний критерій Архімеда

$$Ar = \frac{V_a^2 \cdot \rho_r}{\rho_p \cdot g \cdot d_{\text{ф}}} = 2,13.$$

Тоді діаметр газопорошкового струменя d_c , що упроваджується в розплав при $Ar < 5,0$ визначається рівнянням:

$$d_c = (0,7 Ar^{0,9})^{-1} \cdot L = 9,8 \text{ см.} \quad (4.51)$$

Враховуючи, що активна зона масообміну зосереджена в газопорошковому струмені, в першому наближенні визначуваний її об'єм V_c , як об'єм усіченого конуса по формулі:

$$V_c = \frac{1}{3} \pi \cdot L \cdot (R_c + r_\phi + R_c \cdot r_\phi) = 453 \text{ см}^2. \quad (4.52)$$

З урахуванням набутих числових значень швидкість процесу окислення свинцю, що лімітується його дифузією з об'єму ванни до поверхні зануреного газопорошкового струменя й розрахована за рівнянням (4.47), складає:

$$V = 0,338 \cdot 10^{-5} \frac{\%(\text{по масі})}{\text{с}}$$

Швидкість окислення свинцю за звичайним механізмом вогняного рафінування апроксимується прямою лінією й дорівнює

$$\frac{A_c}{D_r} = \frac{0,155 - 0,133}{20 \cdot 60} = 1,91 \cdot 10^{-5} \frac{\%(\text{по масі})}{\text{с}}.$$

Після введення селітри концентрація свинцю різко знижується з швидкістю

$$V = \frac{0,121 - 0,075}{(77 - 49) \cdot 60} = 2,74 \cdot 10^{-5} \frac{\%(\text{по масі})}{\text{с}}$$

Різниця в швидкостях процесу $0,83 \cdot 10^{-5} [\%(\text{по масі})] \cdot \text{с}^{-1}$ обумовлена додатковою окислювальною дією селітри, що бере участь у процесі масообміну, упрямих реакціях окислення свинцю (4.36) і (4.37).

Зіставлення розрахункової $0,338 \cdot 10^{-5} [\%(\text{по масі})] \cdot \text{с}^{-1}$ та експериментальної $0,83 \cdot 10^{-5} [\%(\text{по масі})] \cdot \text{с}^{-1}$ величин показує їх задовільну збіжність.

Результати промислових випробувань із застосування натрієвої селітри свідчать про те, що швидкість процесу окислення домішок визначається умовами масообміну в розплаві. У промислових умовах ступінь їх видалення складає %: Pb – 78...90; Sn – до 66; Ni – до 70; As – 35...40; S – до 90. Разом з повнішим перекладом цих металів у шлак істотно скорочується тривалість окислювальної стадії рафінування.

Практика вогняного рафінування міді. Вогняне рафінування вторинної чорної міді здійснюється в полум'яних відбивних печах. Застосовують як стаціонарні, нерухомі, відбивні печі, так і поворотні (циліндрові), а також печі, що безперервно обертаються навколо подовжньої осі. Місткість печей для рафінування коливається в межах від 1 до 400 т.

Проте при значних об'ємах виробництва, застосовувати печі, що вміщують менше 60...75 т розплавленої міді, недоцільно, оскільки при зниженні ємності печі нижче за цей рівень починає швидко зростати питома витрата палива на тону виплавленої міді (рис. 4.36).

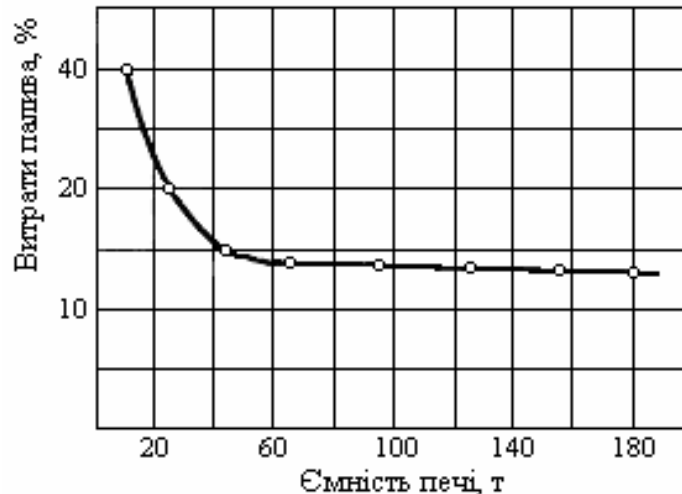


Рисунок 4.36 – Залежність витрати палива від ємності рафінувальної печі

Графік дає узагальнювальні дані роботи багатьох печей. У окремих випадках неминучі відхилення від вказаних у графіці цифр, оскільки витрата палива, крім ємності печі, в значною мірою залежить від умов проведення процесу рафінування.

Для опалювання рафінувальних печей застосовне будь-яке паливо: буре вугілля, кам'яне вугілля, природний або генераторний

газ, мазут. Для опалювання печей великої ємності застосовують вугільний пил, мазут, газ. Вважається неприпустимим тільки застосування палива, що містить сірки більше 1...2 %.

Причина цього обмеження – здатність розплавленої міді поглинати сірчистий газ у вельми великих кількостях, і відновлення його в період дразнення до елементарної сірки, пари якої утворюють з міддю напівсірчисту мідь (Cu_2S), яка забруднює вже рафінований метал. Проте відомі випадки успішного застосування для опалювання рафінувальних (анодних) печей мазуту, що містить сірки до 3,2 %.

Рафінувальні відбивні печі мають ряд особливостей, що зумовлюються характером процесу рафінування, а саме:

1. Його періодичністю.
2. Відносно невеликим об'ємом шлаків, що утворюються, і різкою відмінністю щільності розплавленої міді та шлаку, унаслідок чого особливих умов для відстоювання й розшарування міді та шлаку не вимагається.
3. Необхідністю мати в різні періоди рафінування різну газову атмосферу й температуру, унаслідок чого піч повинна дозволяти легко й швидко здійснювати регулювання режиму плавки, в першу чергу температури й тяги, що здійснюється регулюванням положення шибери; для притиснення ж газового потоку до ванни зведення печі виконане з ухилом по ходу руху газового потоку .
4. Доцільністю збільшити тривалість зіткнення повітря, що продувається, з розплавленою міддю, для чого ванна розплавленого металу повинна бути по можливості глибшою. Ця ж вимога приводить до зменшення поверхні розплавленого металу на одиницю ємності печі, що полегшує обертання металу від окислення в період відновного подразнення й розливань.
5. Необхідністю завантажувати в піч як кусковий, так і розплавлений метал, для чого в печі передбачені завантажувальні вікна та спеціальні отвори для заливки розплавленого металу.

Під печі може бути викладений як основним вогнетривом, так і кислим, тобто може бути з магнезиту (хромомagneзиту) або з ди-насу.

Форма печі залежить від її місткості та конструкції. Як невеликі, так і дуже великі печі немає сенсу робити такими, що повертаються; при малій місткості печі зручність обслуговування, що досягається застосуванням печей, які повертаються, не виправдовує ускладнення конструкції печі й додаткового догляду за механізмом повороту. Водно час унаслідок великої поверхні охолодження на одиницю місткості різко зростають теплові втрати.

Застосуванню печей вельми великої місткості, що повертаються і тим більше тих, що обертаються, перешкоджає дуже велика маса печі, оскільки потрібна підвищена міцність конструкцій, що також не виправдовується зручністю обслуговування, яка при цьому досягається. Печі ж середніх розмірів зручно робити такими, що повертаються або обертаються, оскільки це полегшує обслуговування печі, покращує умови нагріву та зливу металу.

Стаціонарні печі великої місткості в плані мають прямокутний перетин, печі ж невеликої місткості нерідко бувають овальними, багатокутними, а також круглого перетину. Печі, що повертаються, роблять циліндровими з горизонтальною віссю обертання.

Одна з можливих конструкцій стаціонарної печі, опалювальної мазутом, показана на рис. 4.37.

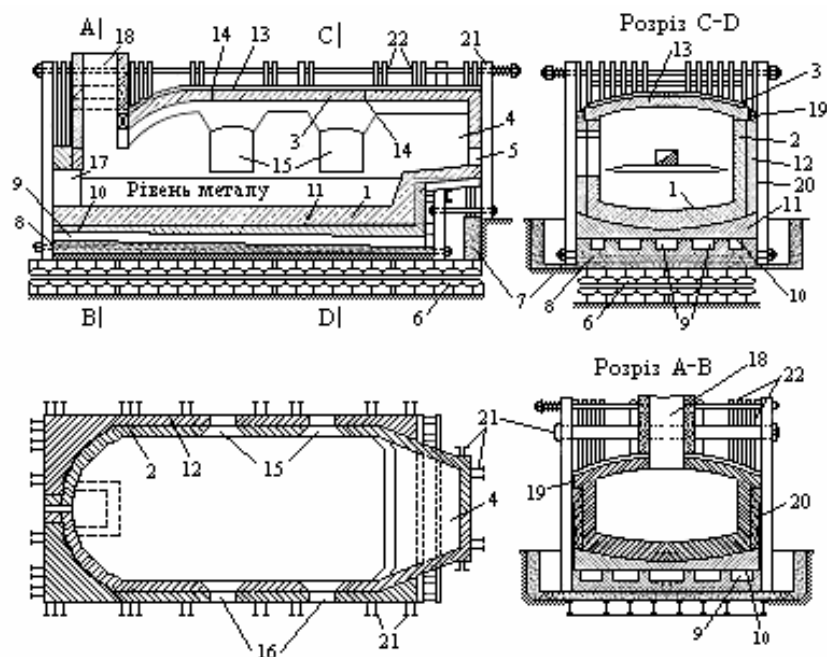


Рисунок 4.32 – Стаціонарна піч для вогняного рафінування міді

Для кращих умов спалювання палива передбачена форкамера 4, в передній частині якої влаштований отвір для форсунки 5. Форсунки застосовують щілисті; тиск первинного повітря 4...6 атм, а вторинного – 150...250 мм вод. ст. На розпилювання повітря високого тиску витрачається 6...10 % від загального споживання повітря. Останнє – вторинне повітря низького тиску. Мазут заздалегідь фільтрується та підігрівається до 90 °С. У форсунку мазут повинен надходити під постійним тиском, який створюється спеціальним насосом. Спалювання палива повинно бути автоматизоване: за заданою температурою регулюється надходження в піч палива, строго витримується (так само автоматично) подача необхідної кількості повітря й регулюється тяга.

Оскільки в різні періоди плавки потрібні різні температурні режими та склад атмосфери в робочому просторі печі, то оператор встановлює завдання в регуляторі для кожної стадії процесу. Піч викладають на бутовому фундаменті 6, на якому роблять бетонну підставу 7. На бетон укладають цегляну основу 8, у верхній частині якої влаштовують канали 9 для охолодження поду 1. Іноді цими каналами подають вторинне повітря для дуття, при цьому окрім охолодження подини, підігрівають повітря, яке використовується для спалювання палива.

Канали перекриваються чавунними плитами 10, на яких викладається подина, що складається з шару шамотного 11 і двох рядів хромомagneзитового цеглин. Подина викладається у вигляді зворотного зведення насухо та після викладення простукується, щоб забезпечити засипку порошкоподібного магнезиту у всю нещільність подини. Між шарами шамотної та хромомagneзитової цегли передбачений шар сухого піску.

Стіни викладають також у два шари: усередині хромомagneзитові цегли 2, а зовні шамотної 12. Хромомagneзитове зведення 3, спирається за допомогою п'яти 19 на подовжні стіни печі та зверху покривають термоізоляційним шаром 13 з температурними швами 14.

Піч має завантажувальні вікна 15, і вікна для введення дразнилок 16 або труб, через які в розплавлений метал вдувається пові-

тря. Через ці ж вікна відділяється шлак. Вікна обрамляють охолоджені водою рами й закривають кришками з механічним підйомом.

Подина має ухил 17° у бік льотки. У місці пристрою льотки зовні встановлюється чавунна льоточна плита, до якої кріпиться лоток для випуску металу. У верхній частині однієї із стін під зведенням робиться отвір для заливки в піч розплавленого конвертерного металу.

Гази, що виділяються, відводяться в кінці печі 18, з протилежного місця установки форсунки. Нижня частина стін затискається чавунними плитами 20. Вся кладка печі стягується залізним каркасом, що складається з чавунних плит 10, 20, сталевих стійок з двотавру або швелера 21 і стягуючих шпильок 22.

Щоб уникнути нещасних випадків і виводу з ладу розливної машини при прориві льотки 17 у підлозі цеху біля льотки передбачений аварійний приямок.

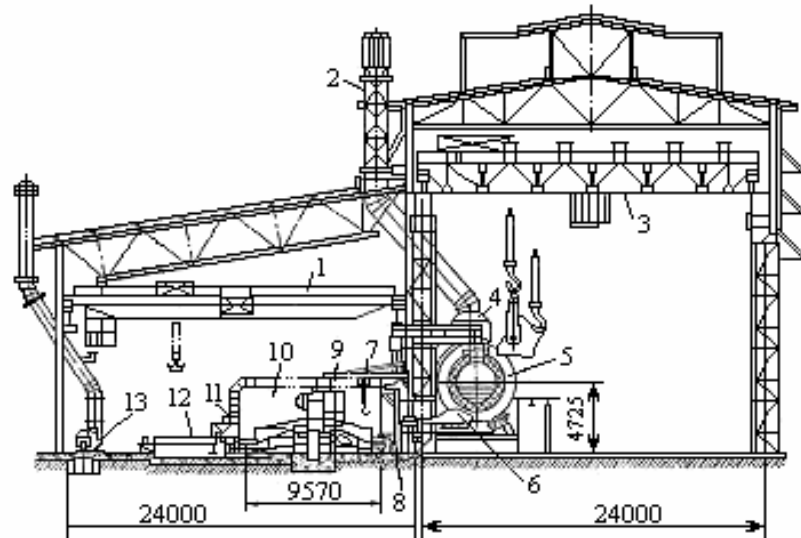
Для того, щоб метал, який потрапив у приямок, після його застигання було зручніше витягувати й обробляти на частини, приямок повинен складатися з відсіків.

При споруді печі з кислим подом основні елементи конструкції печі не змінюються, а змінюється тільки матеріал кладки. Щоб уникнути швидкого руйнування кладки шлаком, навіть у печі з кислим подом, на рівні утворення шлаку стіни викладаються в декілька рядів хромомагнетитовою цеглою, яка утворює своєрідний основний пояс.

Для переплавлення катодів стаціонарні печі замінюють електрочадами з безперервним завантаженням і відливанням мідних злитків або печами шахтного типу спеціальної конструкції. На невеликих заводах встановлюють печі барабанного типу, що обертаються (роторні), а на мідеплавильних заводах для вогняного рафінування рідкої чорної міді, як правило, використовують циліндрові печі, що нахиляються.

Печі, що нахиляються, аналогічні в основному за конструкціями горизонтальних конвертерів, набули великого поширення завдяки певним перевагам порівняно зі стаціонарними печами:

- заливка чорнової міді в ці печі зручніша й менш триваліша; піч, що нахиляється може служити міксером і забезпечити велику маневреність у роботі;
- тривалість періоду окислення міді різко скорочується;
- розташування устаткування компактніше;
- менші капітальні витрати, печі зручно розташовуються в конвертерному прольоті (рис.4.38).



1, 3 – мостовий кран; 2 – димар; 4 – напильник з газоходом; 5 – анодна піч; 6 – розливний жолоб; 7 – кран укосини; 8 – розливний ківш; 9 – розливна машина; 10 – аспіраційний газохід; 11 – машини для знімання анодів; 12 – ванна для охолодження анодів; 13 – вентилятор для видалення пари

Рисунок 4.38 – Розміщення устаткування в анодному переділі

Крім того, при роботі на печах, що нахиляються, виключені випадки мимовільного випуску металу – мідь може бути перелита в іншу піч або ємність; скорочується питома витрата вогнетривів. Недоліками печей, що нахиляються, є менша герметичність системи відведення газів і пов'язані з нею труднощі утилізації тепла газів, що виділяються. Найбільш поширені печі, що мають розміри 3,96...9,14 м і місткість 160...220 т. У печах, що нахиляються, відведення газів, що виділяються, подвійне: через горловину або через торець агрегату.

Останнім часом збільшена місткість стаціонарних мідних рафінувальних печей. У зв'язку з інтенсифікацією їх роботи та необхідністю збільшення терміну міжремонтної кампанії динасові во-

гнетриви частково або повністю замінені магnezійними. Вдосконалені також конструкції деяких елементів стаціонарних печей: абочні зведення замінені розпорно-підвісними й підвісними, застосовані вузли випарного охолодження на підп'яткових балках, шиберах, заслінках і коробках завантажувальних вікон.

При переведенні рафінувальних печей на опалювання природним газом велика увага була приділена розробці конструкції опалювальних пристроїв. Низька випромінювальна здатність (світимість) факела, що утворюється при спалюванні газу, зумовила застосування в окремих випадках комбінованих газо-мазутних паливників. Проте це привело до ускладнення опалювальних пристроїв. При детальному вивченні способів ефективного спалювання природного газу було виявлено, що підвищити світимість факела можна за рахунок піролізу частини газу (25...30 % від кількості тепла, що виділяється).

Конструктивно це завдяння вирішили подачею газу по осі факела або під факел за допомогою окремих сопел. У обох випадках природний газ, потрапляючи у високотемпературну зону факела, розкладається на вуглець сажі та водень. Згорання вуглецю сажі у факелі приводить до підвищення коефіцієнта чорноти факела до 0,5. Для порівняння можна відзначити, що коефіцієнт чорноти мазутового факела складає 0,6...0,7.

На зарубіжних і вітчизняних заводах для вогняного рафінування міді застосовують печі, що обертаються (роторні) й поворотні, що обертаються (роторні), рис. 4.39 і 4.40.



Рисунок 4.39 – Піч, що обертається (роторна) [ДОННІПЦМ, Україна]

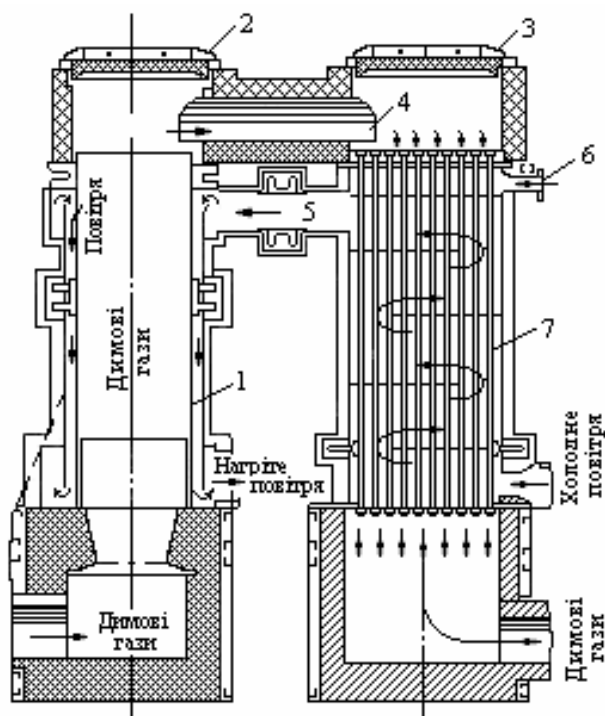
Поворот печі (рис. 4.39) у вертикальній площині дозволяє дуже зручно завантажувати в піч дрібний скрап і зливати метал з печі.

Процес вогняного рафінування чорної міді складається з двох основних стадій: окислення, ошлакування домішок та відновлення оксиду міді, розчиненого в рідкій міді різними відновниками, при цьому одночасно відбувається і дегазація мідної ванни.



Рисунок 4.40 – Піч поворотна, що обертається (роторна), [ТТС, Англія]

Відомо, що значне поліпшення показників пірометалургійних процесів може бути отримане при підігріві дуття. Підігрів дуття рафінувальних печей до 500...550 °С дозволить знизити витрати палива на 30...35 % і збільшити продуктивність печі на 8...10 %. На багатьох рафінувальних печах англійських заводів встановлені радіаційні рекуператори. На Алмаликському гірничо-металургійному комбінаті (Узбекистан) упроваджений комбінований радіаційно-конвективний рекуператор, що забезпечує нагрів дуттьового повітря до 500...550 °С незалежно від періоду плавки (рис.4.41).

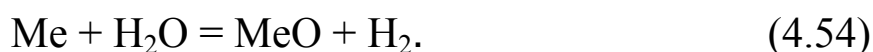
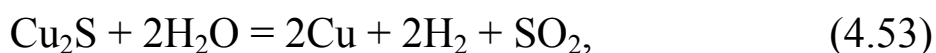


1 – радіаційний рекуператор; 2, 3 - люки для чищення димових поверхонь рекуператора; 4 – димовий сполучний канал; 5 – повітряний сполучний канал; 6 – штуцер для повітря, що охолоджує верхню плиту; 7 – конвективний рекуператор.

Рисунок 4.41 – Комбінований радіаційно-конвективний рекуператор

Застосування установки з двох паралельних блоків таких рекуператорів при нагріві повітря дозволяє економити до 5...7 млн. м³ природного газу за рік.

На деяких заводах окислення міді, що містить порівняно мало домішок, ведздійснюють повітрям (у початковій стадії) і водяною парою. Застосування водяної пари, що є слабким окислювачем, не приводить до окислення міді. Проте водяна пара окислює сірку та деякі домішки у реакціях:



При цьому знижується вихід рафінувального шлаку та скорочується тривалість відновного періоду. На ряду зарубіжних заводів здійснена заміна повітря водяною парою, що подається у ванну під тиском 950...1000 кН/м².

На підприємствах, що здійснюють вогняне рафінування рідкої чорної міді, метал передують у конвертері до вмісту в ньому 0,4...0,7 % кисню. Це дозволяє різко скоротити або виключити операцію окислення міді й підвищити продуктивність рафінувальних печей. Для подачі в розплав повітря та газоподібного відновника печі, що нахилиються, можуть бути обладнані фурмами, аналогічними конвертерним, але окремі заводи не застосовують їх з таких причин:

- очищення фурм здійснюється значно важче, ніж при продуванні штейна;
- під час операцій, не пов'язаних з продуванням міді, фурми повинні перебувати в положенні вище за рівень рідкого металу у середині печі, що незручно, враховуючи те, що мідь інтенсивно вибуває при подразненні.

На ряду заводів вводять повітря в рідку ванну за допомогою сталевих труб з вогнетривкою обмазкою, які вставляються в піч, що нахилиється, через бічне вікно.

Сучасна практика вогняного рафінування чорної міді показує, що видалення невеликої кількості домішок не вимагає застосування спеціальних методів рафінування. При підвищених концентраціях домішок у процесі вогняного рафінування доводиться використовувати додаткові технологічні прийоми.

Для ошлакування оксиду свинцю в печах з основною футерівкою зазвичай додають кварцовий флюс. Англійські дослідники показали, що для видалення свинцю можна використовувати фосфатні та боратні шлаки. Застосування цих шлаків дозволяє швидко видалити свинець з великою повнотою (залишковий вміст близько 0,005 %) при дуже незначних втратах міді.

При підвищеному вмісту в міді, що рафінується, миш'яку та сурми, для повнішого видалення цих домішок можна чергувати окислення й відновлення металу. При цьому відбувається відновлення нелетких арсенатів і антимонітів до летючих триоксидів і частково до арсенідів і антимонідів з подальшим повторним окисленням їх. Проте цей прийом значно збільшує тривалість процесу. Ошлакування миш'яку та сурми може бути значно полегшене шляхом добавки лугів (сода, натрієвої селітри або вапняку) в кіль-

кості 1...2 % від маси металу. В цьому випадку утворюються нерозчинні в міді арсенати й антимоніти натрію і кальцію, спливаючі на поверхню шлаку. З міді віддаляється 85...90 % миш'яку й 70...77 % сурми.

Слід зазначити, що содові шлаки сильніше роз'їдають футерівку печі. У даний час освоюється подача порошкоподібних реагентів у рідку ванну. Продування металу порошею вже набуло втім широкого застосування в чорній металургії.

Вогняне рафінування чорної міді з підвищеним (>0,5%) вмістом нікелю характеризується деякими особливостями. Таку мідь отримують на заводах, що переробляють мідно-нікелеву сировину або вторинні мідевмісні матеріали, забруднені нікелем, рис. 4.42.

В процесі окислення металеві ванни між нікелем і двооксидом міді встановлюється рівновага, яка відповідає взаємодії

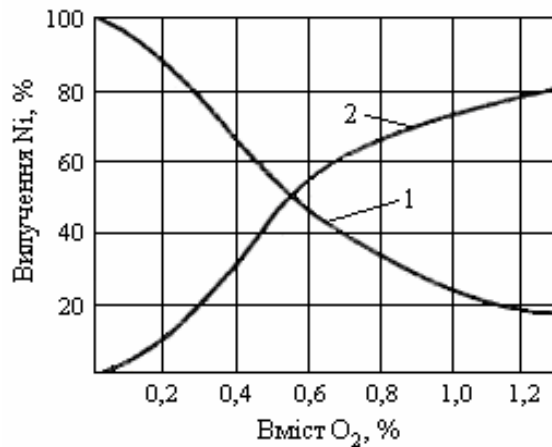
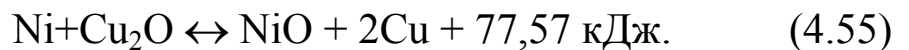


Рисунок 4.42 – Перехід нікелю в розчин (1) і в шлак (2) залежно від вмісту кисню в анодній міді

Відповідно до розрахункових даних А.Н. Вольського і Е.М. Сергієвської рівноважна концентрація нікелю в рідкій міді відповідає 0,13 % (від маси). За даними В.А. Агліцького ця величина дорівнює 0,44 %. Практично вдається знизити вміст нікелю до 0,3...0,4 %, причому деякі заводи отримують аноди з 0,5 % Ni і навіть з 0,71 % Ni. Труднощі при виділенні нікелю особливо виявляються у присутності миш'яку й сурми. Це пов'язано з утворенням порівняно міцних сполук у рідкому металі, які при кристалізації міді дають

мідно-нікелеві антимоноіти й арсенати або так звані мідно-нікелеві «слюдки». Залежність між вмістом металевого нікелю й кисню в розплаві міді описується рівнянням

$$\lg[\% \text{Ni}] = -0,318 \lg[\% \text{O}] - 0,6. \quad (4.56)$$

«Слюдку» можна зруйнувати присадкою в рідку ванну оксидів заліза. У цьому випадку оксид заліза дає з двооксидом нікелю ферит $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, нерозчинний у рідкій міді, але розчинний у шлаку. Проте така практика видалення нікелю збільшує тривалість процесу, приводить до зростання загальної кількості оборотного шлаку, та все ж не забезпечує отримання анодної міді, що містить менше 0,3 % Ni. Тому на окремих заводах при підвищеному вмісті нікелю в чорновій міді вважають за доцільне залишати його в анодній міді й виводити нікель у електроліт або частково в шлам, а не в шлак вогняного рафінування.

Досвід роботи в заводських умовах показав, що за рахунок кращої теплопередачі витрата палива при рафінуванні міді в печах, що обертаються, нижча, ніж у стаціонарних тієї ж продуктивності. Проте ступінь використання тепла газів, що виділяються, у казанах-утилізаторах, встановлених за печами, що обертаються, нижче, ніж в казанах, встановлених за стаціонарними.

Вироблення пари на 1 кг спалюваного палива при роботі на печах, що обертаються, складає 4 кг (рідко 5 кг), тоді як на стаціонарних печах цей показник досягає 6...7 кг.

Основні показники роботи печей, що обертаються, різної місткості з вагою садіння від 3 до 30 т такі: тривалість циклу 3,75...12,0 години; витрати умовного палива – 7,2...15,0 кг/т.

Відомі також випадки застосування для рафінування міді електричних дугових печей. Проте, поки що вони широкого застосування не набули та застосовуються лише для переплавлення анодного скрапу й чистих відходів міді, що вимагають незначного рафінування.

Корпус дугової печі виготовляють з листової сталі у вигляді вертикального циліндра з подиною та зведенням у вигляді півсфер. У бічних стінках печі влаштовані вікна з рамами з водоохолоджу-

ваних кесонів – одне для завантаження шихти, інше для знімання шлаку. Над льоточним отвором передбачений отвір для спостереження.

Три графітові електроди пропускаються через отвори в зведенні. На кожен електрод надягається водоохолоджувана втулка, а в місцях введення електродів у піч вони забезпечені газонепроникними ущільненнями. Гідравлічним приводом піч повертається навколо горизонтальної осі, що проходить під льоточним отвором.

Початкова місткість печі дорівнює 45 т міді, а у міру зносу футерівки вона доходить до 59 т.

Внутрішній шар футерівки – магнезитова цегла. Футерівка має виступ, який входить всередину печі на 230 мм безпосередньо над поверхнею ванни; призначення виступу – гасити хвилі, що утворюються при роботі електричної дуги.

Піч трифазна, потужністю 6000 кВт, з дугою між електродами та поверхнею рідкого металу у ванні. Напругу регулюють за низькою стороні в діапазоні 85...225 В ступінчасто, а в останні роки застосовують плавне регулювання за рахунок використання тиристорів. Основна робоча напруга – 173 В. Витрата електроенергії на тонну виплавлених анодів – 245 кВт·год. Середнягодинна продуктивність печі дорівнює 20 т.

Над всіма отворами печі передбачені місцеві відсмоктування. Гази, що утворюються в невеликій кількості, очищаються в мокрих пиловловлювачах, у яких уловлюється до 0,5 % (від балансу) міді у вигляді тонкого шламу, що складається переважно із закису міді.

5 МЕТАЛУРГІЯ ВТОРИННОГО СВИНЦЮ

5.1 Переробка лому та відходів на свинцевій основі

Свинець (Pb) – елемент IV групи Періодичної системи Д.І. Менделєєва з порядковим номером 82. Середня атомна маса складає 207,21. Відомо чотири стійкі ізотопи свинцю: ^{204}Pb - з атомною масою 204,0363; ^{206}Pb – 206,03872; ^{207}Pb – 207,04050; ^{208}Pb – 208,04160. Валентність свинцю зазвичай 2 або 4. Кларк свинцю в земній корі в різних вивержених породах складає від $1,6 \cdot 10^{-3}$ до $8 \cdot 10^{-4}$. Свинець у природі відомий у вигляді кубічної гранецентрованої модифікації. Найбільш важливий мінерал свинцю – галеніт, трапляється у всіх сульфідних рудах гідротермічного походження.

Свинець – сірувато-білий метал, належить за класифікацією до групи важких кольорових металів, блискучий у свіжому зламі, дуже м'який, добре прокатується й кується, добре зварюється, піддається паянню, стійкий проти корозії. При підвищенні тиску до 2000 кг/см^2 свинцеву стружку можна перетворити на суцільну монолітну масу. Усадка свинцю при охолодженні з 600 до $326 \text{ }^\circ\text{C}$ складає $0,83 \%$ об'єму.

Щільність литого у вакуумі свинцю 11340 кг/м^3 , рідкого при $331 \text{ }^\circ\text{C}$ – 10660 кг/см^3 , при $731 \text{ }^\circ\text{C}$ – 10190 кг/м^3 . Температура плавлення $327,4 \text{ }^\circ\text{C}$, температура кипіння $1725 \text{ }^\circ\text{C}$; прихована теплота плавлення $6,24 \text{ кал/г}$, випаровування 201 кал/г . Середня питома теплоємність дуже низька й для твердого свинцю в інтервалі $18 \dots 100 \text{ }^\circ\text{C}$ рівна $0,0306$; у інтервалі $18 \dots 300 \text{ }^\circ\text{C}$ рівна $0,0327$; для рідкого свинцю в інтервалі $365 \dots 459 \text{ }^\circ\text{C}$ рівна $0,034 \text{ кал/(г}\cdot\text{град)}$. Теплоємність рідкого свинцю при температурі плавлення - $1,6 \text{ кал/(г}\cdot\text{град)}$. Теплопровідність свинцю низька: при $18 \text{ }^\circ\text{C}$ коефіцієнт теплопровідності дорівнює $0,083 \text{ кал/(см}^2\cdot\text{сек}\cdot\text{град)}$, питомий електроопір – $19,2 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$. Твердість за Брінеллем – $2,5 \text{ 4 кгс/мм}^2$, межа міцності при розтягуванні - $1,2 \text{ 1,3 кгс/мм}^2$.

Загальні запаси свинцю в світі на початок 1999 р. склали близько $200,1$ млн. т. Велика частина ($69,2 \%$) запасів припадає на 11 країн, в кожній з яких вони перевищують 5 млн. т - це США,

Австралія, Казахстан, Китай, Канада, Росія, Південно-Африканська Республіка (ПАР), Таджикистан, Індія, Іран і Північна Корея.

Велика частина підтверджених світових запасів свинцю міститься в 68 родовищах. З них 37 великих родовищ, із запасами понад 1 млн. т металу; 31 – середні, із запасами 0,5...1 млн. т, рис. 5.1.

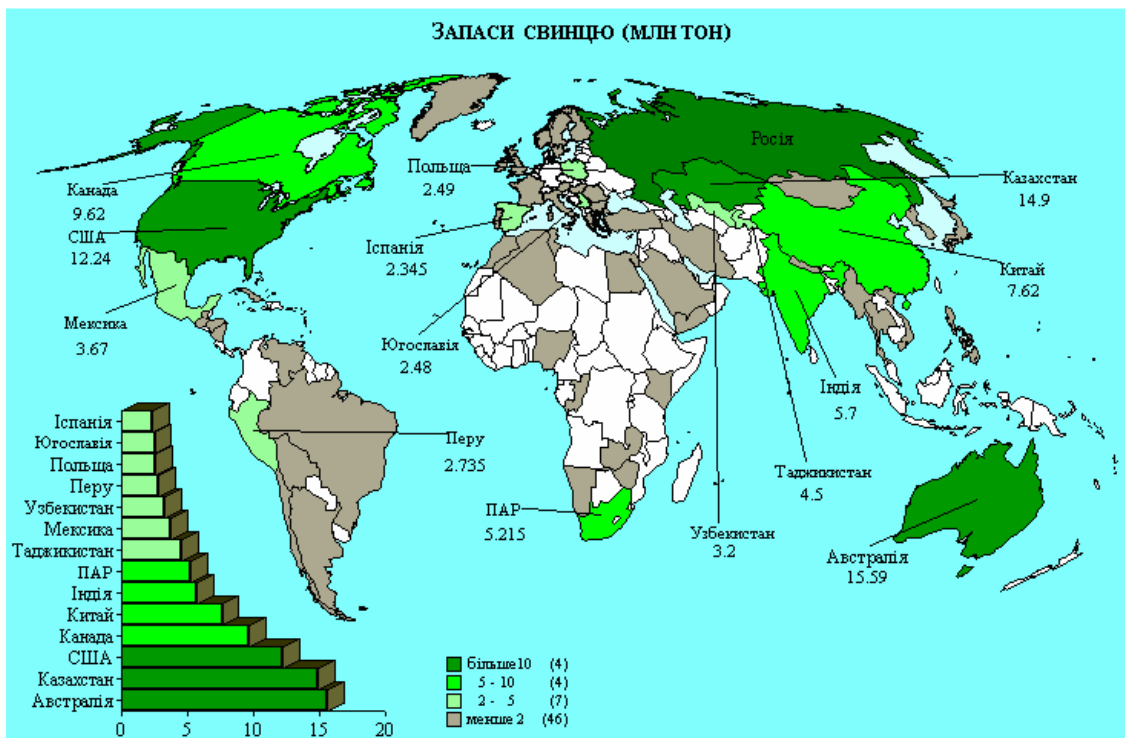


Рисунок 5.1 – Розподіл родовищ свинцю в світі

Найбільш крупними країнами за видобутком і виробництвом свинцю в концентратах є Австралія – 20 % світового виробництва), США – 17,4 %, Китай – 11,1%, Канада – 8,5 %, Перу – 6,6 % і Мексика – 6,1 %.

Згідно з прогнозом Міжнародної дослідної групи зі свинцю та цинку (МДГСЦ), видобуток свинцю в руді в світі в 2001 р. збільшилася порівняно з 2000 р. приблизно на 1 % - до 2,99 млн. т, в т.ч. у країнах Заходу на 1,4 % - до 2,3 млн. т. Приріст видобутку досягнутий в основному за рахунок зростання виробництва в Австралії (на копальні «Century»), Ірландії (на копальні «Lisheen»), а також у Мексиці та Швеції. Розподіл світового виробництва свинцю в концентратах по країнах світу наведений на рис. 5.2.

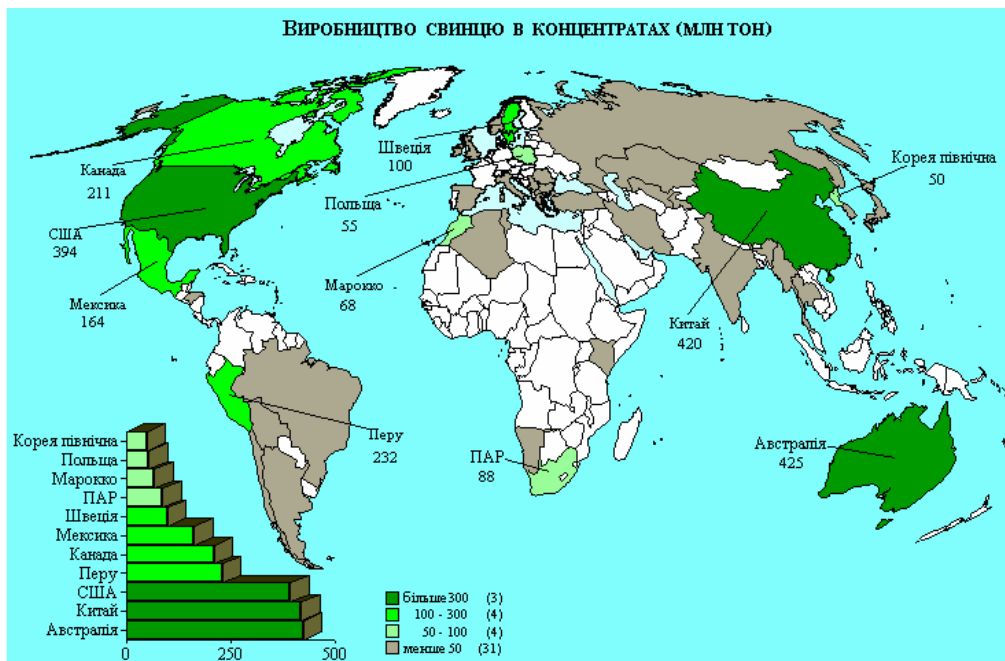


Рисунок 5.2 – Виробництво концентратів свинцю по країнах

За виробництвом рафінованого свинцю перше місце належить США -23,1 %, потім йдуть Великобританія - 9,7 %, Китай - 7,9 %, Німеччина - 5,8 %, Франція - 5,5 %, Японія - 5,3 %, Канада - 5,2 %, Австралія - 4,3 % і Мексика – 4 %.

Понад 50 % рафінованого свинцю добувається вторинної сировини. У 1998 р. на долю 12 країн, що випускають понад 100 тис. т металевого свинцю, серед яких були США, Китай, Великобританія, Німеччина Японія, Франція, Мексика, Канада, Австралія, Південна Корея, Італія та Перу, припадає приблизно 78 % світового виробництва всього рафінованого свинцю та 75 % – первинного.

У 2000 р. світове виробництво рафінованого свинцю, включаючи вторинний, збільшилося, за загальною оцінкою, на 2,1 % - до 6,55 млн. т (у першому півріччі було проведено 3742 тис. т), а в західних країнах на 1,8 % - до 5,07 млн. т. Зростання випуску металу мало місце в Австралії, Бельгії, Німеччині, Італії, Румунії, Великобританії та США. Виробництво рафінованого свинцю в світі (включаючи вторинний) у 2001 р. зросло на 2,3 % і склало 6,7 млн. т, в т.ч. у країнах Заходу на 2,7 % - до 5,2 млн.

Найбільшою сферою споживання свинцю є виробництво акумуляторних батарей, де використовується 65...66 % його сумарного споживання. У цій сфері в 1994-1995 рр. спостерігалися найбільш

високі темпи зростання попиту на цей метал (по 3,6 % в рік). Переважаюча частина світового споживання припадає на промислово розвинені країни.

Свинець і його сплави широко застосовуються в різних деталях і виробках у автотракторній, електротехнічній, хімічній, радіо та інших галузях промисловості.

Металургія вторинної свинецьвмісної сировини почала розвиватися лише в ХХ столітті у зв'язку з розвитком автомобільної та електротехнічної промисловості, що сприяло утворенню та накопиченню амортизаційного акумуляторного, кабельного лому, відходів хімічної промисловості, а також відходів виробництва сплавів на основі свинцю.

5.2 Підготовка свинецьвмісних відходів до металургійного переділу

У кінці ХХ сторіччя в світі працювало 47 заводів з виробництва свинцю з рудної сировини (4 млн. т) і 144 заводи з переробки вторинної свинецьвмісної сировини (1800 тис. т).

Заводи з переробки вторинної сировини працюють за такими технологіями: 39 застосовують відбивну плавку, 41 – шахтну плавку, 64 – плавку в короткобарабанних печах. Як бачимо, шахтні й короткобарабанні печі залишаються основними пічними агрегатами заводів з переробки вторинної свинецьвмісної сировини. Комбінуючи різні методи переробки вторинної сировини з процесами переробки продуктів плавки (до обороту залучаються проміжні продукти), можна скласти повні технологічні схеми виробництва.

При виборі технологічної схеми керуються завданням отримання того або іншого виду товарної продукції, а також техніко-економічними показниками на окремих переділах і використанням устаткування. Серед техніко-економічних показників вирішальним є відділення металів, оскільки вартість переробки вторинної сировини складає невелику частку вартості товарної продукції.

Розглянемо технологічні схеми підготовки свинецьвмісної сировини з найбільш складного й масового її вигляду - акумуляторного лому, а також кабельного.

Підготовка лому акумуляторів. Лом акумуляторний на заводи з переробки вторинних металів надходить з різним рівнем підготовки. Автомобільні акумулятори, в більшості випадків, у вигляді цілих акумуляторних батарей; морські - секціями пластин, сполучених баретками й перекладених сепараторами; певна частина лому приходить розібраною на окремі пластини або напівблоки з акумуляторною набійкою, що обсипалася. Пластини й дріб'язок, як правило, просочені сірчаною кислотою.

У складі окремих елементів відпрацьованих свинцевих акумуляторів найбільш поширених типів міститься значна кількість сірі й кисню (переважно у вигляді сульфату свинцю) та відносно невелика кількість домішок металів, табл. 5.1.

Таблиця 5.1 – Вміст свинцю, сурми й сірки в набійці лому акумуляторів (вологість автомобільної набійки - 0,2 %).

| Тип акумуляторів | Тип акумуляторів | Тип акумуляторів | | | |
|------------------|------------------|------------------|-----|-----|--------------------------|
| | | Pb | Sb | S | зокрема, сірка сульфатна |
| Автомобільний | + | 73,5 | 0,5 | 7,4 | 7,4 |
| | - | 75,2 | 0,3 | 7,0 | 6,6 |
| Морський | + | 79,2 | 0,5 | 3,4 | - |
| | - | 81,0 | 0,3 | 5,8 | 5,8 |

Обробка пластин лому акумуляторів показала, що в середньому половина свинцю пластини знаходиться в ренитках, половина – в набійці. Розрахунок підтверджує, що очищені від механічних домішок відпрацьовані пластини акумуляторів містять понад 80 % свинцю та 23 % сурми, а решта в пластинах – це кисень, сірка й волога.

Акумуляторний лом, що потрапляє на заводи, зазвичай містить 70...80 % свинцю й сурми унаслідок присутності в ньому уламків банок від батарей, сепараторів і сторонніх домішок. На деяких батареях можна побачити уривки мідних дротів, залізні гайки й тому подібне. Середній вміст свинцю та сурми в акумуляторному лому, що переробляється, складають 75...88 %, у морських акумуляторах – 60...80 % і акумуляторний дріб'язок, що надходить розсипом – 60...70 %.

При сортуванні акумуляторного лому відбирають сторонні предмети з чорних і кольорових металів і неметалічні домішки. Сортування важливе й для піротехнічного контролю з метою виключення можливості вибухів.

При переплавленні акумуляторного лому зазвичай отримують свинець, забруднений домішками міді, олова та інших металів, унаслідок чого без попереднього рафінування він не може бути знов використаний для виробництва акумуляторних решіток.

Аналіз технологічних схем підготовки лому акумуляторів до металургійного переділу показав що, відрізняючись устаткуванням, вони мають загальну технологічну структуру : подрібнення, класифікацію та сепарацію.

Способи підготовки лому диктують зазвичай, переважно вимоги металургійного переділу.

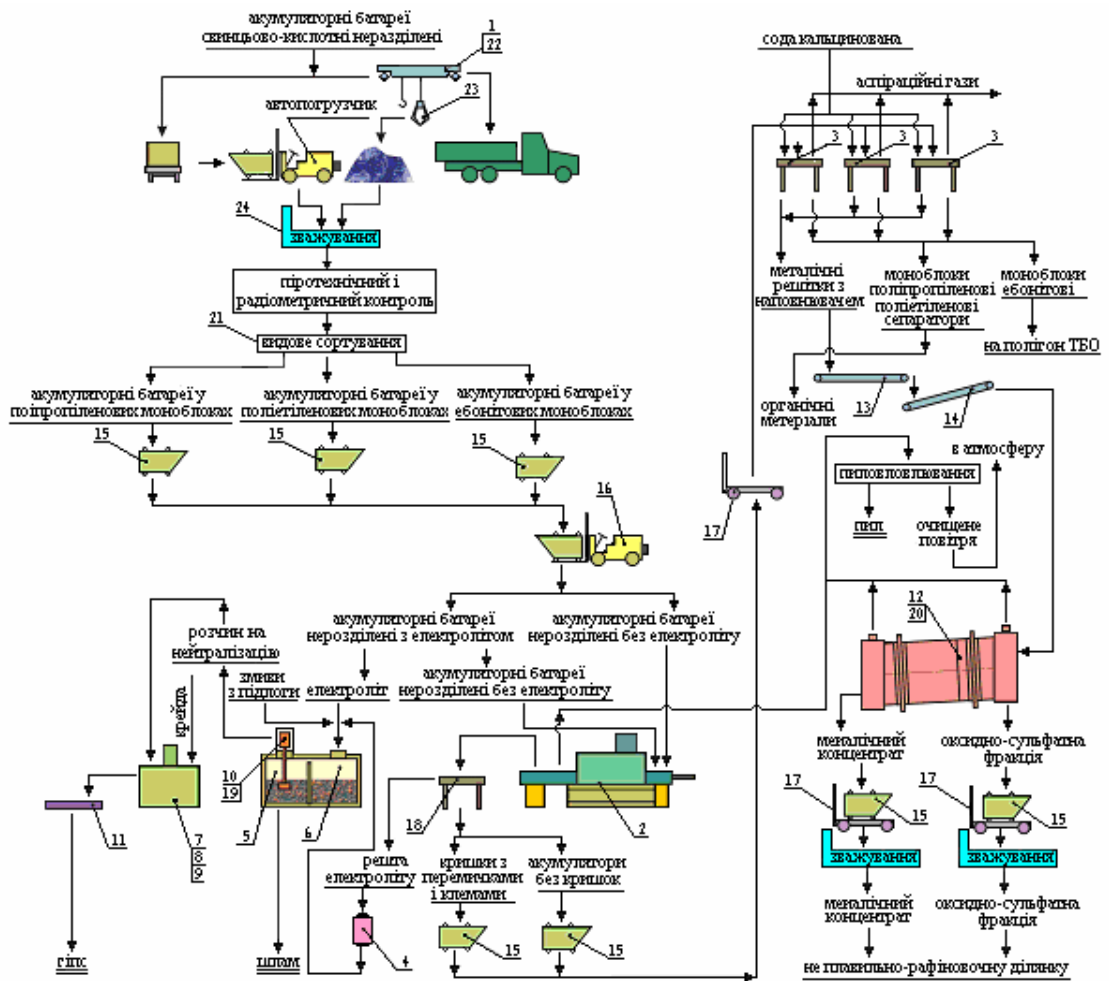
При шахтній плавці деякі підприємства як основний компонент шихти використовують необроблені акумулятори. Проте тут треба пригадати принцип: “немає нічого дорожчого, ніж дешева шихта”, оскільки уникнувши проблеми при підготовці лому, ми можемо отримати в декілька разів великі проблеми при металургійному переділі. Особливо це наочно з екологічного погляду, оскільки в декілька разів зростає об’єм токсичних газів і проміжних продуктів, які вимагають спеціальних технологій переробки.

У деяких країнах (Німеччині, США, Росії та ін.) для підготовки лому акумуляторів застосовується технологія, яка включає такі операції: видалення кислоти, дроблення, класифікацію, обешламування, важкосередовищну сепарацію, згущування і фільтрацію шламів.

Інститутом ДОННДПЦМ, Україна, проведені дослідження з пошуку способу оброблення лому акумуляторів з метою механізації всього технологічного процесу. В 2003 р. ним розроблена і введена технологія та устаткування для підготовки лому акумуляторів, рис.5.3.

Партії лому акумуляторів, що надходять на переробку, проходять радіологічний контроль і контроль на вибухобезпечність, зважують і розвантажують на спеціальний майданчик. Майданчик бе-

тонований з покриттям із сталевих листів і містить один або декілька зливних рівчачків для збору електроліту, які закриті зверху колосниковими решітками.



1, 22 – кран; 2 – верстат для обробки батарей; 3 – стіл обробний; 4 – ємність для електроліту; 5 – відстійник; 6 – бак для електроліту; 7 – нейтралізатор; 8 – мішалка; 9 – кришка; 10 – насос; 11 – піддон; 12 – гуркіт барабанний; 13,14 – конвеєр стрічковий; 15 – короб; 16 – автовантажувач; 17 – візок; 18 – стіл для зливу електроліту; 19 – укриття насосів; 20 – укриття гуркоти; 21 – стенд; 23 – грейфер; 24 – ваги.

Рисунок 5.3 – Апаратурно-технологічна схема ділянки підготовки (оброки) лому акумуляторів

Розвантажувальний майданчик на будь-якій своїй ділянці має ухил 23° у бік зливних рівчачків, а самі рівчачки - такий же ухил у бік зливних жолобів, по яких електроліт потрапляє в змінні закриті ємності з кислотійкого матеріалу.

Освітлена частина електроліту після відстою, тонкої фільтрації та розливу в транспортні ємності відправляється споживачеві (лакофарбне виробництво) або після нейтралізації у відвал.

На приймальному майданчику лом акумуляторів сортується залежно від матеріалів моноблоків-банок (ебоніт, поліпропілен, поліетилен, полістирол) і завантажується в один ряд у спеціальні касети по 78 шт. кришкою вгору. Касети з акумуляторами складаються вертикально в 34 яруси в один блок і передаються на лінію обробки. Для обробки акумуляторів використовується лінія, яка складається з приймального столу (рольганга) для касет з ломом і верстата для одночасного відрізування кришки та днища. Після відрізування кришки та днища продукти обробки потрапляють на сортувальний стіл, а після сортування на барабанний гуркіт для розділення на металевий і окисно-сульфатні концентрати свинцю. Оброблений лом автомобільних акумуляторів містить близько 60 % свинцю та неметалічні складові – дерево, міпор, пластипор

При використанні дрібнення початкового лому до величини 8, 15 і 25 мм у класі –1 мм концентрується 40...50 % всього свинцю, причому при підвищенні величини дрібнення від 15 до 25 мм вміст свинцю в класі –1 мм трохи збільшується. У класі –1 мм концентруються шлам і деяка кількість пластмаси зокрема матеріали сепараторів.

Виділення органічних матеріалів з цього класу являє собою значні труднощі: при подальшому розсіванні цього продукту (табл. 5.2.) вміст свинцю в класах коливається незначною мірою і матеріал дуже погано змочується. Подальше збільшення великого дрібнення з метою отримання багатшого тонкого продукту, що містить сульфати та оксиди свинцю, і зниження вмісту в ньому органічного матеріалу не забезпечує необхідного результату.

Таблиця 5.2 – Результати ситового аналізу класу – 1мм (при подрібненні до 8мм)

| Клас, мм | Вихід, % | | Вміст Pb, % | Витяжка Pb, % |
|--------------|------------|----------|-------------|---------------|
| | початковий | сумарний | | |
| Початковий | 100,0 | – | 55,86 | 100,0 |
| –1 +0,56 | 16,38 | 16,38 | 52,89 | 15,74 |
| –0,56 +0,20 | 16,89 | 32,27 | 53,41 | 15,42 |
| –0,20 +0,10 | 8,20 | 41,47 | 55,03 | 9,20 |
| –0,10 +0,043 | 10,74 | 52,21 | 53,55 | 10,43 |
| –0,043 | 47,79 | 100,0 | 56,68 | 49,21 |

При розробці технологічної схеми виникло питання про оптимальну нижню межу величини матеріалу, що направляється на збагачення гравітаційними методами у зв'язку з тим, що грохочення тонкого матеріалу викликає певні труднощі й бажано грохочення здійснювати при значній величині. Разом з тим, виділення багатого нижнього продукту значно поліпшить умови металургійного переділу сульфатно-окисної пасти. Тому грохочення після подрібнення слід проводити до класу 1 мм.

Таким чином, в результаті збагачення акумуляторного лому отримують три продукти – концентрат, представлений решітками й контактами та складається зі свинцево-сурьмянистого сплаву; акумуляторний шлам, до складу якого входять сульфат, оксиди свинцю та певна частина органічного матеріалу; хвости, основну масу яких складають полімерні матеріали й незначну частину – свинець (таблиці 5.3 і 5.4).

Таблиця 5.3 – Хімічний склад продуктів збагачення

| Продукт | Визначувані елементи, % | | | | | | | |
|------------|-------------------------|------|------|-------------|-------------|------|------|------|
| | Pb | Sb | Cu | Ca | Mg | Al | Fe | S |
| Концентрат | 86,70 | 6,17 | 0,44 | не виявлено | не виявлено | 0,07 | 0,37 | 0,29 |
| Хвости | 4,36 | 0,36 | 0,04 | 0,87 | 0,92 | 1,90 | 1,86 | 0,06 |
| Шлами | 61,38 | 1,84 | 0,57 | 0,07 | 0,29 | 0,61 | 0,61 | 5,80 |

Таблиця 5.4 – Фазовий склад продуктів збагачення

| Продукт | Зміст, % | | | | |
|--------------------|-------------------|-------------------|-------|------------------|-------------------|
| | Pb _{заг} | PbSO ₄ | PbO | PbO ₂ | Pb _{мет} |
| Концентрат | 91,95 | 2,20 | 14,30 | – | 75,45 |
| Шлам акумуляторний | 72,71 | 30,46 | 23,44 | 6,43 | 12,38 |

На підставі результатів проведених досліджень механізовану обробку лому акумуляторів необхідно проводити за такою технологічною схемою, рис. 5.4. Акумуляторний лом після зливу електроліту дроблять спочатку в щічній дробарці, а потім - молоткастою.

Після виділення акумуляторного шламу шляхом розсівання (клас –1 мм) проводять збагачення класу +1мм у відсадній машині. Перечищення продуктів основної операції відсадження здійснюється в аналогічних відсадних машинах. Перечищення концентрату

основної операції може бути виключений з схеми, оскільки при цьому зміст свинцю трохи підвищується.

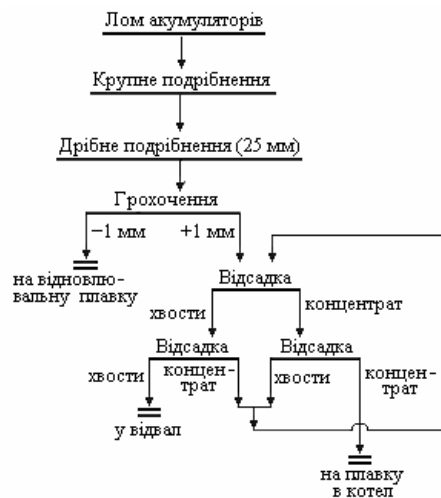


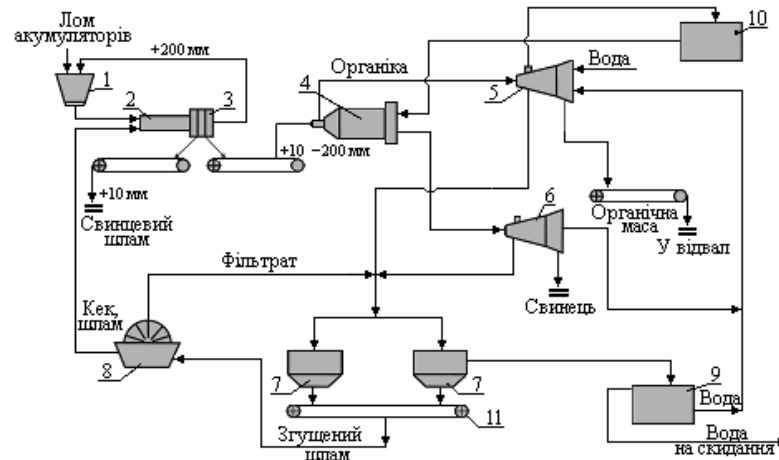
Рисунок 5.4 – Схема підготовки лому свинцевих акумуляторів

У результаті здійснених операцій отримують свинцевий концентрат, що містить 85...87 % свинцю або 92...94 % свинцево-сурм'янистого сплаву; акумуляторний шлам, що містить 60...62 % свинцю та відвальні хвости з 45 % свинцю. Загальна витяжка свинцю складає 96...97 %. Розроблена технологія підготовки акумуляторного лому дозволяє повністю механізувати процес і розділити матеріал, що містить свинець, на продукти, які переробляються роздільно.

Італійська фірма “Тоноллі” розробила технологію підготовки акумуляторного лому з використанням важкосередовищної сепарації. Схеми з використанням важкосередовищної сепарації останніми роками набули широкого поширення. Існують два варіанти вживаних суспензій у важкосередовищній сепарації: штучна й така, що самоутворюється. Слід зазначити, що при роботі на штучному обважнювачі виникає ряд проблем з відмивання готового продукту, ускладнюється схема та збільшується кількість устаткування. Схеми з суспензією, що самоутворюється, вільні від цих недоліків і переважніші.

Фірма “Тоноллі” використовує на своєму обладнанні такі технологічні операції: подрібнення (самоподрібнення) в барабані, класифікацію за класом 10 і 200 мм, важкосередовищну сепарацію з використанням окисно-сульфатного свинцю як обважнювач у су-

спензії (що самоутворюється). Принципова схема процесу підготовки лому акумуляторів представлена на рис. 5.5



1 – бункер; 2 – барабанна сушарка; 3 – барабанне грохочення; 4 – барабанний важкосередовищний сепаратор; 5,6 – барабанний гуркіт для відмивання органіки; 7 – конусні згущувачі; 8 – фільтр; 9,10 – ємність для води.

Рисунок 5.5 – Схема підготовки акумуляторного лому фірми “Тоноллі”, Італія

Одним з різновидів важкосередовищної сепарації акумуляторного лому є спосіб гідросепарації, розробленої інститутом НДКольормет (рис. 5.6).

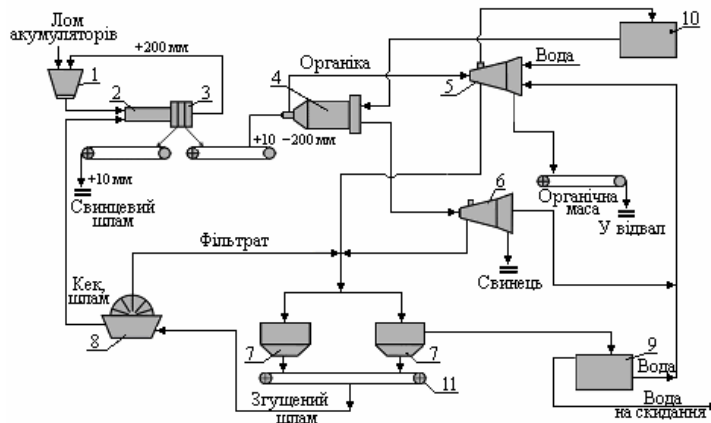


Рисунок 5.6 – Технологічна схема підготовки акумуляторного лому (НДКольормет)

Вихід і вміст основних компонентів у продуктах переробки акумуляторного лому на установці НДКольормет наведені в табл. 5.5. Спосіб гідросепарації акумуляторного лому упроваджений у свинцевому виробництві поліметалічного комбінату Леніногорського, Казахстан.

Таблиця 5.5 – Технологічні показники гідросепарації акумуляторного лому (НДІкольормет)

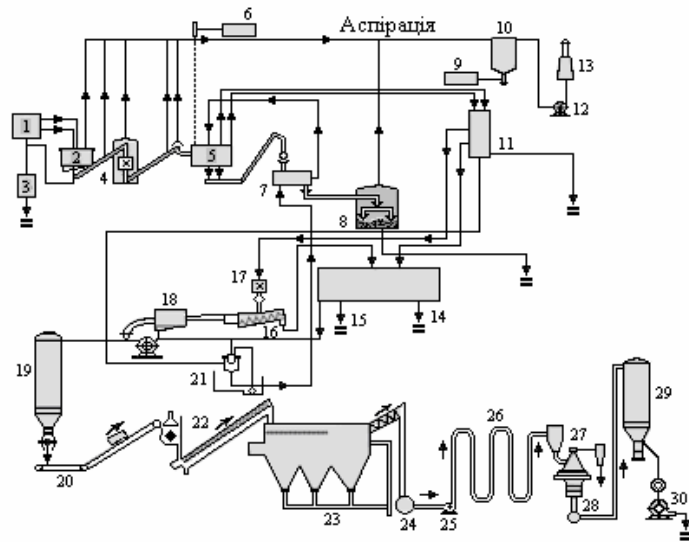
| Продукти | Вихід, % | Вміст, % | | | Витягання, % | | |
|-------------|----------|----------|------|-------|--------------|------|-------|
| | | Pb | Sb | Cl | Pb | Sb | Cl |
| Свинець: | | | | | | | |
| великий | 16,0 | 91,35 | 3,27 | 0,01 | 23,84 | 28,6 | 0,09 |
| дрібний | 17,3 | 89,26 | 5,80 | 0,08 | 25,23 | 54,7 | 0,79 |
| Піски | 21,1 | 71,01 | 0,80 | 0,61 | 24,50 | 9,1 | 6,91 |
| Шлам | 23,1 | 66,88 | 0,57 | 0,35 | 25,28 | 7,1 | 4,42 |
| Органіка: | | | | | | | |
| корпусів | 15,1 | 2,37 | 0,03 | 0,64 | 0,58 | 0,3 | 5,18 |
| сепараторів | 7,4 | 4,73 | 0,05 | 20,71 | 0,57 | 0,2 | 82,61 |

Наведені вище технологічні схеми підготовки лому акумуляторів мають загальний недолік – суміш полімерних матеріалів: ебоніт, полівінілхлорид, поліпропілен відправляють на звалище.

Німецькою фірмою “Браубах Гмбх” запропонована нова ідеологія в підготовці лому акумуляторів. Використовувані до початку 80-х років ХХ сторіччя способи підготовки лому акумуляторів були спрямовані переважно на те, щоб отримати концентрати з максимальним вмістом свинцю. Збір, утилізація або навіть нейтралізація кислоти, не були метою переробки. Полімерні матеріали - суміш ебоніту, полівінілхлориду та поліпропілену відправлялася на звалище. Для отримання екологічно чистих продуктів для подальшої металургійної переробки необхідно було розробити нові способи обробки, які давали б можливість утилізації по можливості всіх компонентів акумуляторного лому, причому потрібно було досягти максимально високого ступеня витягання цінних компонентів, щоб у результаті утилізації відходів не отримати тритичні відходи.

Технологічна схема підготовки лому акумуляторів, на прикладі металургійного заводу з виробництва свинцю на заводі Браубахе, Німеччина, представлена на рис. 5.7.

Лом акумуляторних батарей, що надходить, готується аналогічно як на фірмі “Тоноллі”, Італія - в спеціальній дробарці із заданим зусиллям різання. При цьому кислота збирається й надходить на утилізацію. Після подрібнення лом потрапляє в барабан вологого грохочення, де при подачі технологічної води та карбонату натрію проводиться виділення пастоподібних компонентів суміші.



1- складу лому; 2 - бункер живильник; 3- ємності для кислоти; 4 - дробарки; 5 - барабан вологого грохочення; 6 - ємність для соди; 7 - фільтрпрес; 8 - бункер для пасти; 9, 10 - фільтри; 11- сепаратор; 12, 25, 30- насоси; 13- димар; 14 - ебоніт; 15- полівінілхлорид; 16 - спіральний класифікатор; 17- млин; 18 - барабан промивальний; 19 - бункер; 20 - мокрий помол з конвеєром; 21 - ємність оборотної води; 22 - шнек зневоднювання; 23 - промивальний барабан;

Рисунок 5.7 – Технологічна схема підготовки акумуляторного лому на заводі Браубахе, Німеччина

Пасту зневоднюють у фільтрувальному пресі, а потім направляють на металургійний переділ. Фільтрат фільтрувального пресу повертається в барабан вологого грохочення.

На наступному етапі процесу тверді матеріали за допомогою гідродинамічного сепаратора розділяються на фракції: метал решіток - ебоніт/полівінілхлорид/поліпропілен. Витяжка складає приблизно 92 % для полімерних матеріалів, а решітки із вмістом металу 96 % можуть безпосередньо подаватися в плавильну піч.

Підвищення ступеня чистоти фракції поліпропілену до 97 % досягається надалі шляхом послідовного виконання етапів: подрібнення, сортування та промивки. Подрібнення матеріалу, що подається, до величини 40 мм проводиться за способом вологого помолу з використанням технологічної води.

Попереднє очищення поліпропиленової фракції відбувається повністю автоматично. Вказані значення витяжки можна досягти тільки в тому випадку, коли в якості речовини флотації застосовується виключно чиста вода. У цьому випадку ми маємо справу із

замкнутим оборотним циклом з інтегрованою ділянкою освітлювання.

Ступінь чистоти приблизно 97 % для повторного використання поліпропиленової фракції не є задовільним. Тому в процес обробки був включений додатковий рівень очищення. Ця установка з продуктивністю 1500 кг/годину дозволяє отримувати очищення понад 99,5 %. Залишкове забруднення складається переважно з речовин схожих на поліпропілен, які при використанні відповідних систем фільтрів можуть бути видалені надалі. Очищена заздалегідь поліпропиленова фракція потрапляє, після проходження операції магнітної сепарації на операцію вологого подрібнення. У рамках цього технологічного етапу відбувається інтенсивне очищення шляхом "водного помолу". Подрібнений до величини 8мм матеріал подається за допомогою шнека в дозованому та заздалегідь зневодненому вигляді на промивальний лоток. У лотку суміш води та поліпропілену турбулізується і за рахунок цього створюються необхідні для ретельного відмивання умови. Відокремлені (відмиті) від поліпропілену забруднення осідають у лотку. Очищений поліпропиленовий розмолотий матеріал віддається шнеком з лотка на зневоднююче грохочення. На стадії зневоднення подрібнений матеріал проходить через сушку, де за рахунок використання різниці швидкостей, температури та часу витримки матеріалу в зоні сушки відбувається видалення вологи.

На наступному етапі процесу подрібнений матеріал дозатором подається на пневматичну установку класифікації. Очищений таким чином роздроблений матеріал за допомогою пневмотранспорту подається в два бункери. Обидва бункери оснащено центральним фільтром повітря, що виділяється, і мають виброднища для безперешкодного виходу роздробленого матеріалу. Для безпосереднього живлення установки того, що компаундує є додатковий пневматичний подаючий пристрій. Ступінь подальшого очищення працює повністю в автоматичному режимі.

На наступному етапі, який також працює на воді, ебонітова фракція відділяється від полівінілхлориду. Отримуваний таким чином горючий матеріал з успіхом використовується в цементній промисловості.

З 60000 т/рік акумуляторного лому, що переробляється, в даний час залишається тільки фракція полівінілхлориду приблизно 300 т/рік, або 0,5 %, яка не може утилізуватися за даною технологією, але може бути використана для піролізу.

Разом з класичною переплавною фракцій із вмістом свинцю - металу решіток і пасти, в даний час залишаються як проблематичні кінцеві продукти - сульфатна сірка та акумуляторна кислота. Одна третина цієї кислоти на сьогоднішній день знаходить застосування для нейтралізації сильно лужних стічних вод (наприклад, у виробництві алюмінію) або ж як травильна кислота. Третина весь час зростаючої кількості акумуляторної кислоти, що залишається, повинна в даний час ще знайти область застосування. Як тільки дослідна установка для сіркоочистки акумуляторної пасти буде замінена виробничою установкою відповідної продуктивності, з'явиться можливість і цю останню третину переробляти у високоякісний продукт замість того, щоб генерувати гіпс, який необхідно зберігати на звалищах з особливим дозволом.

Останніми роками з'явилася низка повідомлень про розробку технологічних процесів заснованих на глибокій обробці початкової сировини та подальшої переробки промпродуктів. Раціональна технологія, що відповідає сучасним екологічним вимогам, при потужності виробництва 4000...4500 т/рік, була створена на базі підприємства "Крімет", Новосибірськ, Росія .

З метою усунення недоліків, властивих "мокрій" схемі переробки лому акумуляторів, при забезпеченні високого рівня витяжки цінних компонентів у товарну продукцію прийнята "суха" технологія переробки з проведенням десульфурізації на стадії плавки за рахунок реакційного характеру взаємодії між сірковмісними сполуками та кальцинованою содою, що запобігає викидам сірки в газову фазу. Запропонована інститутом "Гинкольор" технологія плавки сировини без проведення десульфурізації може бути реалізована тільки на спеціалізованих підприємствах, що мають технологічне устаткування з утилізації сірки.

Технологія підприємства "Крімет", рис. 5.8, заснована на попередній обробці акумуляторного лому з відділенням органічної фракції (ОФ) і виділенням металізованої (МФ) та оксидно-

сульфатної (ОСФ) свинецьвмісної фракцій. ОФ сортується, відмивається та подрібнюється для відправки споживачеві. МФ переробляється методом безфлюсової перепплавки тигля з отриманням чорного сурм'янистого свинцю. ОСФ переробляється методом содової відновної плавки з отриманням чорного малосурм'янистого свинцю.

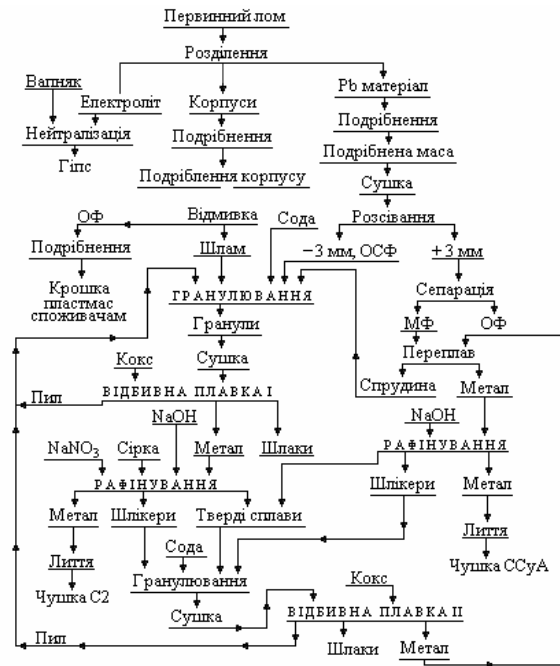


Рисунок 5.8 – Технологічна схема переробки акумуляторного лому на підприємстві “ КРИМЕТ“, Росія

Лом акумуляторів містить не більше 55 % свинцю, половина якого присутня у вигляді сплаву з 3,56 % сурми (пластини, перемички, клеми). Решта частини свинцю представлена у вигляді начинки, що складається з суміші порошоків металу, оксидів і сульфатів при вмісті менше 1 % сурми. У акумуляторному ломі до 20 % маси припадає на ОФ (ебоніт, пік, поліетилен, поліпропілен, полівінілхлорид, тканини), до 10 % - на залишки електроліту, до 2 % - на чорний метал (ручки, стяжки). Вміст сірки в ломі складає до 3,5 %.

Початковий акумуляторний лом піддають обробці. З відсіку шихтарника його подають на майданчик перед пресом гільйотини. Лом сортують за типорозмірами та матеріалом корпусів і подають у прес для відділення кришок разом з клемами та перемичками. При цьому відбувається руйнування матеріалу кришки, що дозволяє розділити свинецьвмісний матеріал і органіку. Залишки електроліту

зливають у бункер нейтралізації, розташований безпосередньо перед пресом, де нейтралізують кислоту вапняком з утворенням сульфату кальцію (гіпсу). Звільнені корпуси та кришки сортують за типом матеріалу. Поліпропіленові та ебонітові корпуси роздільно направляють на переробку. Матеріал подрібнюють на вертикальній роторній дробарці до величини –50 мм і подають в реактор для відмивання від залишків свинецьвмісної начинки. Свинецьвмісну начинку у вигляді пакетів направляють на подрібнення до величини – 50 мм у роторну дробарку. Подрібнення проводять з метою руйнування пакетів свинцевих пластин, шматків порошкового матеріалу, що необхідне для ефективної сушки матеріалу та його подальшого розсіювання.

Далі свинецьвмісний матеріал завантажують у барабанну піч для сушки до залишкової вологості 4 % з подальшою подачею на вібросито, проходячи через яке він розділяється на надрешітний продукт величиною +3 мм (металевий свинець, шматки ОФ) і підрешітний продукт великою –3 мм (ОСФ). Надрешітний продукт з вібросита проходить по каналу колінчастого пневмосепаратора, де розділяються шматки важкого металевого свинцю та набагато легшого, органічного матеріалу. Для зниження запилення при транспортуванні та плавці у відбивній печі ОСФ гранулюють у чашовому грануляторі разом з кальцинованою содою та пилом. Промпродукти від рафінування, що містять підвищені кількості сурми, гранулюються з кальцинованою содою самостійно. Отримані гранули розміром 6...10 мм направляють у барабанну піч для підсушування та зміцнення.

Аспіраційні гази від дробарки, барабанних сушилок і вібросита з пневмосепаратором очищають від пилу у вихрових фільтрах і через димар скидають у атмосферу. Всі переміщення продуктів при обробці здійснюються із застосуванням стрічкових конвеєрів. Кінцеві продукти затарюють у контейнери для відправки на подальшу переробку або споживачеві.

Отримані при обробці початкової сировини гранули ОСФ і МФ роздільно переробляють з отриманням м'якого свинцю в першому випадку та сурм'янистого свинцю - в іншому.

Спеціально для переробки лому акумуляторів було розроблено таке устаткування.

Дробильне (що подрібнює):

- прес гільйотини для обробки корпусів акумуляторних батарей;
- дробарки для пластмас з вертикальним і горизонтальним розташуванням ротора;
- дробарка для свинецьвмісної начинки з горизонтальним розташуванням ротора.

Устаткування сухої сепарації:

- вібросито для класифікації сухої свинецьвмісної начинки;
- пневмосепаратор для розділення металу й органіки.

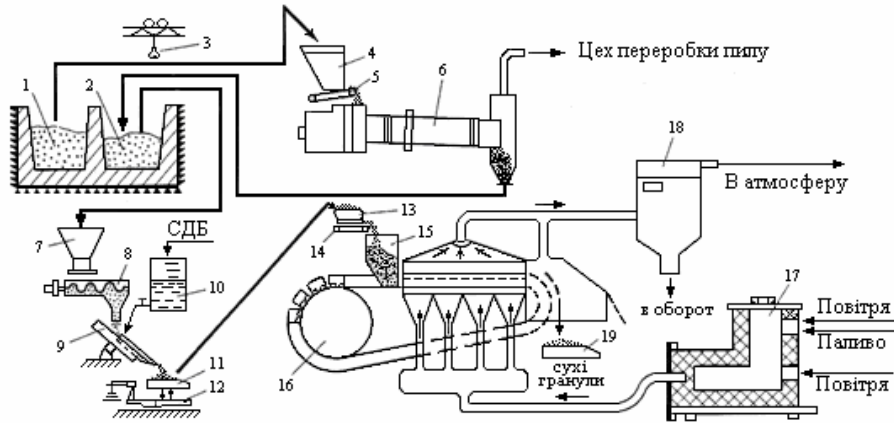
Основні показники комплексної технології переробки лому акумуляторних батарей (табл. 5.6) показали ряд переваг цього процесу:

- практично повна утилізація матеріалів корпусів акумуляторів;
- роздільна переробка МФ і ОСФ свинецьвмісного матеріалу;
- якісна обробка лому, що забезпечує отримання сплавів марки: С2, ВУС-1, Ссуа та інших при незначному їх коректуванні за складом;
- високе витягання цінних компонентів сировини в товарні продукти при доопрацюванні промпродукту, %: свинцю - 92; сурми - 88; поліетилену та ебоніту - 97.

Таблиця 5.6 – Витяжка компонентів при переробці лому акумуляторів, %

| Операції | Pb | Sb | S | ОФ |
|-------------------------|------|------|------|------|
| Стадія обробки: | | | | |
| ОФ | 2,0 | 1,0 | 1,5 | 97,0 |
| МФ | 41,0 | 79,0 | 2,5 | 1,0 |
| ОСФ | 57,0 | 20,0 | 84,4 | 2,0 |
| Переділ переробки ОСФ: | | | | |
| чорновий метал від ОСФ | 94,7 | 74,8 | 6,8 | – |
| свинець С2 | 91,8 | 0,5 | – | – |
| Переділ переробки МФ: | | | | |
| чорновий метал від МФ | 83,0 | 85,0 | 25,0 | – |
| сурм'янистий сплав Ссуа | 98,4 | 98,5 | – | – |
| Крізна витяжка в: | | | | |
| свинець С2 | 44,8 | – | – | – |
| сплав Ссуа | 47,2 | 88,0 | | – |
| крихта | – | – | – | 97,0 |

Являє значний інтерес підготовка свинцевої сировини та, зокрема, окисно-сульфатної частини акумуляторного лому до плавки методом обливання, що виключає недоліки існуючих технологій, рис. 5.9.



1 – відсік з початковою шихтою; 2 – відсік з підсушеною шихтою; 3 – кран грейфера; 4, 7, 13, 15 – бункери; 5, 14 – стрічковий живильник; 6 – сушильний барабан; 8 – двохвальний змішувач; 9 – чашковий гранулятор; 10 – мірний бак; 11, 19 – мірні ємності; 12 – ваги; 16 – агломашина; 17 – топка; 18 – рукавний фільтр.

Рисунок 5.9 – Апаратурно-технологічна схема підготовки вторинної свинецьвмісної сировини до електроплавлення

Початковими матеріалами були:

1. окисно-сульфатна частина акумуляторного лому цеху обробки;
2. свинцевий кек цеху високотемпературного вилуговування цинкових кеків;
3. свинцевий пил (оборотний);
4. вапняк.

Як пов'язуючу (в'язку) речовину, при обливанні шихт застосовували водний розчин сульфітно-дріжджової браги (СДБ), що є продуктом біохімічної переробки сульфітного луку. Випробування проводили з трьома складами шихт розрахованих на отримання шлаку, що містить, %: 25 – FeO; 25– SiO₂; 25– CaO:

| Матеріал | Шихта 1 | Шихта 2 | Шихта 3 |
|----------|---------|---------|---------|
| 1 | 58,5 | 52,6 | 62,8 |
| 2 | 23,4 | 23,2 | 15,8 |
| 3 | 8,8 | 15,8 | 15,1 |
| 4 | 9,3 | 8,4 | 6,3 |

Початкові матеріали змішували в заданому співвідношенні у відсіку краном грейфера. Шихту (таблиці 5.7 і 5.8) підсушували в сушильному барабані діаметром 1,4 м, завдовжки 8 м і завантажували в приймальний бункер, встановлений над чашковим гранулятором. З бункера шихту розвантажували тарільчатим живильником діаметром 800 мм у двохвальний змішувач діаметром 350 мм і довжиною 3000 мм та подавали на чашковий гранулятор діаметром 2000 мм з висотою борту чаші 300 мм. Дещо нижче за місце надходження шихти на чашу гранулятора подавали струменем СДБ.

Таблиця 5.7 – Хімічний склад початкових матеріалів, %

| Матеріал | Pb | Zn | Cu | Fe | S _{зар} | SO ₄ | SiO ₂ | CaO | Cl | C |
|----------|-------|------|------|-------|------------------|-----------------|------------------|-------|------|------|
| 1 | 69,02 | 1,14 | 0,16 | 2,85 | 7,79 | 6,78 | 4,14 | 0,93 | 1,51 | 2,95 |
| 2 | 18,12 | 5,22 | 0,25 | 10,18 | 10,64 | 7,76 | 10,30 | 1,90 | 0,08 | 2,34 |
| 3 | 55,88 | 2,13 | 0,41 | 2,67 | 7,28 | 6,01 | 1,28 | 1,4 | 7,74 | 0,23 |
| 4 | – | – | – | 0,10 | – | – | 0,80 | 54,50 | – | – |

Таблиця 5.8 – Фізична характеристика початкових матеріалів

| Матеріал | Вміст фракції (мм), % | | | | | | | | Насипна маса, г/см ³ | Вологість, % |
|----------|-----------------------|--------|-------|---------|-----------|----------|-----------|-------|---------------------------------|--------------|
| | +10 | –10 +3 | –3 +1 | –1+0,63 | –0,63+0,2 | –0,2+0,1 | –0,1+0,05 | –0,05 | | |
| 1 | 1,0 | 1,0 | 5,1 | 3,1 | 5,8 | 5,5 | 8,5 | 70,0 | 2,44 | 20,1 |
| 2 | 8,9 | 21,9 | 25,8 | 12,0 | 9,2 | 13,2 | 5,2 | 3,8 | 1,45 | 13,5 |
| 3 | – | 3,0 | 30,8 | 9,0 | 9,5 | 1,1 | 0,7 | 45,9 | 1,665 | 1,8 |
| 4 | 21,5 | 75,0 | 1,5 | 1,0 | 0,8 | 0,2 | – | – | 1,555 | 0,6 |

Катана шихта розвантажувалася з чаші гранулятора в піддон і після зважування та випробування її через проміжний бункер завантажували для сушки в завантажувальний бункер агломашини, що діяла безперервно, з площею дуттьових камер 0,55 м² з дуттям теплоносія від низу до верху. Сушку вологих гранульованих шихт на агломашині проводили газо-повітряною сумішшю, отриманою в спеціально сконструйованій топці, встановленій поблизу агломашини.

Повітря для спалювання палива подавали від повітродувки продуктивністю 5000 м³/год і тиску 29,4 кПа. Гази очищали в рукавному фільтрі ФВ-45, оснащеному рукавами з двошарового нітрону, а потім гази викидали в атмосферу через димар. Оптимальна вологість шихти при її гранулюванні на чашковому грануляторі дорівнює 10...12 %. При використанні як водний розчин СДБ, що по-

в'язує, в шихту додатково вводиться 3...5 % води, що зумовило підсушування початкових шихт до вологості менше 8 %.

Підсушування негранульованих шихт з початковою вологістю 14,5...16 % проводили при температурі на вході в сушильний барабан 400...550 °С і на виході з нього 100...140 °С. Продуктивність сушильного барабана за сухою масою і вологою, що видаляється, склала відповідно 3,5 і 0,28 т/год. Згідно з пилегазовими вимірюваннями, кількість газів на виході з барабану дорівнювала 20...50 $\text{нм}^3/\text{год}$, а їх запиленість максимально досягала 7 $\text{г}/\text{нм}^3$, що відповідало пиловиносу 0,41 % від маси шихти. У газах містилося 0,04...0,1 $\text{г}/\text{нм}^3$ смолянистих речовин, при конденсації в пилі їх вміст був нижчий 3 %. Уловлювання такого пилу в рукавних фільтрах і в апаратах вологого очищення газів не представляє труднощів. Насипна маса негранульованих шихт дорівнює 1820...1977 $\text{кг}/\text{м}^3$, а гранульованих – 1449...1570 $\text{кг}/\text{м}^3$. Вологі гранули володіли високою міцністю на роздавлювання (до 2 $\text{кг}/\text{гранулу}$ для гранул діаметром 8 мм), що підвищується з підсушуванням.

Метою сушки гранульованої шихти, окрім підвищення міцності гранул, було видалення вологи, присутність якої може викликати “бавовну” при плавлі в електропечі. Експериментально встановлено, що при температурі теплоносія 180 °С і вище та при нагріві маси гранул вище 130 °С відбувалося samozагорання органічної шихти, що приводило до інтенсивного виділення смолянистих органічних речовин у газову фазу за рахунок піролізу пластмас і, як наслідок, до їх викиду в навколишнє середовище. У зв'язку з цим температура теплоносія не повинна перевищувати 170 °С.

З підвищенням питомої продуктивності з 13,4 до 21,9 $\text{т}/(\text{м}^2 \cdot \text{добу})$ при зіставних витратах теплоносія та його температури вологовиділення зросло з 1,556 до 2,207 $\text{т}/(\text{м}^2 \cdot \text{добу})$, знижувалася витрата палива, підвищувалася залишкова вологість підсушеної шихти з 1,39 до 2,07 %. У процесі транспортування, сушки й пересипок підсушених гранул спостерігалось незначне збільшення виходу фракцій –3 мм: для шихти 2 – з 2,8 до 5,1 % і для шихти 3 – з 4,9 до 6,6 %. За даними матеріального балансу, вихід підсушеної гранульованої шихти склав 99,69 %. У пил перейшло 0,16 % шихти

від маси завантаженої шихти на агломашину. Втрати й нев'язність балансу були незначними (0,15 %).

Аналіз початкових шихт і продуктів сушки на зміст свинцю, цинку, сірки, хлору та вуглецю показав їх розподіл пропорційно виходу продуктів сушки. Пилогазові вимірювання проводили при температурі теплоносія 170...220 °С перед колектором дуттьових камер агломашини. При цьому пилогазовий потік на виході з укриття агломашини характеризувався такими параметрами:

| | |
|---|-------------|
| Температура, °С..... | 75...100 |
| Розрідження, Па..... | 50...70 |
| Кількість газів, нм ³ /т сухих гранул..... | 2200...2500 |
| Запилена газів, г/нм ³ | 0,2...0,5 |

Гази містять, %: 0,0...0,05 – SO₂; 1,1...1,5 – CO₂; 19...19,5 – O₂; 0,0003...0,002 – С. У них присутня також 46,5...56,7 г/нм³ вологи. Точка роси таких газів складала 37...40,5 °С. Очищення газів від пилу проводили до залишкового вмісту 37 мг/нм³ при питомому газовому навантаженні на тканину 0,76...1,2 м³/(м²·хв).

Вивчення характеристики пилогазового потоку при сушці гранульованої шихти, окатанної із застосуванням СДБ, при температурі теплоносія 160...170 °С показало, що в порівнянні з існуючою технологією підготовки шихти до електроплавлення вміст смолянистих речовин знижується з 500 до 26 мг/нм³. При цьому в газовій фазі після сушки гранульованої шихти були відсутні токсичні органічні речовини, що утворюються в результаті піролізу пластмасової шихти, що становить. При температурі теплоносія 180 °С і вище відбувалося займання та спікання гранульованої шихти, що приводило до підвищення вмісту смолянистої органіки в газах, що виділяються, до 450 мг/нм³.

Розроблена технологія підготовки вторинної свинцевої сировини до електроплавлення дозволяє:

- виключити викиди в навколишнє середовище смолянистої органіки;
- здійснити очищення газів від свинецьвмісного пилу;
- підвищити питомого проплавлення електропечі та зменшення витрат електроенергії за рахунок збільшення газопроникності шару шихти;
- знизити витрату коксу за рахунок вуглецю, що міститься в СДБ;
- збільшити витяжку свинцю в метал за рахунок усунення пилу, який

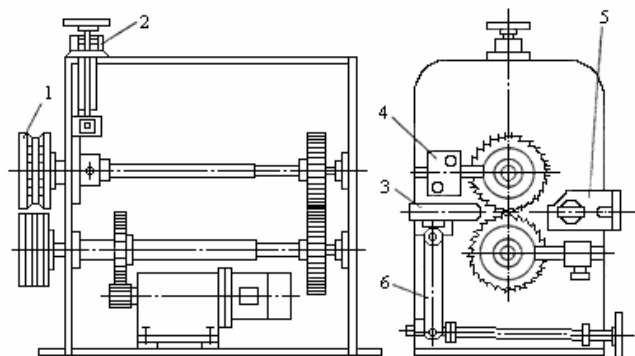
утворюється в місцях пересипок гранульованого матеріалу та при електроплавленні.

Підготовка лому кабелю, що освинцьоване. Лом кабелю, що потрапляє на переробку, характеризується великою різноманітністю типів і видів. Первинна переробка освинцьованого кабелю, здійснюється механічним способом і/або термічним – випаленням у печі. Обробка лому кабелю механічним способом здійснюють на лініях, які складаються з: алігаторних ножиць, комплекту кабелерозділювальних верстатів, обробного столу і ємностей (відсіків) для продуктів оброблення.

Основним агрегатом у цьому технологічному ланцюзі є кабелероздільні верстати. Відомо декілька варіантів верстатів, які відрізняються принципом розрізання зовнішніх кабельних оболонок, в т.ч. і зі свинцю:

- трьома роликівими (дисковими) ножами, які розташовані через 120° по перетину кабелю;
- профільними П-подібними ножами, які із зусиллям притискають до кабельної оболонки;
- ножа, який розпорює оболонки при подачі кабелю назустріч ножу.

Найчастіше зустрічаються верстати третього варіанту, наприклад, Данської фірми “СІСО” та інституту ДОННДПЦМ, Україна, рис. 5.10.



1 – приводний шків; 2 – механізм регулювання під діаметр кабелю; 3 – вузол розрізання (ніж); 4 – чистильник; 5 – направляюча втулка; 6 – механізм регулювання різання та розкриття кабельної оболонки.

Рисунок 5.10 – Кабелероздільний верстат “ДОННДПЦМ”

Технологія включає різання кабелю на мірні шматки на алігаторних ножицях; сортування кабелю за діаметрами; подовжнє різання його на кабелероздільному верстаті з розворотом оболонки

кабелю; обробка та сортування за виглядом металу жили та матеріалу ізоляції; очищення жили від ізоляції; пакетування міді, алюмінію, свинцю. Готова продукція відповідає технічним вимогам за ГОСТ 1639-93.

Переробка відходів виробництва свинцевих акумуляторів. При виробництві свинцевих акумуляторів утворюється ряд відходів, які можна умовно розділити на дві групи, - металізовані промпродукти, до яких належать негативні електроди – ізгар, прутки, грати, і оксидно-сульфатні; позитивні електроди – кек нейтралізації сірчанокислотних стічних вод, паста намазочної ділянки. Для визначення оптимальних умов процесу підготовки шихти та електроплавлення одним з найважливіших є питання про фазовий і хімічний склад свинцево-сурм'яних відходів виробництва акумуляторів. Відходи акумуляторного виробництва є свинцево-сурм'яні промпродукти. Хімічний склад відходів акумуляторного заводу наведено у табл. 5.9.

Таблиця 5.9 – Хімічний склад свинцево-сурм'янистих відходів акумуляторного заводу, %

| Відходи | Pb | Sb | Na ₂ O | S | Cl | Cu | As | SiO ₂ | CaO | Al ₂ O ₃ | Fe |
|---|-------|------|-------------------|------|-----|----|----|------------------|-----|--------------------------------|-------|
| Суха крихта свіжо-намазаних пластин | 86,0 | 4,5 | 0,09 | 0,2 | 0,1 | – | – | – | – | – | 0,02 |
| Свинцева паста набивання | 85,5 | 4,6 | 1,3 | 0,2 | 0,1 | – | – | – | – | – | 0,07 |
| Шлам вентиляційної системи | 85,2 | 4,75 | 0,095 | 8,35 | 0,1 | – | – | 0,24 | 0,1 | 0,095 | 0,10 |
| Гар ливарних казанів | 83,95 | 8,25 | 0,17 | 0,33 | 0,1 | – | – | – | – | – | 0,084 |
| Кек нейтралізації сірчанокислотних стоків | 54,6 | 0,14 | 0,30 | 5,94 | 0,1 | – | – | – | – | – | 0,63 |

Свинцево-сурм'яні відходи суттєво відрізняються як за вмістом свинцю (від 45 до 86 %), так і за вмістом домішок. Вміст сурми коливається від 0,4 % у кеку нейтралізації сірчанокислотних стоків до 14,4 % у згарові з ливарних казанів. Також у широких межах коливається вміст сірки та оксиду натрію. Рідкі пасти містять більше 30 % вологи. Хімічний аналіз окремих проб відходів виробництва акумуляторів показує присутність в них у незначних кількостях

домішок, %: <0,1 – Sn; <0,1 – Bi; 0,5...1,5 – CaO; <0,5 – MgO; 2,0 – SiO₂.

Складний хімічний і мінералогічний склад свинцевих відходів припускає протікання при сушці сирих гранул і подальшого електроплавлення значної кількості хімічних реакцій, у результаті яких утворюються чорновий свинець і шлак. Термічний аналіз проб і подальший мінералогічний аналіз дозволять деякою мірою розкрити хімізм процесів плавки свинцевовмісних відходів, що у свою чергу дасть можливість вносити корективи до складу шихти для найбільш ефективного проведення процесу.

Визначення оптимальних умов обливання шихти. Сирі окатиші отримують з дрібнодисперсних відходів виробництва акумуляторів, до числа яких входять крихта свіжо намазаних пластин, паста набивання, шлак вентиляційної системи, кек нейтралізації та інші, у присутності матеріалу, що пов'язує. Умови обливання для різних матеріалів підбирають дослідним шляхом, табл. 5.10

Таблиця 5.10 – Результати дослідів з грануляції відходів виробництва акумуляторів

| Номер дослідів | Компоненти шихти, що пов'язують, г | Тривалість обливання, хв | Вихід гранул >8 мм, % | Показник міцності на стиснення кг/гранула |
|----------------|--|--------------------------|-----------------------|---|
| 1 | Рідке скло | 15 | 85 | 5,7...6,1 |
| 2 | Дефекат, 10 | 15 | 85 | 6,0...6,5 |
| 3 | Дефекат, 10 Рідке скло, 6 | 10 | 87 | 6,5...7,0 |
| 4 | Дефекат заздалегідь обробляли рідким склом Дефекат, 10 Рідке скло, 6 | 8 | 90 | 7,0...7,5 |
| 5 | 3 дефекату готували водну пульпу при ж:т=1:2 Дефекат, 10 Рідке скло, 2 | 5 | 90 | 7,5...8,0 |

Для визначення оптимальних параметрів процесу підготовки шихти, що містить дрібнодисперсні відходи виробництва свинцево-кислотних акумуляторів, використана установка, що є гранулято-

ром діаметром 330 мм, з регульованим кутом нахилу чаші та змінною швидкістю її обертання.

Як матеріал, для пов'язування, використовували рідке скло (силікат натрію), розбавлене водою у співвідношенні 1:5. Витрата матеріалу, для пов'язування коливала в межах 24 % від маси свинцевих відходів. Кут нахилу чаші 30...45°. Швидкість обертання варіювали в межах 20...50 хв⁻¹. При отриманні гранул з вологістю >7 % їх потрібно піддавати сушці. Сушку окатишів проводять дуже повільно, щоб попередити можливу появу тріщин або повне руйнування (“шок”), під дією водяної пари що виділяється усередині окатишів. Отримані в лабораторних умовах гранули мають достатньою міцність і відповідають діючим нормам, за якими сирі окатиші не повинні руйнуватися при 15-кратному скиданні з висоти 300 мм.

Крім того, як матеріал, для пов'язування, використані відходи цукрової промисловості – дефекат, що містить: 80...85 % вуглекислого кальцію; 2 % сахарози; 23 % винищити у вигляді солей різних кислот; 9...10 % безазотистих органічних речовин. Очевидно, що окрім використання речовини дефекату, як пов'язуючу, цілком можна замінити в шихті електроплавлення вапняк або частину необхідної соди.

Експерименти за визначенням оптимальних умов грануляції були поставлені при різному співвідношенні дефекату, рідкого скла та свинцевих відходів виробництва акумуляторів. Від гранульованого матеріалу відбирали окатиші діаметром 8...12 мм і за відомою методикою визначали міцність сирих гранул. У табл. 5.11 наведені результати дослідів, при яких вдалося досягти кращих результатів.

Аналіз даних табл. 5.11 дозволяє зробити такі висновки.

1. Присутність у шихті дефекату (до 5 %) сприяє підвищенню міцності отримуваних сирих гранул (досліди 2...5).

2. Якнайкращі результати отримані в разі, коли дефекат на грануляцію подається у вигляді пульпи з водою відносно 1:2 (дослід 5).

3. Одночасно зі зміцненням гранул введення дефекату в шихту, що містить свинцеві відходи виробництва акумуляторів, підвищує вихід готових гранул діаметром >8 мм (з 85 до 90 %).

4. Тривалість грануляції при введенні в шихту дефекату та рідкого скла зменшується порівняно з грануляцією з тим, що одним пов'язує, в 3 рази.

Таблиця 5.11 – Технологічні показники з обливання свинцевовмісних матеріалів

| Номер дослід-ду | Завантажено, кг | | | | | | | | Час грануляції, хв | Отримано окатишів, кг | Вихід гранул діам. >5 мм, % |
|-----------------|-----------------|-------|-------------------|------|----------------------|------------|------|------|--------------------|-----------------------|-----------------------------|
| | суха крихта | паста | кек нейтралізації | гар | шлам вентил. системи | рідке скло | вода | сода | | | |
| 1 | 4000 | – | 500 | – | – | 20 | 40 | – | 120 | 4200 | 92 |
| 2 | 4000 | – | 500 | – | – | 10 | 20 | 10 | 150 | 4200 | 90 |
| 3 | 5000 | – | 500 | – | – | 30 | 20 | – | 180 | 5200 | 90 |
| 4 | 2000 | – | 500 | 2000 | 2000 | 20 | 10 | – | 180 | 6300 | 94 |
| 5 | 3000 | – | 250 | 2000 | – | 10 | 20 | – | 150 | 5100 | 94 |
| 6 | 4000 | 1000 | 250 | – | – | 10 | 20 | – | 180 | 5100 | 92 |
| 7 | – | 2000 | 250 | 3000 | – | 15 | 15 | – | 180 | 5150 | 94 |
| 8 | – | 3000 | 250 | – | 2000 | 10 | 20 | – | 150 | 5150 | 94 |

Процес відновлення свинцевого агломерату в шахтній печі.
Рівняння, що характеризує початковий і кінцевий стан процесу відновлення, має такий вигляд:



Проте взаємодія між оксидами металів і вуглецем обмежується поверхнею їх зіткнення, тобто відбувається в незначних межах. Домінуючу роль відіграють реакції



У даний час такої точки зору на механізм відновлення дотримуються більшість металургів. Швидкість оборотної реакції між С і CO₂ обумовлює швидкість процесів відновлення.

При зміні температури рівновага цієї реакції зрушується, що підтверджується рис. 5.11. Там же показані рівноважні криві, що характеризують відновлення оксидів свинцю, цинку і заліза і виділені області концентрацій оксиду вуглецю, в яких сума С+CO₂ рівна 100 %. На рис. 5.11 видно, що для свинцевої плавки необхідна

слабо відновна атмосфера (30...50 % CO). Це пояснюється тим, що свинець має меншу спорідненість до кисню, чим цинк і залізо.

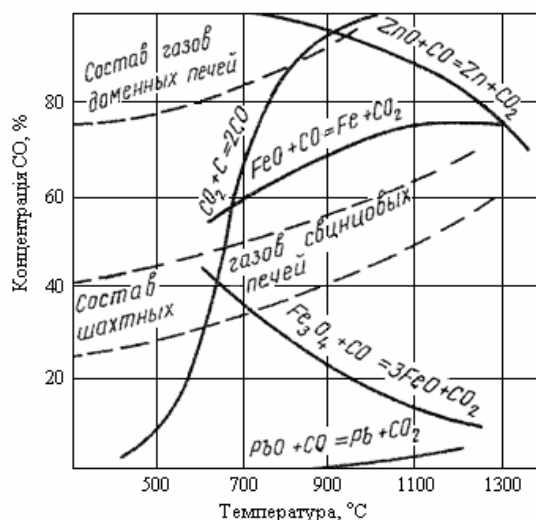


Рисунок 5.11 – Криві рівноваги відновлення оксидів

Теорію процесів відновлення оксидів детально та глибоко розробляли вітчизняні й зарубіжні вчені. У вітчизняній літературі є дві точки зору на механізм процесу відновлення оксидів.

Байков Л.А. розглядає оксиди як певну систему, що перебуває в рівноважному дисоційованому стані по відношенню до зовнішніх умов, а пружність дисоціації оксиду залежить від тиску кисню в навколишньому середовищі. Залежно від температури, дисоціація оксидів протікає таким чином:



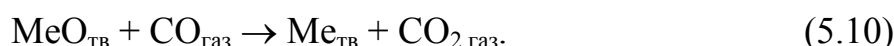
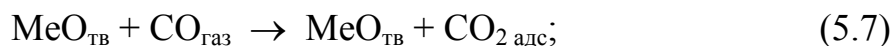
Процес відновлення здійснюється в дві стадії:

- 1) дисоціація оксиду з виділенням кисню;
- 2) дисоційований кисень з'єднується з відновником.

У результаті проведення досліджень поряд учених були внесені уточнення в теорію академіка А.А. Байкова.

Чуфаровим Г.І. була запропонована адсорбційно-каталітична теорія тристадіального відновного процесу. Відновний процес має такі три стадії:

- 1) адсорбція газу-відновника на поверхні оксиду;
- 2) відрив кисню від оксиду та перехід його до адсорбованих молекул відновника з утворенням нової фази;
- 3) десорбція продуктів відновлення з реакційної поверхні:



Реакції відновлення протікають автокаталітично. На початковій стадії швидкість цих реакцій мала, що обумовлене труднощами формування нової фази. У період утворення нової фази відновлення відбувається інтенсивно; у останній період, коли численні реакційні зони зливаються в одну з меншою поверхнею, реакція сповільнюється

За теорією Г.І. Чуфарова не всі молекули відновника, що вдаряються об поверхню оксиду, реагують з ним, а тільки ті, які з певною закономірністю розташовані на окремих її ділянках. У результаті цього молекули піддаються дії силового поля решітки і змінюються, порівняно із звичайними молекулами, що перебувають у газовій фазі. Згідно з цією теорією швидкість і повнота відновлення оксидів, що містяться в агломераті, залежать від таких чинників:

- 1) швидкості підведення газу-відновника та відведення газоподібних продуктів реакції;
- 2) температури процесу, при підвищенні якої швидкість реакції зростає;
- 3) величини та пористості шихти, тобто величини, що реагує з газами поверхні.

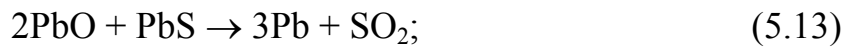
Реакція відновлення оксиду свинцю оксидом вуглецю



починається вже при температурі 160...180 °С, а при вищих температурах протікає досить швидко при малих концентраціях С.

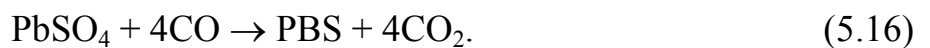
Часткове відновлення свинцю відбувається і в твердій фазі за реакціями:





Ці реакції мають підлегле значення. Так, реакція 5.12 починається при 500 °С, реакція 5.13 інтенсивно протікає при температурі вище 800 °С. У результаті проведених досліджень низкою авторів було встановлено, що суміш з сульфату і сульфїду свинцю (реакція 5.14) починає реагувати при 550 °С, а при 725 °С тиск сірчастого газу дорівнює атмосферному.

Певний вплив на процес відновлення свинцю мають і реакції взаємодії сульфату свинцю з окислом свинцю та окислом вуглецю;



Сполука PbSO_4 і PbO (реакція 5.15) починає реагувати при 650 °С, при 700 °С швидкість реакції збільшується. При вищій температурі основний сульфат свинцю, на думку Лібшера, дисоціює з утворенням оксиду свинцю і сірчастого газу.

При відновленні сульфату свинцю оксидом вуглецю при низьких температурах (500...600 °С) утворюється сульфїд свинцю, при вищих температурах сульфат свинцю через проміжну стадію утворення сульфїду та оксиду, відновлюється до металевого свинцю. У присутності кремнезему прискорюється розпад сульфату по реакції



Силікат свинцю - це легкоплавке, важко відновлювана сполука, тому для ошлаковування кремнезему в шихту плавки додають вапно, яке створює силікат кальцію. Поведінка інших компонентів шихти в процесі шахтної відновної плавки та роль шлаків свинцевої плавки детально розглянуті в роботах Ф.М. Лоськутова, Д.М. Чижікова, М.М. Лакерника та інших дослідників .

Свинець з вторинної сировини виплавляють у шахтних, відбивних, роторних печах і котлах; ведуться роботи по застосуванню для цієї мети електричних печей. Залежно від характеру сировини та умов ведення процесу можна виплавляти готову товарну проду-

кцію або чорновий свинець, що підлягає подальшій обробці. Разом зі свинцем отримують і інші продукти плавки: шлак, пил, штейн і спрудину (металізований тугоплавкий сплав), спливаючий при охолодженні розплавленого свинцю.

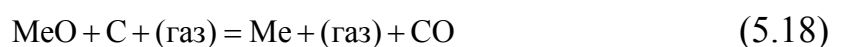
5.3 Плавка свинцевовмісних відходів у шахтних печах

За допомогою шахтної плавки в світовій практиці виробляється (добувається) найбільша кількість свинцю з вторинної сировини.

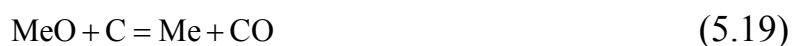
Метою шахтної відновної плавки є отримання металевого чорнового свинцю шляхом відновлення його оксидів з агломерату акумуляторного лому та інших свинцевовмісних матеріалів переважно оксидом вуглецю. Одночасно при цій плавці виходить штейн, у якому концентрується мідь. У шлаки переходить порожня порода, а легколетучі сполуки й дрібні частинки шихти віддаляються з печі з газами.

Завантажена в піч шихта, рухаючись зверху вниз назустріч потоку гарячих, багатих оксидом вуглецю газів, зазнають під їх впливом і дією високої температури (150...1400 °С) ряд змін. Основні процеси при цій плавці є процеси відновлення, унаслідок чого ця плавка й називається відновною. Відновник (оксид вуглецю) і тепло для плавлення металу виходить за рахунок горіння завантаженого в піч коксу.

Окрім відновлення, під час плавки мають важливе значення процеси осадження, сульфідуювання та шлакоутворення. Відновлення оксидів у шахтній плавці за допомогою сполук, які містять вуглець, розділяють на “пряме” й “непряме”. Вважається, що в печі відбувається пряме відновлення в тому, випадку, коли в результаті сукупності всіх відновних реакцій, що протікають у системі кокс-оксид-газова фаза, не відбувається утворення вуглекислого газу:



Процес прямого відновлення можна представити як безпосередню взаємодію оксиду з твердим вуглецем:



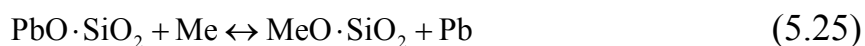
Проте, на підставі робіт А.А. Байкова та М.А. Павлова, його слід представити як процес, що протікає в дві стадії:



У першій стадії оксид металу відновлюється оксидом вуглецю з утворенням вуглекислого газу, який тут же реагує з коксом і дає знов оксид вуглецю. Процеси прямого відновлення оксидів з достатньою швидкістю можуть протікати тільки при температурах не нижче 700...800 °С. Непряме відновлення оксидів характеризується отриманням вуглекислого газу, який при даних температурах назад в оксид вуглецю не відновлюється:



Крім вуглецю, оксиду вуглецю та водню, виділення свинцю з його сполук у шихті сприяють деякі метали, завантажені в піч або які вийшли в ній у результаті процесів відновлення. Наприклад, свинець утворюється при взаємодії його оксидів і сульфідів з металами, у яких засіб до кисню і сірки більший, ніж у свинцю. Ці реакції, що є зворотними, в загальному вигляді можуть бути представлені такими рівняннями:



Шахтні печі для плавки вторинної свинцевої сировини за конструкцією аналогічні шахтним печам для переробки первинної (рудної) сировини, але мають меншу площу перетину в області фурм, що пов'язане з меншими ресурсами вторинної свинцевої сировини та вищим вмістом у ньому основного металу. Печі для плавки свинцевої сировини обладнані: системами водяного або випар-

ного охолодження шахти, що забезпечує доволі тривалу їх компанію, що обчислюється декількома роками.

При плавці вторинної сировини в шахтній печі утворюється чорновий свинець, штейн і шлак. Свинець має значно більшу щільність, ніж штейн і шлак, що дозволяє розділяти їх безпосередньо в горні печі. Штейн і шлак видають з печі через чавунні льотки в торцевих стінках горна в пересувні відстійники шлаку, в яких шлак і штейн потім розділяють. Шлак гранулюють, а штейн розливають у виливниці. Свинець випускають з печі безперервно в ковші за допомогою сифону, розташованого в одній з бічних стінок горна. Висоту порогу сифону розраховують з урахуванням щільності свинцю, штейну та шлаку.

Температурні зони печі. За змінами, що протікають у шихті і процесами, які є переважаючими на даній висоті печі, шахтну піч свинцевої плавки умовно ділять на п'ять зон, рис. 5.12.

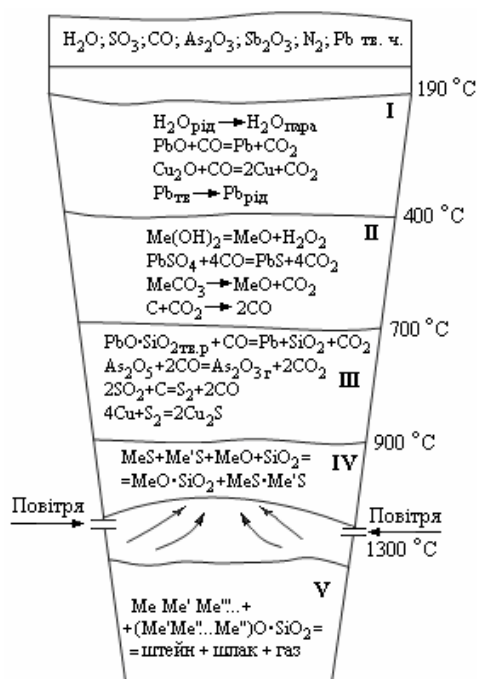
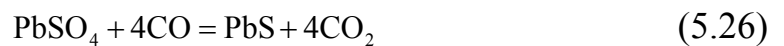


Рисунок 5.12 – Температурні зони шахтної печі для свинцевої плавки

Перша зона називається зоною підігріву шихти. Вона характеризується температурами до 400 °C. У цій зоні шихта підсушується гарячими пічними газами, що надходять знизу, віддаючи їм спочатку гігроскопічну, а потім хімічно зв'язану вологу. У ній також здійснюються реакції відновлення оксиду вуглецю вільних оксидів

свинцю, міді та оксиду заліза й відбувається конденсація деякої пари з пічних газів, що надходять знизу та різко охолоджуваних у цій зоні.

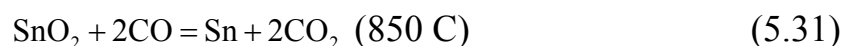
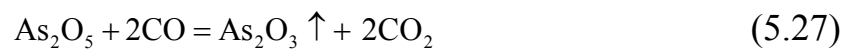
Друга – верхня зона відновлення обмежена температурами 400...700 °С. У ній продовжується розпад гідратів, починається дисоціація карбонатів і деяких сульфатів. У цій зоні процеси відновлення протікають ширше, окрім вільних оксидів, починається процес відновлення сульфатів, наприклад PbSO_4 :



У цій зоні також можуть енергійно протікати реакції окислення вуглецю вуглекислим газом. Відновлений свинець тут накопичується в кількостях, достатніх, щоб утворити крапельки та струмочки, які починають текти між шматками шихти вниз.

Третя зона – нижня зона відновлення з температурою 700...900 °С. У цій зоні продовжуються і закінчуються реакції, що почалися в другій зоні. Дія оксиду вуглецю стає енергійнішою: відновлюються арсенати, антимонати, магнетит, гіпс, сірчистий ангідрид. Оскільки в цій зоні силікати свинцю переходять в розплавлений стан, то відбувається відновлення цих з'єднань.

У третій зоні енергійно дисоціюють карбонати кальцію та магнію, сульфат цинку, утворюються силікати, відбувається те, що сульфідуює деякі вільні метали та їх оксиди парами елементарної сірки. Деякі реакції, що протікають у цій зоні наведені нижче



У цій зоні утворюється також струмочки штейну.

Четверта зона – зона плавлення, температура 900...1300 °С. У цій зоні закінчуються всі раніше описані реакції. Вельми енергійно

протікають реакції шлакування оксидів за рахунок SiO_2 і плавлення шлаку. Найважливішим процесом цієї зони є процес горіння вуглецю - коксу. Чорновий свинець і штейн, що стікають з верхніх горизонтів, у цій зоні поступово розчиняють омивані метали, сульфідні і силікати і робляться більш тугоплавкими. У цій зоні всі складові шихти повинні перейти в розплав і гази або виділені з цієї зони у вигляді найдрібніших твердих частинок разом з розплавом. Якщо не відбудеться, піч поступово захаращується залишками шихти і зупиниться.

П'ята зона – сурма печі. У сурму печі потрапляє розплав, що утворився вище. Він містить окрім рідкої фази, певну кількість найдрібніших твердих частинок, зважених у розплаві, та розчинені в ньому гази. Зверху він перебуває у контакті з газами дуття. У цій зоні відбувається часткове завершення реакцій між окремими складовими сурми, формування фаз і розділення їх за питомою вагою: чорновий свинець має питому вагу близько 10 г/см^3 ; штейн – $5,0 \dots 5,5$; шлак – $3,2 \dots 3,5$.

Взаємодія компонентів шихти при шахтній плавці. У вторинній сировині свинець міститься у вигляді металу та таких сполук: PbO_2 , PbO , PbSO_4 , PbCO_3 та PbS . Свинець при плавці не зазнає якихось хімічних перетворень і переходить у розплав сурм'янистого свинцю.

Оксид свинцю PbO_2 стійкий при нагріві тільки до 280°C , надається вже в підготовчій зоні шахтної печі. При термічній дисоціації PbO_2 утворюється PbO . Останній оксид стійкий при нагріві, при 883°C плавиться без розкладання. Має помітну летючість при високих температурах – тиск пари при 1300°C досягає $18,6 \text{ кПа}$.

Сульфат свинцю PbSO_4 при $800 \dots 1100^\circ\text{C}$ може дисоціювати на оксид свинцю та сірчистий ангідрид. Проте, у зв'язку з легкою відновлюваністю оксидом вуглецю при нижчих температурах, термічна дисоціація сульфату в умовах відновної шахтної плавки не відбувається. При відновленні сульфату утворюється сульфід свинцю PbS - міцна сполука, яка при високих температурах плавиться без розкладання. Сульфід свинцю має високу летючість – при 1250°C тиск пари складає 98 кПа .

Карбонат свинцю $PbCO_3$ дисоціює на PbO і CO_2 при невисоких температурах у підготовчій зоні печі. Тиск дисоціації карбонату досягає 98 кПа вже при 327 °С.

Оксид свинцю PbO відновлюється оксидом вуглецю:



Рівноважний вміст CO в суміші з CO_2 цієї реакції в інтервалі 1000...1200 °С не перевищує 4,5 %. Відновлення оксиду свинцю починається у верхній зоні робочого простору шахтної печі.

Значна частина свинцю в агломераті присутня у формі силікатів і феритів. Температура плавлення силікатів свинцю не вище 764 °С, багатих за вмістом свинцю феритів, що утворюються при агломерації вторинної сировини, - не вище 900 °С. Тому доволі інтенсивне плавлення цих сполук відбувається вже в другій зоні шахтної печі. У третю зону потрапляє суміш метало-шлакового розплаву, і відновлення оксидів і складних оксидних сполук відбувається в основному в рідкій фазі. Через нестачу часу перебування розплаву у відновній зоні повне відновлення силікатів і феритів свинцю не досягається, що приводить до досить значних втрат його з шлаками.

При шахтній плавці сульфід свинцю PbS , що міститься в шихті та утворюється при відновленні сульфату, переходить у перегони та штейн, що знижує витяжку свинцю в чорновий свинець. Тому в шихту вводять залізний флюс для перекладу сульфїду свинцю в метал:



Вказана реакція при температурах шахтної плавки обратима, з повного витіснення свинцю сульфїду не відбувається, і частина його переходить у штейн.

Сурма та її сполуки. Основна маса сурми у вторинній свинцевій сировині знаходиться в сплавї зі свинцем. У помітних кількостях у вторинній сировині присутні сульфїд сурми й оксиди Sb_2O_3 .

Сульфїд Sb_2S_3 ; Sb_2S_3 і оксид Sb_2O_3 - стійкі при нагрівї сполук, при температурї 550 і 635 °С, відповідно, плавляться без розпаду.

Оксид Sb_2O_5 при нагріві дисоціює з сполуками Sb_2O_3 і O_2 ; Sb_2O_5 і Sb_2O_3 , які володіють при температурах шахтної плавки помітною летючістю, що визначає перехід деякої частини сурми в перегони. Оксид Sb_2O_3 відновлюється оксидом вуглецю:



Рівноважний вміст CO в суміші з CO_2 вказаної реакції при 1000°C складає близько 0,5 %. Легке відновлення оксиду сурми забезпечує високу витяжку сурми в чорновий свинець.

Металеве залізо відновлює оксид і сульфід сурми:



Олово та його сполуки. Металеве олово, що міститься в сплавах, при шахтній плавці практично повністю переходить у сурм'янистий свинець. Сполуки олова – оксиди й силікати – так само, як і при шахтній плавці вторинної мідної сировини, відновлюються оксидом вуглецю та металевим залізом. Частина оксиду SnO перегається (тиск пари 10 кПа при 1327°C).

Залізо та його сполуки. Перетворення та взаємодія оксидів заліза при шахтній плавці свинцевої сировини багато в чому аналогічні таким процесам при плавці мідної вторинної сировини, коли металеве залізо вводять у шихту переважно для відновлення оксиду цинку. При плавці вторинної свинцевої сировини оксиди заліза вводять для перекладу свинцю та сурми з сульфідної в металеву форму, з якої їх витягують у сурм'янистий свинець. Відсутність у сировині оксиду цинку, при взаємодії з яким металеве залізо переходить у оксид, і нерозчинність заліза в свинці зумовлюють надлишки останнього в шихті до утворення у внутрішньому горні печі залізних настилів – “жуків”, що дуже ускладнює процес плавки. Тому необхідно здійснювати суворий контроль за кількістю заліза в шихті та хорошу підготовку залізного флюсу до плавки.

Шахтні печі в процесі переробки вторинної свинцевої сировини стійко працюють при отриманні рідкотекучих шлаків складу, %:

30...35 –SiO₂; 25...30 –FeO; 15...19 – CaO; 10...12 –Al₂O₃. Шлаки такого складу утворюються при введенні в шихту шахтної плавки або агломерації відповідних флюсів – вапняку, кварцу та піритових огарків, що містять оксиди заліза Fe₂O₃ і, які при плавці, відновлюються до FeO. Усереднення складу відвального шлаку й поліпшення газопроникності шихти сприяє введення в її склад оборотного шлаку.

Шлаки свинцевої шахтної плавки. Шлаком є сплав оксидів металів і металоїдів, створюючих різні хімічні сполуки, тверді та рідкі розчини й евтектичні суміші. У невеликій кількості в шлаку присутні сульфідні металів, гази та метали. Склад шлаку має дуже великий вплив на успіх самого процесу плавки. Основною функцією шлаку є видалення з печі порожньої породи та відділення її від інших продуктів плавки; для цього шлак повинен володіти властивостями, вимогам даного процесу, що відповідають.

Правильний вибір шлаку та хороші його властивості мають вирішальний вплив на успіх самої плавки. Хороший шлак (рідкий і гарячий) є показником хорошого ходу печі й, навпаки, шлак неправильного складу (в'язкий і холодний) сигналізує про розлад печі.

Від температури плавлення та перегріву залежить температура в печі. При низькому температурному шлаку не можна отримати в печі високої температури. Збільшення витрат коксу тільки збільшить швидкість плавлення шихти, але не підніме в печі температуру. Для підняття температури в печі склад шихти потрібно змінити так, щоб утворився шлак з вищою температурою. Таким чином, температурою плавлення шлаку визначається температура в печі.

Від температури плавлення шлаку залежить ступінь відновлення при плавці. Легко відновлені оксиди вимагають нижчої температури для відновлення і плавка може бути проведена з низькою температурою плавлення. І, навпаки, важковідновні оксиди вимагають для відновлення високої температури, яку можна отримати в печі тільки при шлаку з високою температурою плавлення. Змінюючи склад шихти, ми змінюємо температуру плавлення шлаку й тим самим регулюємо відновну здатність печі. Спалюючи в одиницю часу певну кількість палива, можна проплавити за рахунок теп-

лоти його згорання різну кількість шихти залежно від температури плавлення шлаку. При шлаку з низькою температурою плавлення проплавимо більше, оскільки він вимагає для свого плавлення менше теплоти, і, навпаки, при шлаку з високою температурою продуктивність печі буде нижча, оскільки шлак вимагає для свого плавлення більшої кількості теплоти.

Втрати металів також можуть залежати від температури плавлення шлаку. При сильно низькотемпературному шлаку процес плавлення може випереджати відновлення, внаслідок чого багато свинцю перейде в шлак. Температура плавлення шлаку залежить від його хімічного складу, головним чином від кількості кремнезему (SiO_2), основ у шлаку (CaO , FeO) і характеру цих підстав. Головні шлакоутворювачі при плавці: кремнезем, двооксид заліза та оксид кальцію. Ці три компоненти переважають у шлаку, складаючи при плавці чистої сировини до 95 %, а при плавці забрудненої сировини до 65 % всього шлаку, а іноді й менше. Звідси ясно, що властивостями цих основних компонентів значною мірою і визначаються властивості шлаків.

Під температурою плавлення шлаку розуміють таку температуру, при якій вже готовий шлак переходить з твердого в гомогенно-текучий стан або при якій у процесі охолодження шлаку відбувається виділення перших твердих компонентів. Шлаки бувають найрізноманітнішого складу. У одних переважає вміст FeO , і вони називаються основними шлаками. У інших переважає вміст SiO_2 , і такі шлаки називаються кислими шлаками. Шлаки свинцевої плавки мають температуру плавлення в діапазоні $1050 \dots 1150$ °C. Мінімальну температуру плавлення мають шлаки такого складу:

$3\text{FeO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ температура плавлення 1098 °C

$5\text{FeO} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ температура плавлення 1025 °C

$\text{FeO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ температура плавлення 980 °C.

У виробничій практиці при плавці акумуляторного лому вироблений оптимальний шлак такого складу: SiO_2 – $27 \dots 35$ %; FeO – $25 \dots 35$ %; CaO – $15 \dots 19$ %; Al_2O_3 – не більше 20 %, який і рекоме-

ндується для існуючої шахтної печі. Металург повинен уміти за зовнішнім виглядом шлаку визначати про його склад. Таке уміння дається практикою, але приблизно визначальними даними можуть служити певні показники. При охолодженні кислі шлаки проходять через в'язкий стан, витягуються в довгі, тонкі нитки; і перед твердінням робляться схожими на тісто; у твердому вигляді кислі шлаки мають склоподібний злам.

Основні шлаки швидко тверднуть, не проходячи через тісто-подібний стан; при витягуванні основні шлаки не утворюють ниток і швидко обриваються; вони падають вниз маленькими круглими краплями. Основні шлаки в зламі мають землистий колір. Вони легко пристають до заліза. Надлишок закису заліза FeO сприяє утворенню крупних кристалів при застиганні. При незначному надлишку окислу кальцію поверхня шлаку, що охолонув, має рівний вигляд. Оскільки шлак нерідко розбивається й подрібнюється для наступного вживання, деяке значення має міцність шлаку. Як правило, крем'янисті шлаки більше в'язкі, ніж основні, й подрібнюються важче. Чим більше кристалічний шлак, тим крихкість його вища.

Зазвичай колір шлаку свинцевої плавки чорний. Високий вміст заліза в шлаку додає йому коричневого відтінку. У присутності великої кількості заліза шлаки набувають синюватого або сіруватого відтінку. Присутність силікату свинцю $2PbO \cdot SiO_2$ забарвлює шлак у жовтий колір, який темніє збільшенням кількості окислу свинцю. У свіжому зламі шлак іноді має металевий блиск, але переважно скляний або смоляний. Часто шлак буває тьмяним. Деякі шлаки мають магнітні властивості, що пояснюється присутністю в шлаках Fe_3O_4 (магнетит).

Вплив основних компонентів шлаку.

Кремнезем (SiO_2) знижує питому вагу шлаку та зменшує розчинність штейну в шлаку, збільшує в'язкість і підвищує температуру плавлення шлаку. Таким чином, підвищення вмісту кремнезему в шлаку покращує розділення шлаку від штейну; але тільки за умови достатнього його перегріву, тобто за рахунок дещо підвищеної витрати палива та зменшення продуктивності печі.

Двооксид заліза (FeO) збільшує питому вагу шлаку й розчинність штейну (особливо FeS) в шлаку, але зменшує в'язкість шлаку й зазвичай знижує температуру його плавлення. Залізисті шлаки з відвальних шлаків є найбільш важкими; вони відрізняються найменшою різницею в питомих вагах з штейном і тому, не дивлячись на легкоплавкість, їх не можна застосовувати там, де можна працювати на кислому шлаку, оскільки вони не забезпечують втрат свинцю та міді.

Оксид кальцію (CaO) зменшує питому вагу шлаку, його в'язкість і в деяких межах знижує температуру плавлення шлаку. Не дивлячись на дешевизну вапняку в порівнянні із залізняком, як правило, не рекомендується мати у відвальному шлаку більше 25%, оскільки вищий вміст CaO різко збільшує температуру плавлення шлаку.

Глинозем (Al_2O_3) впливає по різному, залежно від складу шлаку. Введення Al_2O_3 знижує температуру плавлення одних і підвищує температуру плавлення інших шлаків, але майже завжди підвищення вмісту глинозему в шлаку збільшує його в'язкість, що вимагає великого перегріву шлаку для забезпечення нормальної роботи.

В'язкість шлаку. Для досягнення великого проплаву при найменшій витраті палива бажані самі рідкотекучі шлаки, що володіють і мінімальною в'язкістю. Проте такі шлаки швидко проходять у печі область фокусу та мало перегріваються, що ускладнює їх відстоювання від інших продуктів плавки (чорнового свинцю, штейну, шпейзи). Така форсована плавка та незадовільне відстоювання шлаку можуть привести до зниження витяжки металу. Тому самі рідкотекучі шлаки не завжди бажані.

Питома вага шлаків. Шлак повинен мати малу питому вагу й легко відділятися від інших продуктів плавки. Це властивість шлаку дуже важлива для скорочення механічних втрат металів. У результаті малої різниці питомої ваги штейну та шлаку, виникає й погане розділення при відставанні. Питома вага шлаку залежить від його складу. Питома вага шлаків свинцевої плавки коливається в межах $3,5 \dots 4,0 \text{ г/см}^3$, залежно від хімічного складу шлаку. Для хо-

рошого розділення необхідно, щоб питома вага шлаку була не більше $3,3 \dots 3,6 \text{ г/см}^3$, а різниця в питомих вагах штейну і шлаку була не менше одиниці. Складом шлаку визначається його температура плавлення та питома вага. Шлак свинцевої плавки, як наголошувалося вище, складається в основному з силікатів двооксиду заліза і оксиду кальцію ($\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$; $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ і $\text{FeO} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$).

Для зменшення механічних втрат свинцю шлак повинен добре відділятися від штейну та чорнового свинцю. Повнота відстоювання залежить від питомої ваги шлаку та його в'язкості. Під в'язкістю шлаку мають на увазі його здатність чинити опір відносному руху своїх частин. За одиницю в'язкості шлаку (пуаз) приймають в'язкість такого шлаку, в якому сила в 1 дину переміщає шар шлаку в 1 см^2 по відношенню до іншого такого ж шару, що знаходиться від першого на відстані в 1 см, з швидкістю в 1 см/сек. Розплавлений кремнезем (SiO_2) має дуже велику в'язкість, що досягає при температурі $1720 \text{ }^\circ\text{C}$ майже 3 млн. пуаз і при перегріві до $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ – 28250 пуаз.

Двооксид заліза (FeO) – дуже рідкотекучий оксид, при температурі $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ його в'язкість всього лише 0,2 пуаза. Силікати кислого заліза з кислотністю не більше за одиницю дуже рідкотекучі, їх в'язкість при температурі, $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ менше 1 пуаза. Силікати оксиду кальцію при температурі, що перевищує їх плавлення на $100 \text{ }^\circ\text{C}$ мають в'язкість у межах $3 \dots 11$ пуаз, залежно від складу. Свинцеві шлаки рідкотекучі, їх в'язкість при температурі $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ зазвичай менша 5 пуаз.

Оксиди містяться в шлаках у певному співвідношенні, яке характеризується ступенем кислотності. Під ступенем кислотності (К) розуміють відношення суми кисню в кислотах до суми кисню в основах, що містяться в шлаку, тобто

$$K = \frac{\text{O}_2 \text{ в кислотах (SiO}_2\text{)}}{\text{O}_2 \text{ в основах (FeO + CaO + Mg і ін.)}} \quad (5.37)$$

За ступенем кислотності розрізняють шлаки субсилікатні ($K=0,5$), моносилікатні ($K=1$), півторасилікатні – сесквісилікатні ($K=1,5$), бісилікатні ($K=2$) і трисилікатні ($K=3$).

При підрахунку кислотності шлаку все залізо рахується у вигляді двооксиду заліза (FeO), хоча воно частково присутнє й у вигляді оксиду заліза Fe_2O_3 (кислота); глинозем (Al_2O_3) приймається як основа або як кислота, або зовсім не враховується.

Поведінка шихти при відновній шахтній плавці

Склад вторинної свинцевої сировини в шихті шахтної плавки, %:

| | |
|--------------------------|---------|
| аккумуляторний лом | 50...60 |
| агломерат | 30...40 |
| несортна сировина | 2...5 |
| шликер | 3...10 |
| шлак оборотний | 1...6 |
| залізна стружка | 1...2 |
| вапняк | 0,5...1 |

Завантаження шахтної печі здійснюють у такій послідовності: кокс, агломерат, шликер, лом, оборотні шлаки. Рівень висипу підтримують на 0,51 м нижче за відбійні плити. При збільшенні в шихті кількості необробленого аккумуляторного лому висип знижують на 0,51 м проти нормального рівня, щоб уникнути настилоутворення, що викликається легким займанням і оплавленням органіки лому. Маса колоші – 10...15 т. При нормальній роботі шахтної печі температура газів у надколошниковому пристрої складає 400...500 °С, при надлишку коксу вона підвищується, при недостатці – знижується; при значній частці в шихті необробленого аккумуляторного лому в надколошниковому пристрої потрапляють органічні речовини, доопалювання яких підвищує температуру газів, що виділяються, до 900...1000 °С. Теплової баланс шахтної печі, що плавить вторинну свинцеву сировину, наведений у табл. 5.12.

При шахтній плавці вторинної свинцевої сировини витрата повітряного дуття складає 25...46 м³ на 1 м² площі перетину печі в області фурм, тиск дуття – 25...30 кПа (180...200 мм рт.ст.). Витрата й тиск повітряного дуття залежать від газопроникності шихти, визначуваної її гранулометричним складом, поліпшення якого дозволяє збільшити витрату повітря і, отже, продуктивність шахтної

печі. У результаті шахтної плавки вторинної свинцевої сировини отримують чорновий свинець, штейн, відвальний шлак і пил.

Таблиця 5.12 – Тепловий баланс шахтної печі, що переробляє вторинну свинцеву сировину

| Прихід тепла | Відсоток загальної кількості тепла | Витрата тепла | Відсоток загального кількості тепла |
|-----------------------|------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|
| Горіння вуглецю коксу | | На відновлення оксидів | 16,8 |
| до CO ₂ | 75,1 | Чорновий свинець і спрудина | 2,9 |
| до CO | 22,7 | Шлак | 3,0 |
| Фізичне тепло | | Охолодження кесонів водою | 41,5 |
| дуття | 1,0 | Гази, що виділяються | 35,8 |
| шихти | 1,2 | | |
| Разом | 100,0 | Разом | 100,0 |

Матеріальний баланс шахтної плавки наведений у табл. 5.13, хімічний склад продуктів плавки – табл. 5.14.

Показники шахтної плавки вторинної свинцевої сировини наведені нижче:

| | |
|---|-----------|
| Питома продуктивність печі, т/(м ² ·доб) | 50...57 |
| Витрата коксу, % | 8...12 |
| Витяжка в чорновий свинець, % | |
| свинцю | 93...94 |
| сурми | 98...99,5 |
| олова | 50...60 |
| міді | 60...70 |
| Вихід продуктів плавки, % маси шихти: | |
| чорновий свинець | 45...50 |
| шлак | 45...50 |
| штейн | 3...5 |
| пил | 2...4 |

Зі шлаками шахтної плавки втрачається, %: 1...1,5Pb; 0,5...1,5Sb; 15...20Sn; 8...12Cu. Переходить в штейн, %: 2...4Pb; 0,5...1Sb; 4...6Sn; 25...30Cu; в пил, %: 2,5...3,5Pb; 0,5...1,5Sb; 10...15Sn; 1...2Cu. Безповоротні втрати (крім втрат зі шлаками) з газами складають, %: 0,5...1Pb; 0,5...1,5Sb; 3...8Sn; 0,2...0,4Cu. Витяжка свинцю в чорновий свинець не перевищує 94 % (сумарна витяжка Pb и Sb - до 95,5 %), що пов'язано, перш за все з переходом до 5% його в штейн. Витяжка міді в штейн складає 25...30 %, що знижує товарність штейну та збагачує свинець міддю.

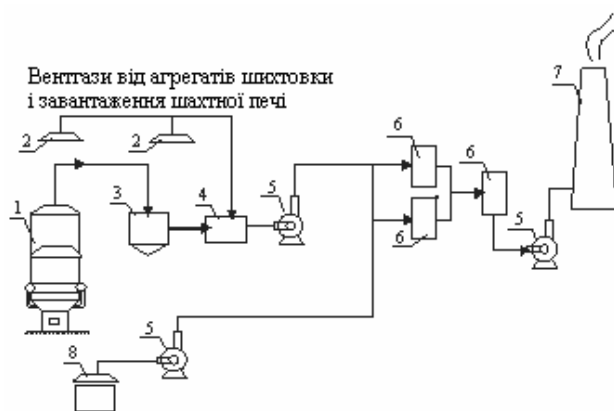
Таблиця 5.13 – Матеріальний баланс шахтної плавки вторинної свинцевої сировини

| Статті балансу | Вміст % | Вміст металів, % | | | | Розподіл металів, % | | | |
|-------------------|-------------|------------------|------|------|------|---------------------|--------|--------|--------|
| | | Pb | Sb | Sn | Cu | Pb | Sb | Sn | Cu |
| | Завантажено | | | | | | | | |
| Акумуляторний лом | 44,20 | 71,50 | 2,42 | 0,13 | 0,20 | 68,74 | 65,20 | 15,49 | 10,40 |
| Агломерат | 39,20 | 20,80 | 0,61 | 0,47 | 0,98 | 17,73 | 14,63 | 50,00 | 45,36 |
| Несортна сировина | 4,60 | 68,00 | 2,92 | 0,44 | 0,01 | 6,80 | 8,17 | 5,43 | 0,06 |
| Шлікери | 4,86 | 62,21 | 3,99 | 2,10 | 7,38 | 6,58 | 11,82 | 27,72 | 42,41 |
| Шлак оборотний | 7,14 | 0,95 | 0,04 | 0,07 | 0,21 | 0,15 | 0,18 | 1,36 | 1,77 |
| Разом | 100,00 | – | – | – | – | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| Отримано | | | | | | | | | |
| Чорновий свинець | 46,18 | 93,47 | 3,51 | 0,45 | 1,25 | 93,98 | 99,36 | 56,47 | 66,34 |
| Штейн | 4,96 | 15,13 | 0,14 | 0,33 | 5,10 | 1,62 | 0,43 | 4,43 | 29,10 |
| Шлак | 46,46 | 0,95 | 0,04 | 0,07 | 0,21 | 0,96 | 1,25 | 8,84 | 11,20 |
| Пил | 2,40 | 48,44 | 0,58 | 2,38 | 0,35 | 2,35 | 0,85 | 15,21 | 0,95 |
| Втрати | – | – | – | – | – | 0,63 | 0,21 | 3,06 | 0,25 |
| Незв'язність | – | – | – | – | – | –0,46 | +2,10 | –11,99 | +7,84 |
| Разом | 100,00 | – | – | – | – | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Таблиця 5.14 – Хімічний склад продуктів шахтної плавки, %

| Продукти | Pb | Sb | Sn | Cu | FeO | SiO ₂ | CaO | Al ₂ O ₃ |
|------------------|-----------|-----------|------------|------------|---------|------------------|---------|--------------------------------|
| Чорновий свинець | 91...94 | 2,5...5,0 | 0,1...1,5 | 0,8...1,2 | – | – | – | – |
| Штейн | 10...40 | 1...3 | 0,5...1,5 | 4...10 | – | – | – | – |
| Шлак | 0,5...1,5 | 0,1...0,5 | 0,10...0,3 | 0,2...0,25 | 20...30 | 30...45 | 14...19 | 8...12 |
| Пил | 55...60 | 1...2 | 1,2...2,0 | 0,5...0,8 | – | – | – | – |

Відносно невисокі безповоротні втрати кольорових металів при шахтній плавці пов'язані з достатньо стійкою роботою системи очищення газів, рис. 5.13.



1 – шахтна піч; 2 – аспіраційні парасольки; 3 – камера доопалювання; 4 – камера змішування технологічних і вентгазів; 5 – димосмок; 6 - рукавний фільтр; 7 – димар; 8 – електроплавильна піч.

Рисунок 5.13 – Схема очищення газів шахтної плавки

Ефективність очищення газів від пилу залежить від повноти розпаду та окислення органіки, що міститься в газах, у системі доопалювання об'ємом близько 250 м³. Дослідження показали, що залишковий вміст органіки в газах (А) і в пилу (Б) рукавних фільтрів типу УРМФ залежить від температури доопалювання, °С:

| t, °С | А, г/нм ³ | Б, % |
|-----------|----------------------|-----------|
| 400...500 | 1,2...2,0 | 11...14 |
| 600 | 0,9...1,2 | 8...10 |
| 700 | 0,5...0,8 | 6...7 |
| 800...900 | 0,1...0,25 | 1,5...2,5 |

Оптимальна температура допалювання (800...900 °С) досягається при витраті 80250 м³/рік природного газу на кожен з двох встановлених у системі пальників. При мінімальному вмісті органіки в газах рукавні фільтри 1-го і 2-го ступенів працюють надійно, запилення газів, що скидаються в атмосферу, не вище 4 мг/нм³. Рукави фільтрів УРФМ виконані з термостійкої тканини оксалон, що дозволяє мати температуру газів на вході у фільтр 182°С, а короткочасно – до 200... 220 °С.

Техніко-економічні показники шахтної плавки вторинної свинцевої сировини значно підвищуються при використанні гарячого повітряного дуття, що підтверджується досвідом заводу "Укрцинк". Застосування нагрітого до 240...300 °С в автономному підігрівачі повітряного дуття у поєднанні з випарним охолодженням печі дозволило форсувати шахтну плавку, на 50...70 °С і підвищити температуру розплаву. Плавка на менше залізисті шлаки знижує втрати з ними кольорових металів, а внаслідок чого підвищується витяжка в чорновий свинець, абс. %: свинцю – на 0,88, сурми – на 0,53, олова – на 4,07 і міді – на 2,38. Температура газів, що відходять з печі, знизилася з 400...500 до 250...360 °С, витрата коксу зменшилася на 15...20 %, Питома продуктивність печі зростає на 7...8 %.

Збагачення дуття киснем до 28,7 % при шахтній плавці вторинної свинцевої сировини приводить до підвищення добового виробництва свинцю з 35 до 40 т, зниженню витрати палива з 10 до

7,3 % від маси шихти, виходу пилю – в 2,6 разу та зниження температури газів, що виділяються – з 260...650 до 150...200 °С.

Шахтна плавка вторинної свинцевої сировини має певні недоліки: необхідність окусковування дрібної сировини, достатньо високий вихід шлаку, застосування дорогого палива. Проте, значні переваги процесу перебивають ці недоліки, а можливість його застосування для переробки неподіленого акумуляторного лому сприяють широкому застосуванню шахтної плавки.

Шахтна плавка неподіленого акумуляторного лому. Процес розроблений і упродовжений у виробництво данською фірмою "Паул Бергсое энд Сан" спільно з німецькою фірмою "Варта". Перша промислова піч площею перетину 4,8 м² в області фурм була побудована на одному із заводів фірми. Відпрацьовані акумулятори розвантажують і зберігають у кислотостійких відсіках складу, з яких кислота зливається в ємність; її нейтралізують або реалізують іншим підприємствам. Шихта шахтної плавки має склад, %: неподілений акумуляторний лом – 60; дрібна свинцева сировина (гар, паста, шлами й тому подібне) – 25; флюси та кокс – 15. Шихту в піч завантажують ковшовим навантажувачем, процес ведуть на високому висипі; температура газів, що виділяються, не перевищує 200 °С; пиловиніс – 2 %. Піч працює на нагрітому до 500 °С і збагаченому до 25...30 % кисню дуття, витрата якого дорівнює 3000 нм³/год. Використання такого дуття та тепла від згорання органічної маси лому акумуляторів дозволяє в порівнянні з традиційним процесом зменшити витрату коксу на 50 %.

Плавку ведуть на шлак, що містить, %: 0,61 – Pb; 35 – SiO₂; 25...30 і 17 – CaO. Склад шлаку контролюють рентгенівським спектрографом і коректують зміною в шихті кількості залізняку та вапняку. Свинець випускають з печі через сифон. Продуктивність печі 80...90 т чорного свинцю на добу. Гази, що виділяються, містять органічні речовини, які допалюють при 950 °С в спеціальній камері. Після розбавлення вентиляційними газами температура газів, що виділяються, знижується до 120 °С, що дозволяє застосовувати для їх чищення рукавних фільтрів. У очищених газах міститься 5...10 мг/м³ пилю і сліди хлору; викид свинцю в атмосферу з газами не пе-

ревищує половини санітарної норми. Залізний скрап що вводиться в шихту шахтної плавки переводить сірку в штейн, у якому витягують 25...30 кг сірки на 1 т чорного свинцю.

При шахтній плавці на 1т акумуляторного лому утворюється не більше 2200 м³ колошникових газів, що містять близько 20 % С, 8 % CO₂, 80...120 мг/м³ SO₂ і 10...20 г/м³ органічних речовин. Гази доопалюються в газоході двома мазутовими форсунками, в яких після очищення менше 4 мг/м³ пилу. Уловлений пил (70...75 %) PbCl₂ гранулюють і направляють на хімічне підприємство. А свинець, що витягується з пилу, повертається заводу. Втрати свинцю при шахтній плавці акумуляторного лому не перевищують 1 %.

Цікаві промислові дослідження впливу кількості неподіленого акумуляторного лому в шихті на показники шахтної плавки (табл. 5.15) вторинної свинцевої сировини на нагрітому до 240 °С повітряному дутті проведені співробітниками заводу “Укрцинк” на шахтній печі площею перетину в області фурм 10 м².

Добавка в шихту 15 % неподіленого акумуляторного лому не впливає на процес плавки, при збільшенні частки такого лому в шихті до 20...25 % і вище спостерігається значне зростання об'єму газів від розкладання органіки лому; при цьому температура газів, що виходять з печі, зростає з 400...600 °С до 650...800 °С. Процес нормалізується при зниженні витрати повітря до значень, наведених в табл. 5.15, але й у цьому випадку камера доопалювання не справляється із спалюванням смолянистих речовин, що містяться в газах, і їх горіння продовжується в газохідній системі.

Підвищення частки неподіленого лому в шихті знижує витрату коксу у зв'язку із спалюванням органіки, зменшується і витрата природного газу на доопалювання, а при вмісті лому в шихті більше 20...25 % процес доопалювання стає автогенним. Розподіл свинцю за продуктами плавки практично не міняється, вміст свинцю в шлаках зменшується, що пов'язане із збільшенням тривалості перебування шихти в печі. Збільшення переробки неподіленого лому в шахтній печі дозволяє знизити механічні втрати свинцю при обробці відпрацьованих акумуляторів.

Таблиця 4.2.15. Показники шахтної плавки необробленого акумуляторного лому

| Показник | Вміст у шихті необробленого лому, % | | | | |
|---|-------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Оптимальна витрата повітря, м ³ /(м ² ·хв) | 0 | 15 | 20...25 | 40...45 | 50...55 |
| Питома продуктивність печі, т/(м ² ·доб) | 28 | 28 | 26 | 24 | 23 |
| Витрата коксу, т/т чорного свинцю | 0,2...0,22 | 0,19 | 0,17 | 0,16 | 0,14 |
| Витрата природного газу на доопалювання, м ³ /т чорного свинцю | 35...45 | 25...30 | 18...20 | 0 | 0 |
| Час перебування шихти в печі, годин | 2,7 | 2,7 | 2,9 | 3,2 | 3,4 |
| Вміст свинцю в шлаку | 1,4...1,7 | 1,2...1,5 | 1,1...1,3 | 0,9...1,0 | 0,6...0,8 |

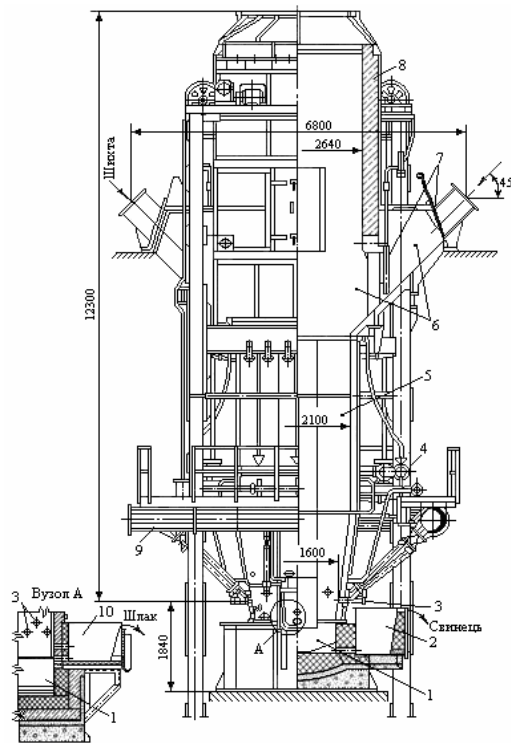
Випробування на заводі “Укрцинк” показали, що зменшення питомої продуктивності печі при необхідності збереження об’єму випуску чорного свинцю вимагає збільшення площі перетину та висоти печі приблизно на 30 % і потужності камери доопалювання. За заводом освоєна шахтна плавка шихти з 20...27 % неподіленого акумуляторного лому.

Висока технологічна та економічна ефективність процесу шахтної плавки неподіленого акумуляторного лому визначила широке розповсюдження його за кордоном. З питання переважного використання шахтних печей у порівнянні з іншими видами печей (баранних що обертаються та електротермічних) немає єдиної думки у фахівців металургів.

Шахтні печі – практика роботи.

Прямокутні печі. Акумуляторний лом і агломерат зі свинцевих відходів класу Г (гар, шлами, пасти, тирові землі й тому подібне) плавлять у шахтних печах такої ж конструкції, як і для плавки свинцевого агломерату в первинній металургії, але менших розмірів. На рис. 5.14, як приклад показаний розріз прямокутної шахтної печі. Піч заводу “Укрцинк” має перетин в області фурм 5,2 м² – у колишньому СРСР завод працював на печі перетину 10 м². Загальна висота печі 14,8 м. Висота обмежувана двома рядами кесонів скла-

дає 5,1 м. Висота робочого простору шахти від фурменого перетину до верхнього краю кесонів – 4,7 м.



1 – сурма; 2 – сифон для випуску чорнового свинцю; 3 – фурми; 4 – колектори системи водяного охолодження; 5 – шахта печі; 6 – колошник; 7 – завантажувальний шибєр; 8 – шатер колошника; 9 – колектор для підведення дуття; 10 – сифон для випуску шлаку

Рисунок 5.14 – Шахтна піч свинцевої плавки прямокутного перетину

Піч має 40 фурм діаметром 100 мм, відстань між фурмами в поперечному перетині – 1190 мм. Витрата повітря 200...280 м³/хв, тиск повітря 180...200 мм рт. ст. Питома продуктивність печі по шихті 5660 т/м² на добу. Продуктивність по чорновому свинцю 130...160 т/добу. Горн печі викладений хромомагнетитовою цеглою і має в середній частині сифон для безперервного випуску свинцю. На торцях розташовані кесоновані льотки для випуску шлаку та штейну з печі у відстійник. Шлак з відстійника випускається по жолобу до грануляційної ями, а штейн у міру накопичення у відстійнику випускається у виливниці. Чорновий свинець з сурми печі через сифон стікає по жолобу в ківш і надходить у рідкому вигляді в рафінувальне відділення. Шлак і штейн випускають з печі у відстійник періодично. Плавильна піч повинна працювати з максимально можливим навантаженням. Режим дуття повинен бути безпе-

рервним і на одному рівні. Зміна режиму дуття допускається у разі недоліку сировини або при неполадках печі. Завантаження шихти в піч здійснюється вагон-вагами з двох сторін печі та самохідними візками, що перекидаються. Температура газів на колошнику повинна бути в межах до 200...400 °С. Запилення газів після шахтної печі допускається до 30 г/м³. Вміст SO₂ – до 0,30 %. Контроль температури та витрати води в кесоні підтримується на заданому рівні в автоматичному режимі. Температура води, що виходить з кесонів повинна бути 55...70 °С.

Круглі печі. Круглі печі діаметром 750...1300 мм застосовуються для плавки акумуляторного лому та інших свинцевовмісних відходів на заводах з малими об'ємами виробництва. Висота таких печей дозволяє змінювати висоту шихти від 2 до 4 м. Шахта печі кесонована. На малих печах немає сифонів і свинець випускають через спеціальну “металеву” льотку в ківш, закриваючи отвір залізним ломом. Якщо випуск металу проводять з продувкою льотки, то на ківш надягають парасольку витяжної вентиляції, а льотку закривають і зменшують дуття. На практиці на таких печах отримують шлак такого складу, %: 27...35 SiO₂; 27...37 FeO; 10...15 CaO і не більше 20 Al₂O₃. Отримання заданого складу шлаку досягається добавкою до акумуляторного лому 2 % залізняку та 0,5 % вапняку або плавикового шпату (CaF₂). Отримання рідкотекучого шлаку дає можливість здійснювати процес в печі без зупинок, знизити витрати коксу та здійснювати роздільний випуск з печі свинцю та шлаку.

Малі круглі печі експлуатуються на заводі “Вторкольормет“, р. Верх-нійвінськ, Росія в кількості двох штук. Для виробництва свинцевосурм'янистих сплавів використовується така шихта:

| Сировина | Піч № 1 | | Піч № 2 | |
|------------------|---------|-------|---------|-------|
| | кг | % | кг | % |
| Лом акумуляторів | 1800 | 76,3 | 2290 | 76,2 |
| Шлак оборотний | 240 | 10,2 | 306 | 10,2 |
| Руда залізна | 15 | 0,6 | 20 | 0,6 |
| Плавиковий шпат | 30 | 1,3 | 40 | 1,5 |
| Стружка чавунна | 15 | 0,6 | 20 | 0,6 |
| Кокс | 260 | 11,0 | 330 | 0,9 |
| Разом | 2360 | 100,0 | 3005 | 100,0 |

Піч №1 має площу перетину в області фурм 0,82 м² з 6 фурмами, об'єм сурми 0,326 м³ і продуктивність 40 т/добу. Шахта печі викладена хромомагnezитовою цеглою, а сурма – шамотною.

Піч №2 має площу перетину в області фурм 1,23 м² з 8 фурмами, об'єм сурми 0,95 м³ і продуктивність 60 т/добу. Шахта печі викладена хромомагnezитовою цеглою, а сурма – шамотною.

Шихтові матеріали обов'язково зважуються й дотримується такий порядок їх подачі в піч: кокс, флюси, сировина – акумулюючий лом, гар, оборотні продукти, оборотний шлак. Отриману спрудину переробляють з використанням майже всіх кольорових металів, що містяться в ній. При виробництві чорного свинцю на круглих печах відпрацьовані такі параметри технологічного процесу та їх показники:

| Технологічні показники | Піч №1 | Піч №2 |
|--|-----------|-----------|
| Температура газів, що виділяються, °С | 300...700 | 400...850 |
| Вага калоші шихти, кг | 2360 | 3005 |
| Витрата коксу на одну калошу, кг | 260 | 330 |
| Рівень шихти від завантажувального вікна, м | 1...1,5 | 1,5...2 |
| Вміст свинцю у відвальному шлаку, не більш % | 6 | 6 |
| Температура при розливанні (сплави Ссу2, Ссу3), °С | 340...430 | 340...430 |
| Температура при розливанні (сплав Ссуа), °С | 500...550 | 500...550 |
| Температура при рафінуванні (сплав Ссуа), °С | 400...430 | 400...430 |
| Витрата деревної тирси (сплави Ссу2, Ссу3, Ссуа) на 1 плавку, кг | 30...40 | 30...40 |

Питомі норми витрати такі :

| | |
|--|--------|
| 1. Електроенергія на виробництво сурм'янистих сплавів, кВт·год/т | 260,5 |
| 2. Сировина, кг/т | 1203,6 |
| 3. Кокс, кг/т | 207,6 |
| 4. Шпат плавиковий, кг/т | 17,7 |
| 5. Тканина рукавна, типу ЦМ, кг/т | 0,16 |
| 6. Цегла хромомагnezитова, кг/т | 1,23 |
| 7. Цегла шамотна, кг/т | 2,7 |
| 8. Сода каустична (NaOH), кг/т | 0,73 |
| 9. Руда залізна, кг/т | 4,5 |

Відходи виробництва:

1. Шлак відвальний із вмістом свинцю – 6 %.
2. Штейн із змістом міді до 20 % і свинцю до 40 %, прямують на заводи кольорової металургії.
3. Гази із запиленою $0,0048 \text{ г/нм}^3$ – в атмосферу.
4. Пил з системи газоочистки із вмістом свинцю 60...70 %, надходить на свинцеві заводи.

Несправності в роботі шахтної печі та заходи з їх усунення.

Найголовніше для хорошої роботи шахтної печі – це правильний склад шихти. Показником правильного складу шихти є отримання шлаку необхідних властивостей, відсутність у печі настилоутворення та нормальний проплав. Якщо в шихті надлишок кремнезему, то шлак у печі буде кисліший, а надмірний кремнезем відкладатиметься на стінках печі у вигляді настилів. Як наслідок настилів, що утворилися, робочий перетин печі зменшиться, і проплав відповідно скоротиться. Невжиття заходів щодо зменшення настилоутворення приведе до того, що піч захаращується настиломи й її зупинки. Для поліпшення роботи печі потрібно зменшити кількість кремнезему у складі шихти.

Надмірний вміст основи в шихті також приведе до утворення сильно основних шлаків і настилів. Наявність сильно залізистого шлаку, крім утворення настилів на стінках печі, може також викликати відновлення оксидів заліза до металевого заліза, яке почне виділятися на лещатах печі у вигляді «жуків». Відповідна зміна складу шихти в цьому випадку буде радикальним заходом.

Настилі бувають різних видів і утворюються з різних причин у будь-якій частині печі. У верхній частині печі колошникові настилі звужують прохід для шихти та газів, крізь піч з меншим перетином газу проходять з більшою швидкістю і не встигають віддати своє тепло шихті, колошник розігрівається й зумовлює передчасне ошлакування шихти. Якщо не вжити належних заходів, то настилами може зарости весь колошник, а отже, шихта не зможе потрапити в піч, і плавка зупиниться.

Крім неправильного складу шихти настилоутворенню може сприяти й низка інших причин. Велика кількість дріб'язку в шихті створює в печі нерівномірну газопроникність. Там, де більше проходить газів, дріб'язок перегрівається, швидко сплавляється та при-

стає до стінок печі. Для усунення цього явища не можна допускати наявності значної кількості дріб'язку в шихті шахтної плавки.

Сірчистий свинець, піднімаючись вгору у вигляді пари та холодне там, осідає на частинках шихти, склеює їх і утворює настилі. Повніше випалення та зменшення дріб'язку в шихті шахтної печі можуть попередити утворення настилів з цієї причини.

Навіть при правильному хімічному та фізичному складі шихти верхні настилі утворюються внаслідок підвищеної пружності дуття через переміщення фокусу печі догори. Потрібно не допускати верхнього вогню, оскільки він сприяє утворенню настилів і, крім того, при гарячому колошнику спостерігається велике випаровування свинцю з газами, що виділяються.

Вихід вогню на колошнику є результатом неправильної роботи печі, а тому при появі його потрібно зменшити дуття, спустити небагато шихти та завантажити відразу декілька колош. Про пружність дуття не можна говорити лише за даними манометру. Вона повинна відповідати існуючому протитиску шихти, яке визначається її величиною та висотою висипу.

З настилів може утворитися в печі зведення. Шихта над зведенням перестане опускатися, а під зведенням буде постійно збільшуватися порожнина. Наявність такого зведення в печі небезпечно: зведення може раптово опуститися й ударити зі значною силою по розплавленій масі в горні печі, унаслідок чого фурми будуть залиті шлаком; крім того, можливе раптове вибивання вогню на колошниковий майданчик і опіки робітників.

Утворення зведення в шахтній печі — явище небажане, а тому потрібно уважно стежити за опусканням шихти в печі і своєчасно розпушувати її при зависанні. Утворення та збільшення настилів нижче фурм шкідливе та небезпечно для роботи печі, оскільки за їх наявності свинець робиться холодним, порушується хід печі, а іноді піч і зовсім зупиняється. У фурмі або ванні печі також можуть утворюватися настилі, а при плавці цинковмісної шихти — і цинковиста кірка. Цинковиста кірка може закрити всю сурму печі, й тоді свинець піде не через сифон, а разом з штейном і шлаком, що небажано. При одночасному випуску з печі всіх рідких продуктів плавки через шлакову льотку свинець, сильно перегрітий шлак і

штейн, при цьому випаровування можуть отруювати обслуговуючий персонал.

Заморожування шлакового шпуру відбувається через велику в'язкість шлаку або надмірне сильне охолодження випускного кесону. Шлак може стати в'язким з багатьох причин:

- 1) унаслідок неправильного розрахунку шихти;
- 2) неправильної роботи печі;
- 3) великої кількості цинку в шлаку;
- 4) неправильної витрати палива та ін.

Почерговий випуск шлаку то на одній, то на іншій стороні печі допомагає виходити з скрутного становища, оскільки у разі замерзання одного шпуру можна випускати шлак з іншого, поки замерзлий шпур не буде приведений в порядок, крім того, робота на двох сторонах вирівнює хід печі, роблячи його більш рівномірним. Для того, щоб уникнути заморожування сифона, необхідно підтримувати гарячий хід печі та велику кількість у шихті свинцю з невеликим вмістом міді. Витрату коксу дуже впливають на результати плавки. При нормальній витраті коксу плавку можна представити таким чином: шихта завантажена в піч шарами: знизу кокс, зверху колоша шихти. Кокс майже весь згоряє в той час, коли розташована на ньому шихта повністю розплавляється, і продукти плавки стікають в сурму. Невелика кількість коксу, що залишилася після розплавлення завантаженої на нього колоші шихти, приєднується до коксу фокусу печі, де і служить паливом для перегріву рідких продуктів плавки «своїї» колоші.

У фурменому поясі печі завжди є шар розжареного дочиста коксу, унаслідок чого й фурми здаються світлими. Продукти плавки, проходячи через цей вогняний фільтр з розжареного дочиста коксу, перегріваються. Перегрів необхідний, інакше охолодження шлаку нижче за температуру його плавлення приведе до заморожування всієї сурми. Перегріті продукти плавки легко витікають з печі. Надлишок палива, так само як і його недолік, турбує нормальний хід печі. Тому палива потрібно витратити певну кількість. На практиці несправності через неправильні витрати палива бувають не часто. При нормальній роботі шахтної печі в ній завжди є надлишок палива. Завдяки надмірній кількості палива вуглекислий

газ, що утворюється у фурмі, відновлюється до С. Чим більше витрачається палива, тим повніше відновлюється вуглекислий газ, тобто тим сильніше виражений цей ендотермічний процес. Таким чином, чим більше палива завантажується в піч, тим більше його й споживається. Ця обставина й дозволяє вести нормальну плавку при витраті палива, що відхиляється в невеликих межах від теоретичних значень. Недоліки через неправильні витрати палива спостерігаються лише тоді, коли витрати палива виходить за допустимі межі, тобто $\pm(10...15) \%$.

5.4 Плавка свинцевовмісного лому у відбивних печах

Акумуляторний лом та інші свинцеві матеріали, що містять значну кількість оксидів і сульфатів свинцю, повинні піддаватися плавці при температурі не нижче 900 °С.

Для переробки свинцевої сировини при високих температурах можна застосовувати відбивні та короткобарабані роторні печі, опалювані мазутом або газом. Відбивна плавка дозволяє переробляти дрібні порошкоподібні матеріали без попереднього окускокування. У відбивних печах можна здійснювати рафінування свинцю від домішок за рахунок окислювальної атмосфери печі та оксидів, що містяться в сировині, або вести відновний процес шляхом добавки в шихту вугілля або коксикау.

Процеси, що відбуваються при відбивній плавці. При нагріві й розплавленні матеріалів у відбивній печі відбувається випаровування металів і їх сполук, дисоціація вищих оксидів і сульфатів та протікають реакції взаємодії металів, оксидів і сульфідів.

На рис. 5.15. наведено криві пружності пари свинцю, сурми, олова та їх сполук. Як видно з рис. 5.15, при температурі нижче 900 °С, тобто до розплавлення оксидів свинцю, з них можуть помітно випаровуватися тільки трисірчиста сурма й триоксид сурми. Сильне випаровування сульфїду свинцю починається при температурі вище 1000 °С; пружність пари свинцю, сурми та оксиду свинцю стає значною лише при нагріві вище 1100 °С; ще менш летючими є олово й оксид олова. Розчинення металу або його сполук у розплаві

інших металів або відповідних сполук знижує рівноважну пружність пари.

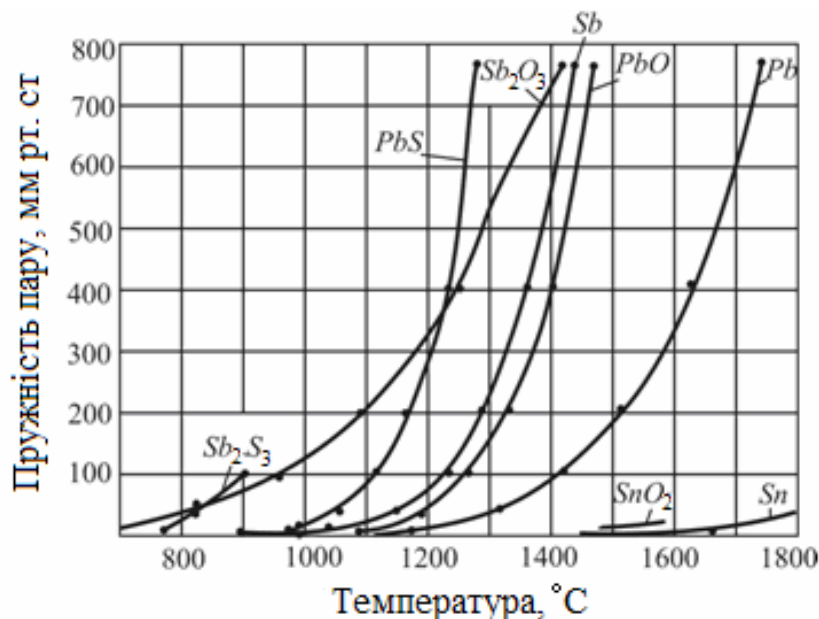


Рисунок 5.15 – Вплив температури на пружність пари свинцю, сурми, олова та їх сполук

Так, наприклад, пружність пари рідкої Sb_2O_3 при $697\text{ }^\circ\text{C}$ дорівнює 15 мм рт. ст. , а пружність пари Sb_2O_3 над розплавом, що містить 40% PbO , знижується до 2 мм рт. ст. Оскільки в акумуляторному ломі міститься незначна кількість найбільш летючого сульфиду свинцю, втрати свинцю від випаровування при нагріві до $900\text{ }^\circ\text{C}$ відносно невеликі. При подальшому підвищенні температури понад $1100\text{ }^\circ\text{C}$ втрати зростають. Втрати сурми з газами при нагріві до $900\text{...}1100\text{ }^\circ\text{C}$ на відміну від свинцю дуже великі. Велика розгалужена поверхня нерозплавленого лому сприяє випаровуванню сполук сурми та свинцю. Швидке розплавлення та робота з глибокою ванною сприяють зменшенню втрат металів з газами.

Нижчі оксиди свинцю та сурми й оксид олова при цих температурах дисоціюють незначною мірою. Так, при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ пружність дисоціації глету дорівнює $7,1\text{...}12\text{ мм рт. ст.}$; оксиду олова – $6,61\text{...}15\text{ мм рт. ст.}$; пружність дисоціації триоксиду сурми при $2127\text{ }^\circ\text{C}$ дорівнює $26,4\text{ мм рт. ст.}$ Сульфід свинцю також стійкий при нагріванні: пружність дисоціації його при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ складає $0,13\text{ мм рт. ст.}$

Вищі оксиди свинцю та сурми повністю дисоціюють при порівняно низьких температурах, переходячи в нижчі оксиди: пружність дисоціації Sb_2O_5 вже при $400\text{ }^\circ\text{C}$ досягає 224 мм рт. ст., а PbO_2 при $640\text{ }^\circ\text{C}$ повністю розпадається з утворенням PbO .

Сульфат свинцю починає дисоціювати при $705\text{ }^\circ\text{C}$ і енергійно розпадається при $888\text{ }^\circ\text{C}$. Сульфат свинцю легко реагує з сульфідом свинцю за реакцією:



Пружність SO_2 при досягненні рівноваги реакції (5.38) при $609\text{ }^\circ\text{C}$ дорівнює 30 мм рт. ст. і досягає 735 мм рт. ст. при $723\text{ }^\circ\text{C}$.

З викладеного виходить, що в розплаві не можуть бути присутніми вищі оксиди свинцю та сурми й сульфат свинцю. При розплавленні акумуляторного лому в печі утворюються два шари – металевий і шлаковий. У металевий шар разом зі свинцем і сурмою переходять металеві домішки та сульфідні міді й свинцю. Шлаковий шар складається з оксидів свинцю й сурми; у ній зосереджуються також оксиди сторонніх металів і різні неметалічні домішки. Як видно з діаграми стану $\text{PbO-Sb}_2\text{O}_3$ (рис. 5.16), присутність Sb_2O_3 різко знижує температуру плавлення PbO . Сурм'янисті оксидні шлаки рідкоплавкі та на відміну від зеленувато-золотистого глету мають чорний колір. Між розплавленим шлаком і металом відбувається взаємодія за рівнянням:



У результаті реакції (5.39) глет окисляє металеву сурму, сприяючи переходу її в шлак. Умови протікання реакції (5.39) взаємодії металів і оксидів свинцю і сурми вивчені ще недостатньо. За аналогією з взаємодією інших металів можна вважати, що при достатньому перегріві між продуктами плавки досягається рівноважний стан. У табл. 5.16 наведені аналізи проб металевого сплаву і шлаку у зливах при окислювальному рафінуванні свинцю від сурми, які можна вважати близькими до рівноважних.

На рис. 5.16. наведені також значення умовних констант рівноваги реакції 5.39, підрахованих за рівнянням:

$$K_{\text{Pb/Sb}} = \frac{[\text{Pb}](\text{Sb})}{(\text{Pb})[\text{Sb}]}, \quad (4.2.40)$$

де в квадратних дужках – концентрації металів у металевому шарі, в круглих – у шлаковому шарі.

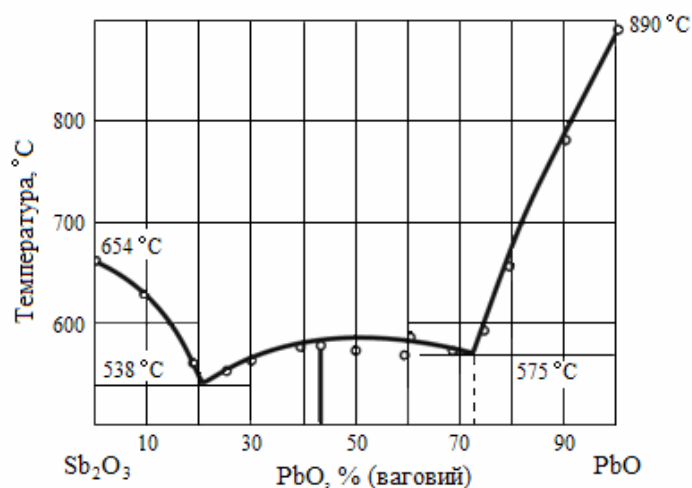


Рисунок 5.16 – Діаграма стану PbO-Sb₂O₃

Таблиця 5.16 – Вміст свинцю та сурми в металевому сплаві й шлаку при окислювальному рафінуванні сурм'янистого свинцю

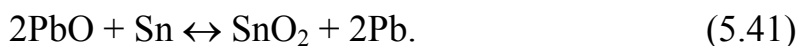
| № зливу | Вміст у сплаві, % | | Вміст у шлаку, % | | Умовна константа рівноваги |
|--------------------------|-------------------|------|------------------|------|----------------------------|
| | Pb | Sb | Pb | Sb | |
| Температура 680...750 °C | | | | | |
| 1 | 96,4 | 3,43 | 44,8 | 33,8 | 21 |
| 2 | 97,4 | 2,56 | 41,5 | 32,8 | 31 |
| 3 | 97,9 | 2,10 | 53,5 | 33,7 | 29 |
| 4 | 98,4 | 1,55 | 45,3 | 33,2 | 47 |
| 5 | 98,9 | 1,10 | 55,3 | 30,6 | 50 |
| 6 | 99,7 | 0,30 | 58,4 | 21,6 | 123 |
| 7 | 99,8 | 0,17 | 62,9 | 17,2 | 161 |
| 8 | 100,0 | 0,04 | 81,5 | 9,4 | 282 |
| Температура 500 °C | | | | | |
| 1 | 96,8 | 3,20 | 91,0 | 7,8 | 2,6 |
| 2 | 97,5 | 2,50 | 91,0 | 7,6 | 3,3 |
| 3 | 99,7 | 0,31 | 84,3 | 8,2 | 31,3 |
| 4 | 100,0 | 0,01 | 94,0 | 0,7 | 74,5 |

Примітка. Вміст свинцю в сплаві узятий за різницею.

Як видно з табл. 5.16. і рис. 5.16, реакція (5.39) сильно зміщена праворуч і, отже, значна частина сурми, що не встигла випаруватися до розплавлення, окислюється глетом і переходить у шлак, а

окислений свинець відновлюється металевою сурмою та переходить у сплав. З підвищенням температури розплаву до 680...750 °С реакція ще більш зрушується у бік переходу сурми в шлак, рис. 5.17. Плавка акумуляторного лому у відбивній печі без добавки відновника приводить до одночасного рафінування виплавленого свинцю від сурми, що концентрується в шлаку. У результаті відбивної плавки є можливість виплавляти малосурм'янистий свинець щодо багатій сурмою свинцевої сировини за наявності в ньому оксидів цих металів.

Якщо в розплаві присутнє олово, воно розподіляється між шлаком і металевим сплавом за обмінною реакцією:



Рівновага цієї реакції зрушена праворуч більшою мірою, ніж рівновага реакції (5.39), тобто олово повніше за сурму окислюється оксидом свинцю та більшою мірою, ніж сурма, концентрується в шлаку. У рівноважних умовах метал, що виплавляється під оксидним шлаком, виявляється майже повністю рафінованим від олова.

При розгляді взаємодії шлакового та металевих шарів необхідно враховувати, що рівноважні стани досягаються з відносно невеликою тривалістю відстоювання лише за наявності повністю розплавлених і перегрітих продуктів плавки.

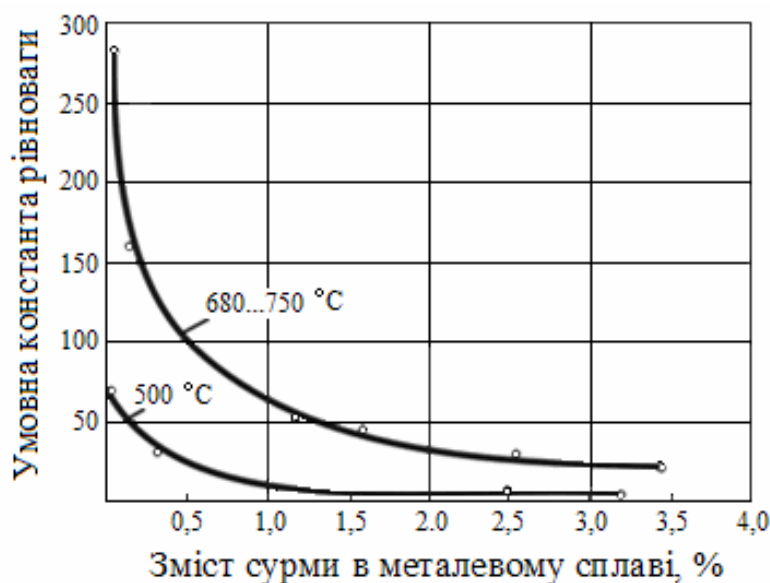
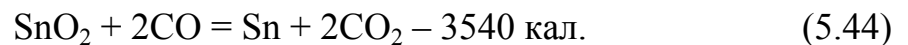
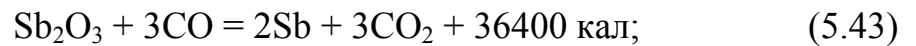
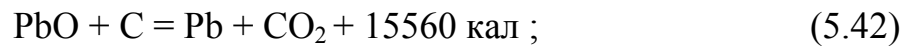


Рисунок 5.17 – Умовна константа рівноваги при взаємодії оксиду свинцю з металевою сурмою

При відбивній плавці з вугільним дріб'язком відбуваються процеси відновлення оксидів свинцю, сурми та олова. У період розплавлення шихти пряме відновлення твердих оксидів вуглецем не має широкого розвитку через недостатній контакт твердих частинок між собою. Проте на цій стадії вже позначається відновна дія оксиду вуглецю, що реагує на широко розгалужений поверхні акумуляторних пластин і дрібних матеріалів. Після розплавлення рідкий оксидний шлак активно реагує з плаваючими на ньому шматочками вугілля й відновлюється до металу за рахунок прямої взаємодії з твердим відновником. Відновлення оксидів металів за допомогою оксиду вуглецю протікає за реакціями:



Реакція відновлення глету оксидом вуглецю починається вже при 185 °С і протікає при дуже невисокій концентрації С в газах, як це видно з рис. 5.18.

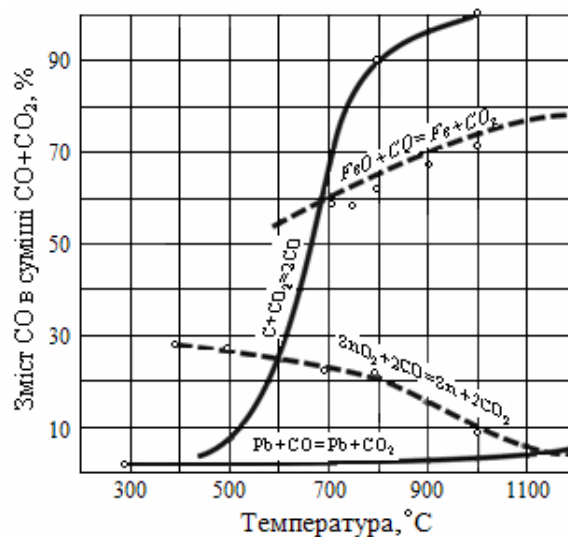
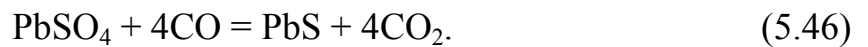


Рисунок 5.18 – Склад рівноважних газових сумішей при реакціях відновлення оксидів металів оксидом вуглецю

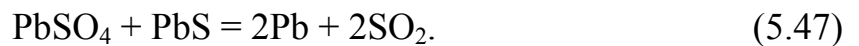
Легка відновлюваність глету оксидом вуглецю при низьких температурах обумовлює значний розвиток цієї реакції в період до розплавлення акумуляторного лому. Відновлення триоксиду сурми оксидом вуглецю активно протікає в інтервалі температур від 400

°С до 700 °С. Відновлення оксиду олова відбувається складніше: з помітною швидкістю воно протікає при 850 °С, а рівноважний зміст С у суміші С+СО₂ повинне досягати 21 % (рис. 5.18). При цьому слід враховувати, що в промислових димових газах міститься до 80 % N₂, унаслідок чого рівноважна концентрація С, відповідно, знижується. Силікати свинцю відновлюються дещо важче, ніж глет, і потрібні вищі температури для їх розплавлення та відділення відновленого свинцю від тугоплавкого кварцового залишку.

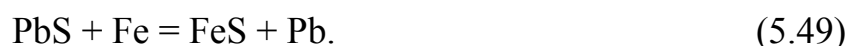
Сульфід і сульфат свинцю відновлюються за реакціями:



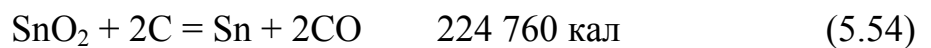
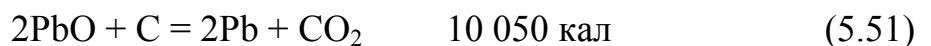
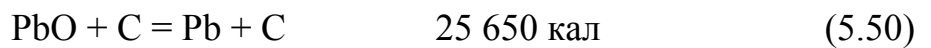
Сульфід свинцю легко реагує з оксидом вуглецю, утворюючи сіркооксид вуглецю. При 800 °С вміст С в суміші С+СОS за рівноважних умов протікання реакції (5.25) дорівнює 0,3 %, а при 1100 °С – 10,5 %. Відновленню твердого сульфиду свинцю в печі перешкоджає його летучість. Сульфат свинцю активно відновлюється при 630 °С згідно з такою реакцією:



З викладеного виходить, що відновлення свинцю, сурми та олова з їх сполук за допомогою оксиду вуглецю протікає відносно легко й не вимагає високих концентрацій С і високої температури. При відновній відбивній плавці доцільно створювати відновну атмосферу з самого початку завантаження шихти в піч для прискорення процесу та зменшення випаровування оксидів. Як видно на рис. 5.18, при підтримці не дуже великих концентрацій оксиду вуглецю забезпечується доволі повне відновлення сполук свинцю і сурми без утворення металевого заліза. У умовах, при яких відбувається деяке відновлення оксидів заліза, не виникає небезпека забруднення металу, що виплавляється, залізом за наявності оксиду або сульфиду свинцю завдяки протіканню реакцій:



Виділення металевого заліза та перехід його в свинцевий сплав починаються тільки після повного відновлення оксидів свинцю та сурми. При цьому зайва концентрація С і дуже висока температура сприяють відновленню оксидів заліза й перешкоджають нормальному протіканню процесу. Підсилювати відновну здатність печі слід тільки при плавці сировини з високим вмістом оксидів олова. Відновлення оксидів свинцю, сурми та олова твердим вуглецем відбувається за реакціями:



Відновлення глету вуглецем робиться помітним при 400...500 °С і енергійно протікає при 700 °С. Відновлення сульфату свинцю протікає інтенсивно при 700 °С з утворенням сульфїду свинцю. Сульфїд свинцю активно відновлюється вуглецем лише при 1100 °С.

Відновлення твердим вуглецем, як видно з теплових ефектів реакцій, йде важче, ніж відновлення за допомогою оксиду вуглецю. Проте після досягнення високих температур у печі й утворення шлакового розплаву твердий вуглець відіграє вирішальну роль унаслідок хорошого контакту з розплавом і забезпечує доволі повне відновлення всіх сполук свинцю, сурми та олова; важче за інші з'єднання відновлюється сульфїд свинцю.

Відновлені метали переходять у металевий сплав і за наявності рідкого перегрітого шлаку можуть розподілятися між сплавом і шлаком у рівноважних співвідношеннях. У разі утворення густих тугоплавких шлаків метал заплутується в шлаку й досягти хорошого розділення продуктів плавки не вдається. Оскільки при плавці з відновником утворюється шлак з низьким вмістом оксидів свинцю та сурми, присутність яких знижує температуру плавлення шлаку, доводиться вживати спеціальні заходи для утворення в печі легко-

плавких шлаків. Зазвичай відновну відбивну плавку ведуть з флюсами, що забезпечують низьку температуру, і проводять відсів вугільного дріб'язку від забруднень. Зайва витрата вугілля або коксикунта завантаження зольних або крупних шматків вугілля шкідливі, оскільки сприяють збільшенню в'язкості шлаків у печі.

5.5 Плавка свинцевовмісних відходів у відбивних печах

Для плавки свинцевої вторинної сировини застосовують відбивні печі, опалювальні мазутом або газом, з площею поду до 6 м² і глибиною ванни до 400 мм. Перегрітому свинцю властива значна рідкотекучість, тому футеровка повинна відповідати особливим вимогам: під і нижню частину стін відбивної печі викладають хромомагнетитовою цеглою для оберігання від роз'їдання шлаком, решту кладки проводять шамотною цеглиною. Кладка печі проводиться з особливою ретельністю – насухо, з притиранням кожної цеглини. Завантаження відбивної печі сировиною проводиться через робочі вікна або через зведення. Для випуску металу з печі є лютка з коротким жолобом, ще веде до котла, забезпеченого патрубком з пробковим краном для розливання свинцю. Очищений від спрудини свинець з котла випускають на конвеєрну розливну машину, встановлену під патрубком. Випуск шлаку проводять з тієї ж лютки, підставляючи під короткий жолоб інший, довший чавунний жолоб, що направляє шлак у приямок, розташований поза цехом. Приямок викладають чавунними плитами й оберігають від потраплення в нього вологи.

Практика роботи відбивної плавки. Процес плавки акумуляторного лому у відбивній печі ведуть циклічно, тривалість плавки 3...6 годин залежно від місткості печі. Акумуляторний лом перед завантаженням змочують водою для зменшення запилення. При обслуговуванні печі скипом завантаження починають малими порціями, щоб послабити удар лому в подину печі; у подальшому лом завантажують повним скипом. У міру розплавлення лому піч довантажують новими порціями сировини, періодично перемішуючи плаваючі на поверхні ванни шматки, що не розплавився.

При плавці у відбивній печі одночасно акумуляторного лому та лому рольного свинцю спочатку завантажують рольний свинець, а акумуляторний лом вантажать на рідку ванну, що утворилася, що зменшує віднесення оксидів сурми та свинцю з газами, що виділяються. У період завантаження для зменшення віднесення дрібної шихти з газами, що виділяються, в печі підтримують мінімальне розрідження. Після закінчення завантаження температуру в печі підтримують на рівні 900...1050 °С до повного розплавлення шихти. У процесі розплавлення акумуляторного лому в печі утворюється два рідких шари – металевий сплав і шлак. Для завершення реакцій взаємодії окислу свинцю з металами та для відстоювання шлаку розплав витримують у печі. Зайвий перегрів розплаву шкідливий, оскільки викликає додаткового випаровування оксидів і ускладнює подальше розливання металу.

Метал, випущений з печі в казан, охолоджують до 380...450 °С, знімають з поверхні розплаву спрудини й проводять розливання. З поверхні металу, що холоне у виливницях, додатково знімають пінку лопатками – знімачами. Пінку потім знов завантажують у відбивну піч як оборотний продукт. При розливанні перегрітого металу при неповному знятті пінки з поверхні рідкого металу залишаються розчинені домішки, що приводить до підвищеного вмісту міді в отриманих зливках свинцю. Після зливу з відбивної печі всього металу видаляють шлак і очищають піч, готуючи її для наступного циклу. Шлак, що охолонув, у приямку розбивають і вантажать для плавки в шахтній печі.

Як видно з табл. 5.17, при відбивній плавці акумуляторного лому без відновника отримують малосурм'янистий свинець, що містить, %: 0,32 – Sb; 0,01 – Sn і 0,13 – Cu, який відповідає марці ССу1. Отриманий шлак і спрудина дуже багаті на свинець і підлягають подальшій переробці; основна маса сурми, що не виділилася з газами, концентрується в шлаку. Дані табл. 5.17 показують низький вихід металу при відбивній плавці і великі втрати свинцю та особливо сурми з газами, що відходять.

При відбивній плавці в товарний свинець марки ССу1 витягується 40... 50 % Pb, у шлак переходить 20...30 % Pb, у спрудину

15...20 %. Метал, що виплавляється, містить, %: 0,15...0,40 – Sb; 0,05...0,1 – Sn і 0,12 – Cu. У шлаку міститься 65...70 % Pb; біля 1,0 % Sb; 0,3 % Sn і 0,7 % Cu. За річним звітом одного із заводів у відбивних печах була переплавлена шихта, що містила 65 % лому рольного та сурм'янистого свинцю та 35 % акумуляторного лому. Після переробки оборотних продуктів витяжка свинцю склала 94 %, а втрати з газами 6 %. На одну тонну було витрачено 37 кг умовного палива. Тепловий контроль процесу плавки на відбивних печах здійснюють за температурою газів, що виділяються. Розрідження в печі не повинне перевищувати 13 мм вод. ст. Відбивна плавка акумуляторного лому з добавкою відновника особливо поширена на невеликих заводах.

Таблиця 5.17 – Склад продуктів плавки та розподіл металу при відбивній плавці акумуляторного лому, %

| Статті витрати й приходу | Вихід, % | Pb | | Sb | | Sn | | Cu | |
|------------------------------------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|
| | | вміст | розподіл | вміст | розподіл | вміст | розподіл | вміст | розподіл |
| Завантажено - акумуляторний лом | 100,0 | 77,2 | 100,0 | 3,51 | 100,0 | 0,52 | 100,0 | 0,26 | 100,0 |
| Отримано | | | | | | | | | |
| - свинець сурм'янистий | 37,1 | - | 47,7 | 0,32 | 3,4 | 0,01 | 0,8 | 0,13 | 21,8 |
| - спрудина | 11,6 | 87,0 | 13,1 | 2,64 | 8,8 | 0,32 | 7,1 | 0,87 | 44,2 |
| - шлак | 19,7 | 83,1 | 21,2 | 5,42 | 30,6 | 0,57 | 21,9 | 0,57 | 34,0 |
| - у газу (за різницею) | 31,6 | - | 18,0 | - | 57,2 | - | 70,2 | - | 0 |

При відбивній плавці акумуляторного лому рекомендується додавати суміш такого складу, %:

| | |
|------------------------------|---------|
| Вугільна (коксівна) дрібниця |40 |
| Залізна окалина..... | 20 |
| Вапно..... | 12 |
| Пісок кварцовий..... | 15 |
| Плавииковий шпат..... | 10 |
| Кальцинована сода..... | 3 |

До забруднених відходів слід додавати 6...10 % цієї суміші, до чистих відходів 1...2 %. Чисті відходи можна плавити також з добавкою плавиикового шпату й соди. Добавка їдкового натру шкідлива через руйнуючу дію на кладку печі.

Застосування коксового дріб'язку уповільнює процес плавки, деревне вугілля вигоряє дуже швидко, тому рекомендується застосовувати вугільний дріб'язок.

При впровадженні відбивної плавки акумуляторного лому з відновником на заводах вторинного свинцю було встановлено, що вугільний дріб'язок необхідно завантажувати одночасно з сировиною. Завантаження відновника на розплавлений шлак у кінці операції не дає помітного ефекту й призводить до зайвого випаровування металів при розплавленні (табл. 5.18). Як показали дослідні плавки, з підвищенням витрати відновника збільшувався вміст сурми і олова в сплаві, що свідчило про вище витягання цих металів, табл. 5.18.

Було підтверджено, що слід витратити не більше 3 % відновника, оскільки надмірне вугілля не вигоряло повністю й утворювало густий шлак, який доводилося вручну вигрібати з печі разом зі свинцем, що заплутався в ньому. При витрачанні до 3 % вугільного дріб'язку й додаванням 1 % плавикового шпату сприяє утворенню рідкого шлаку, який легко витікає з печі. Додаток флюсів сприяє розрідженню тугоплавких оксидів.

Таблиця 5.18 – Вплив добавки вугільного дріб'язку на витяжку свинцю та сурми

| Показники | Режим плавки | |
|--|----------------|------------------------|
| | без відновника | з вугільним дріб'язком |
| Вихід товарного свинцю від завантаженого лому, % | 36,6 | 67,8 |
| Вміст сурми в товарному свинці, % | 0,41 | 0,46 |

У табл. 5.19. наведено склад і вихід продуктів дослідних плавок при різній витраті відновника. У всіх дослідах з відновником спостерігається збільшення виходу спрудини, а склад її наближався до складу свинцю, що виплавлявся. Посилене утворення спрудини пояснюється відновленням різних більш тугоплавких, ніж свинець, домішок. Високий вміст свинцю в спрудині, що перевищує 90 %, а відносний низький вміст інших металів дозволяють витягувати із спрудини значну кількість свинцю або використовувати її безпосередньо при виплавці бабітів.

Таблиця 5.19 – Склад продуктів плавки та розподіл свинцю при відбивній плавці акумуляторного лому з відновником, %

| Статті витрати і приходу | Вихід, % | Розподіл | | Вміст | | |
|----------------------------------|----------|----------|-------|-------|------|------|
| | | Pb | Sb | Sn | Cu | |
| Витрата коксового дріб'язку 3 % | | | | | | |
| Завантажено | | | | | | |
| акумуляторний лом | 100 | 100 | 73,90 | – | – | – |
| Отримано | | | | | | |
| свинець сурм'янистий | 43,8 | 57,3 | – | 2,7 | 0,15 | 0,29 |
| спрудина | 19,1 | 23,4 | 90,2 | 3,7 | 0,52 | 1,33 |
| шлак | 16,0 | 9,3 | 44,2 | 9,6 | 3,40 | 0,53 |
| у газу (за різницею) | 21,1 | 10,0 | – | – | – | – |
| Витрата коксового дріб'язку 10 % | | | | | | |
| Отримано | | | | | | |
| свинець сурм'янистий | 42,8 | 55,2 | – | 4,0 | 0,46 | 0,33 |
| спрудина | 31,2 | 39,5 | 94,0 | 4,0 | 0,30 | 0,53 |
| шлак | 11,3 | 5,1 | 33,0 | 7,7 | 2,52 | 0,61 |
| у газу (за різницею) | 14,7 | 0,2 | – | – | – | – |

Плавку решіток і набійки акумуляторного лому необхідно вести роздільно. Для цієї мети лом необхідно піддати попередній механічній обробці для відділення набійки, наприклад обертанням у барабані або дробленню у валкових зубчатих дробарках з подальшим грохоченням.

5.6 Плавка свинцевовмісних відходів у роторних печах

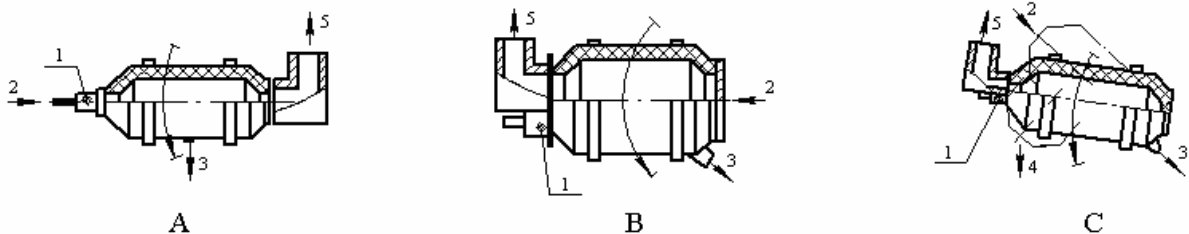
У світовій практиці значного поширення набула плавка вторинної свинцевої сировини, особливо обробленого акумуляторного лому, в роторних (барабанних) печах. Цей спосіб є інтенсивнішим і керованим порівняно з відбивною та шахтною плавками. Це можна пояснити повнішим контактом між компонентами шихти та стінками печі при обертанні барабанної печі, підвищеною температурою в печі за рахунок підігріву дуття і, як наслідок цього – повніше протікання реакцій відновлення та взаємодії компонентів шихти. Все це створює умови для вищого прямого витягання свинцю й

сурми в сплав. Залежно від потужності підприємства застосовують три типи печей, рис. 5.19 У таблиці 5.20 наведена характеристика різних типів барабанних печей.

Таблиця 5.20 – Характеристика різних типів короткобарабанних печей

| № п/п | Зовнішня довжина, м | Зовнішній діаметр, м | Ємність, м ³ | Продуктивність, т/добу |
|-------|---------------------|----------------------|-------------------------|------------------------|
| 1 | 2,5 | 2,5 | 1 | 15...20 |
| 2 | 3,0 | 3,0 | 2,2 | 36...50 |
| 3 | 3,5 | 3,5 | 4,5 | 50...60 |
| 4 | 3,5 | 3,0 | 2,8 | 40...55 |
| 5 | 4,0 | 3,5 | 5,1 | 55...70 |

Процес плавки вторинної свинцевої сировини в барабанних печах аналогічний процесу содового електроплавлення, але відрізняється від нього інтенсивним тепло- та масообміном у ванні завдяки обертанню печі. Це визначає вищу витяжку свинцю в чорновий свинець (95...97 %) і знижує енергетичні витрати порівняно з електроплавленням.



А – стандартна; В – короткобарабанна; С – поворотна;

1 – пальник; 2 – завантаження сировини; 3 – випуск металу; 5 – випуск шлаку; 6 – відведення газів.

Рисунок 5.19 – Барабанні печі, що обертаються (роторні), для плавки вторинної свинцевої сировини

Печі виготовляють з листової сталі та футерують хромомагнетитовою або високоглиноземистою цеглою. Як енергоносії використовують рідке або газоподібне паливо. Барабанна піч першого типу (рис. 5.19А; та рис. 5.20.) бандажами спирається на ролики, обертання її проводиться за допомогою вінцевої веденої шестерні, що веде шестерні й електромеханічний привід або передачу обертання з приводних опорних роликів за рахунок сил тертя. Пальник печі та відведення газів розташовані з протилежних торців печі; заванта-

ження шихти проводять після відведення кришки з пальником від торця печі.



Рисунок 5.20 – Барабанна (роторна) піч, що обертається.

Така система завантаження незручна, вимагає великих витрат ручної праці та відключення пальника в період завантаження печі. Чорновий свинець і шлак випускають з печі через льотку, розташовану в її циліндровій частині. Короткобарабанна піч, довжина якої близька до діаметру (рис.5.19 В) має ємність за розплавом 550 т. Конструкція опор і приводу близька до конструкції цих вузлів печі першого типу. Пальник печі та відведення газів по відношенню до завантажувального вікна печі розташовані з протилежних торців, що дозволяє здійснювати нагрів печі при завантаженні шихти в піч.

Крім того, піч має велике вікно, що дозволяє завантажувати шихту печі за допомогою механізмів. Чорновий свинець і шлак випускають через одну з двох, трьох льоток, розташованих на стику циліндрової та торцевої вогнетривкої кладки печі. Барабанна піч третього типу (рис. 5.19 С) грушоподібної форми ємністю 10...30 т може обертатися навколо осі й повертатися щодо горизонтальної площини. Це досягається установкою печі з бандажами та роликкоопорами у вузлі повороту. Поворот і обертання печі проводять двома окремими приводами. Пристрій для відведення газу (аптейк) і пальник так само, як і в печі другого типу, встановлені на кришці, що

відкривається. При її відкритті та підйомі печі через горловину завантажують шихту, а при нахилі вниз – зливають метал і шлак.

Пристрій льоток для випуску свинцю аналогічний пристрою їх у печах другого типу. Поворот печі щодо горизонтальної площини прискорює завантаження шихти та випуск рідких продуктів плавки.

Установка пальника й відведення газів здійснюється з одного торця в печах другого та третього типів забезпечує петлевий (оборотний) факел. Витрата палива й продуктивність барабанних печей залежать від швидкості обертання (рис. 5.21.). Максимальна годинна продуктивність і мінімальна питома витрата палива спостерігаються при швидкості обертання печі $11,5 \text{ хв}^{-1}$, що пов'язане з кращими умовами теплообміну між факелом, кладкою, твердою шихтою та розплавом.

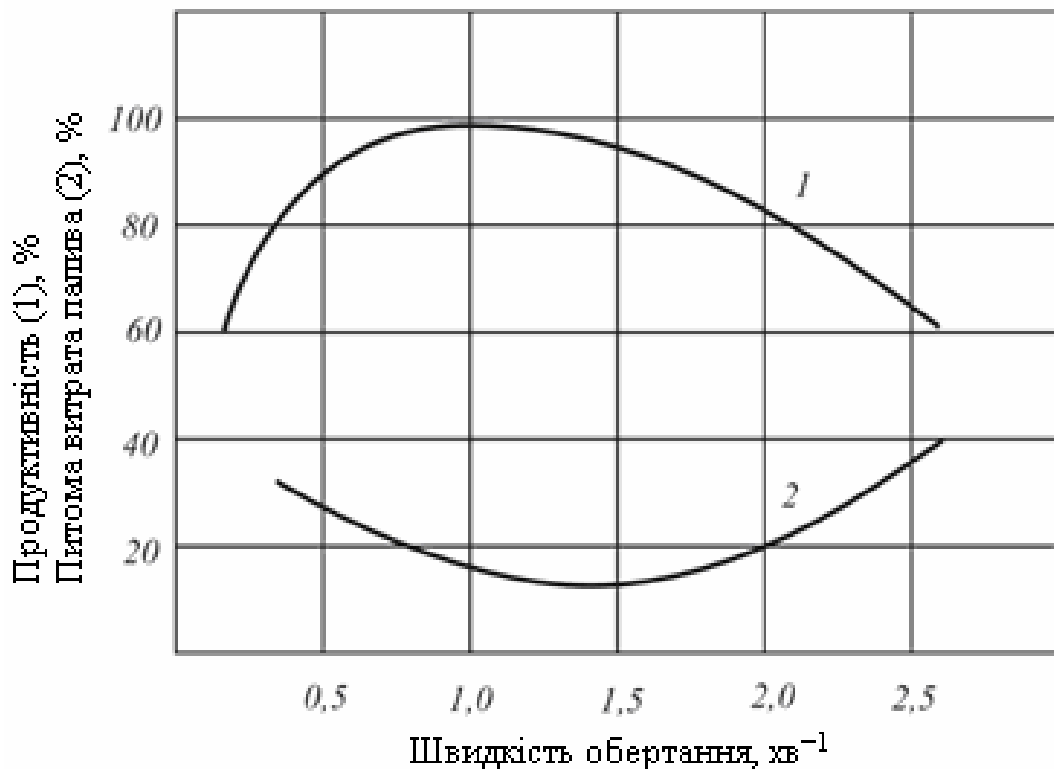
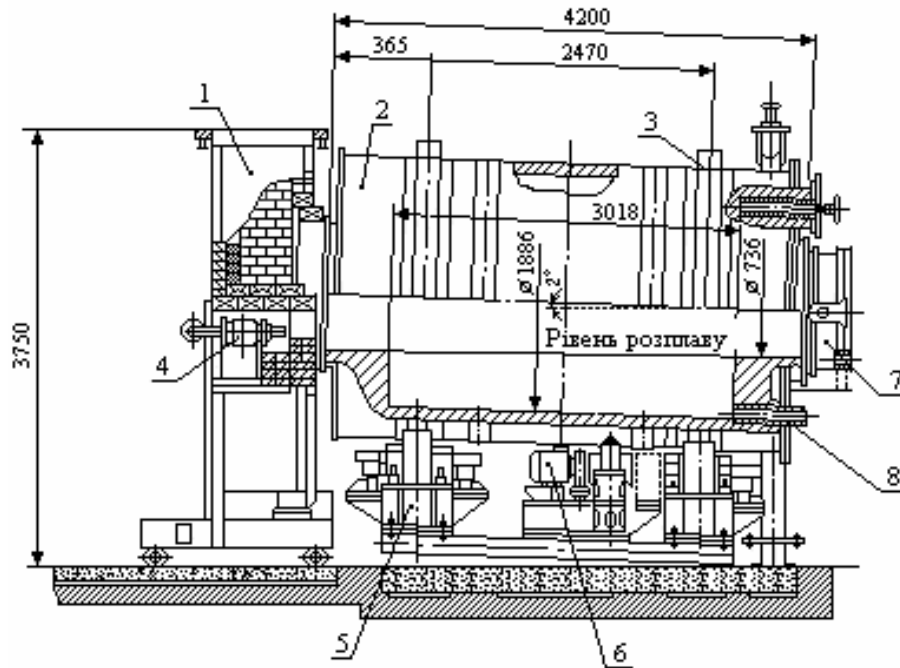


Рисунок 5.21 – Залежність продуктивності (1) та питомої витрати палива (2) від швидкості обертання при плавці в барабанних печах

У барабанних роторних печах вторинну свинцеву сировину переробляють на чорновий свинець з низьким і високим вмістом сурми. У першому випадку плавку проводять у одну, в другому – в дві стадії.

На рис. 5.22. наведена конструкція 15-тонної роторної печі.



1 – газохід відкоту; 2 – корпус печі; 3 – бандаж; 4 – пальник; 5 – ролик опорний; 6 – привід і приводний ролик; 7 – кришка печі; 8 – лютка

Рисунок 5.22. Короткобарабанна роторна піч місткістю 15 т

На рисунках 5.23 та 5.24 наведені технологічна та апаратурна схеми плавильно-рафінувальної ділянки з використанням роторної (барабанної) печі.

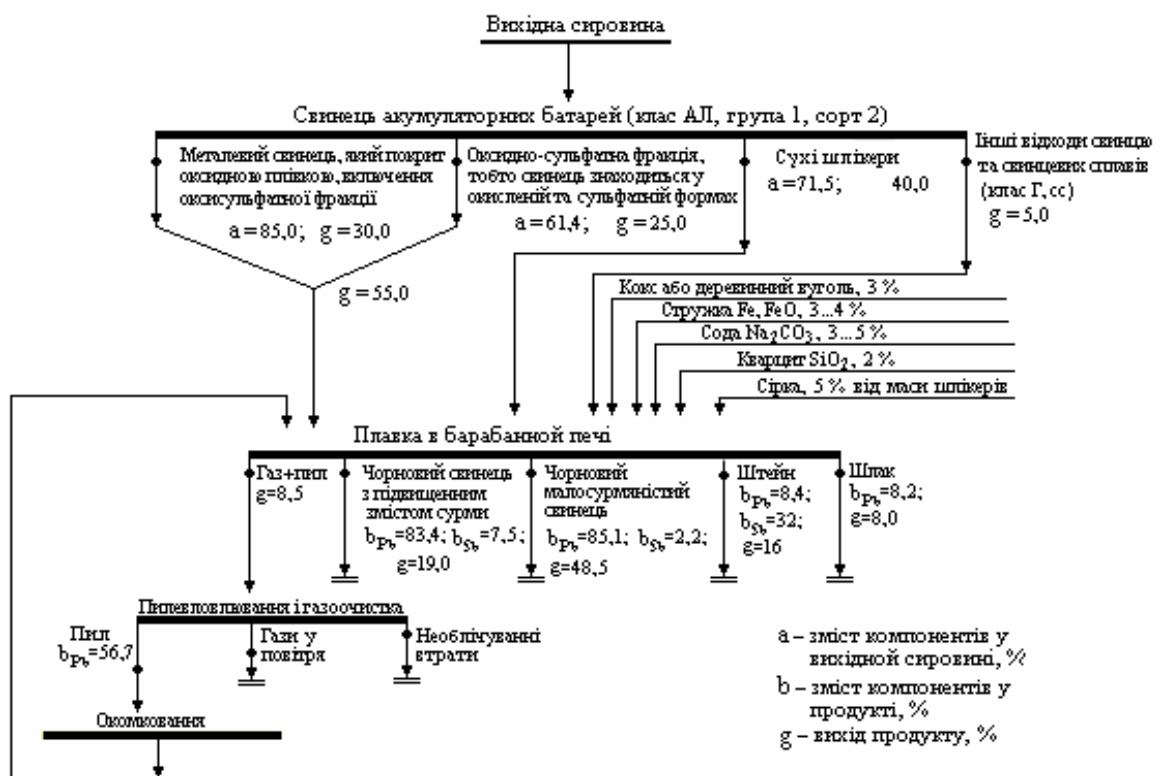
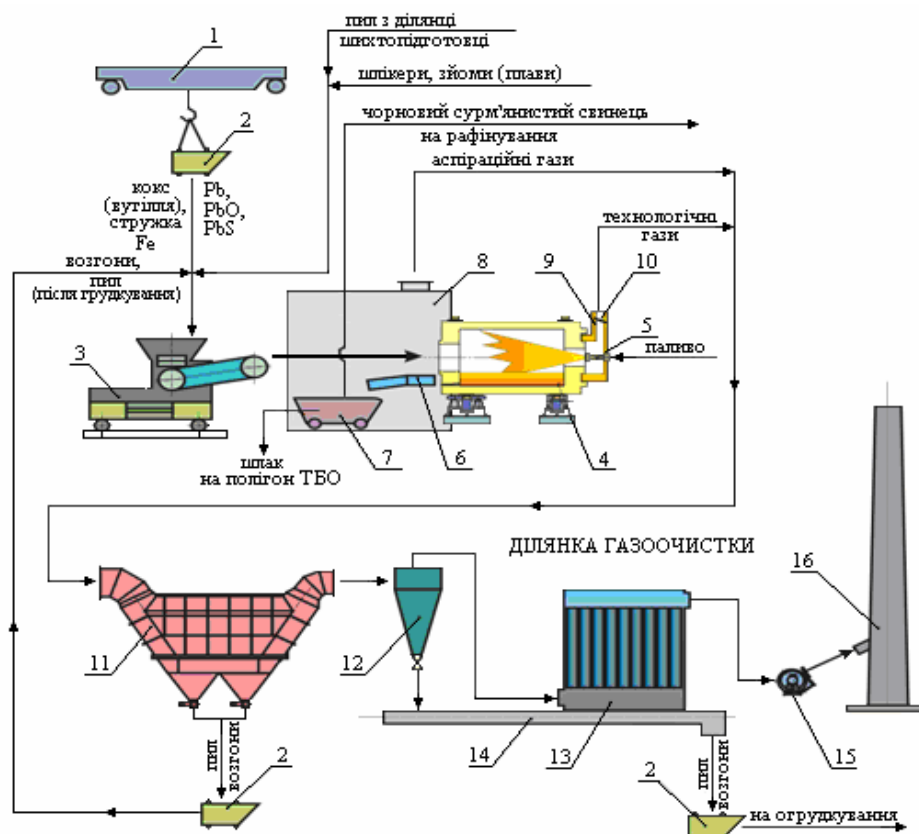


Рисунок 5.23 – Технологічна схема плавильно-рафінувальної ділянки



1 – кран; 2 – короб; 3 – завантажувальний пристрій; 4 – роторна короткобарабанна піч; 5 – пальник; 6 – розливний жолоб; 7 – візок з виливницями; 8 – аспіраційне укриття; 9 – газохід; 10 – заслінка регульовальна; 11 – камера пилоосаджувальна; 12 – циклон; 13 – фільтр рукавний; 14 – конвеєр шнековий; 15 – димосмок; 16 – труба.

Рисунок 5.24 – Апаратурна схема плавильно-рафінувальної ділянки

При плавці на акумуляторний свинець у піч завантажують акумуляторний лом, іншу свинцеву сировину та флюси, включають пальник при надлишку повітря та при обертанні барабана плавлять шихту. При нагріві розплаву до $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ обертання печі припиняють і після 30-хвилинної витримки зливають свинець, що містить близько 4,5 % сурми, потім видаляють шлак.

Для отримання чорного свинцю два інших видів на першій стадії плавку сировини ведуть без флюсів і без відновника. При температурі ванни біля $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ з печі випускають малосурм'янистий свинець із вмістом $\text{Sb} - 0,20\%$. Потім у піч завантажують вугілля, флюси й при безперервному обертанні печі температуру розплаву доводять до $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Після 30-хвилинного витягуванні з печі зливають свинець із вмістом 78 % сурми і шлак. Всі види чорного свинцю піддають рафінуванню. Гази, що виділяються, очищають у рукавних фільтрах.

Переваги плавки в барабанних печах: невеликий вихід шлаків, висока витяжка свинцю, практично повне спалювання органічних речовин, що не викликає ускладнень у очищенні газів, відносно невелика витрата палива. Недоліки: циклічний режим роботи печей, невисока продуктивність, великі втрати сурми зі шлаками, складність складування останніх у зв'язку з вилуговуванням їх атмосферними осадами. Результати дослідних робіт і практичної експлуатації барабанних роторних печей на зарубіжних підприємствах проведені нижче.

Відновна плавка свинцевовмісної сировини в короткобарабанних роторних печах з присадкою флюсів (сода – Na_2CO_3 ; флюориту – CaF_2 ; луги – NaOH ; залізної стружки; коксу або дрібчеку кам'яного вугілля) отримала широке застосування на зарубіжних заводах.

Застосовують два основні типи роторних печей:

- роторна піч з довгим барабаном;
- короткобарабанна роторна піч.

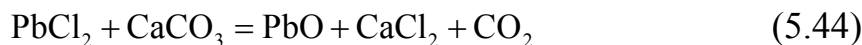
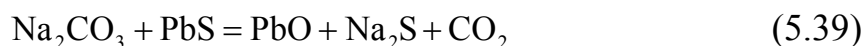
Роторна піч з довгим барабаном складається з циліндрової частини й двох конусних або сферичних торців. Піч футерована мономітним вогнетривким матеріалом, у т.ч. і конусні кінці печі. Ємність печей коливається від 0,5 до 10 тонн. Пальник встановлений з одного кінця, а гази, що виділяються, в протилежні кінці печі. Шихта завантажується в піч через отвір, на кришці якої встановлений пальник. У процесі плавки та відновлення металів отримують два продукти: метал і шлак. Метал і шлак зливають послідовно в кінці плавки через зливний отвір у циліндровій частині печі. Завантаження печі здійснюють уручну на малих установках і за допомогою навантажувача вилки з поворотною головкою і мульдою на великих установках. Тривалість плавки складає від 2 до 7 годин залежно від об'єму завантаження та складу шихти.

Короткобарабанна піч відрізняється від довгої роторної тим, що її діаметр дорівнює або трохи більший від її довжини. Роторні (поворотні) печі застосовують не тільки для переробки акумуляторного лому, але й для дрібних видів сировини, що містить свинець. Печі можуть працювати на рідкому або газоподібному паливі. У разі необхідності за допомогою відновника та відповідних флюсів з акумуляторного лому отримують м'який свинець (0,5 % Sb) і шлак,

багатий на інші метали (Sb, Sn, Cu, As). У цьому випадку здійснюють подвійну плавку: плавку ведуть до температури 700 °С без відновника та флюсів. Коли метал розплавився його зливають, а шлак залишається, і процес повторюють до тих пір, поки піч не заповниться шлаком. Після цього додають відновник і флюси, піднімають температуру в печі та отримують свинець з високим вмістом сурми. Технологічні процеси під час плавки здійснюються в такій послідовності:

- сушка завантаженого матеріалу;
- сублімація та згоряння органіки;
- розплавлення металевих компонентів;
- розплавлення пасти та інших металевих сплавів;
- відновлення металевих сплавів;
- утворення рідких шлаків.

Основні хімічні реакції, які відбуваються під час фази відновлення:



Відновником може бути коксовий дріб'язок, антрацит або вугілля, яке повинне містити мінімальну кількість золи та мати розмір частинок 6...12 мм. Наявність великої кількості дрібної фракції сприяє винесенню з печі цієї фракції та можливе займання її в рукавних фільтрах. Шматки великого розміру відновника можуть блокувати зливний отвір під час розливання. Флюсуючими реагентами є кальцинована сода, сіль і залізна стружка. Сода подається у вигляді гранул, сіль застосовують з розміром частинок 6мм. Сода

та сіль знижують температуру плавлення створюваного шлаку й виконують роль хімічних реагентів. Залізо задають у вигляді стружки – воно відновлює сульфід свинцю й забирає сірку в штейн, скорочуючи таким чином кількість викидів SO_2 в атмосферу. Стружка не повинна містити іржу та мати у своєму складі нікель.

Теплопередача в печі від полум'я до завантажуваної сировини (розплаву) здійснюється чотирма шляхами:

- теплопередача від полум'я до поверхні завантажуваної шихти (розплаву) випромінюванням;
- теплопередача від відкритої вогнетривкої футерівки до поверхні шихти (розплаву) випромінюванням;
- теплопередача від полум'я до відкритої вогнетривкої футерівки випромінюванням;
- теплопередача від закритої футерівки до маси завантажуваного матеріалу шляхом теплопровідності при повороті печі.

Загальна ефективність теплопередачі від полум'я до шихти складає 30...35 %, решта тепла втрачається за рахунок випромінювання від корпусу печі, з газами, що виділяються, і розплавленими продуктами. Обертання печі забезпечує ефективне перемішування завантажуваного матеріалу й хороший контакт відновника з шихтою. Коли шлак стає рідким він безперервно омиває вогнетривку футерівку, відбирає надлишок тепла й запобігає утворенню настилів. При одностадійній плавці акумуляторного лому утворюється шихта такого складу, кг:

| | |
|--|------|
| акумуляторний лом | 500 |
| карбонат натрію (Na_2CO_3) | 250 |
| сіль (NaCl) | 150 |
| залізо (стружка) | 400 |
| відновник (кокс, вугілля-антрацит) | 125. |

Акумуляторний лом і флюси завантажують у піч і запалюють пальник. Спочатку піч повертають на чверть обороту з метою запобігання викидам пилу й газів у систему пиловловлювання та запобігання відриву полум'я пальника. Коли скрап достатньо обпалений, піч можна обертати безперервно. Плавка продовжується до тих пір, поки розплавлена ванна не стає спокійною. У цей момент свинець і шлак відділяються з печі. Подвійна переплавка полягає в тому, що завантажують у піч тільки акумуляторний лом і плавку ведуть впродовж 0,5 години без відновника та флюсів.

Вільні металеві компоненти переплавляються, а присутні в ломі Sb, Sn, As окислюються й переходять у шлак. Розплавлений метал зливається із вмістом приблизно 0,5 % Sb (м'який свинець), а шлак залишається в печі. Потім процес повторюється 2...3 рази до тих пір, поки піч не заповниться шлаком. Таким чином, отримують м'який свинець у кількості 30...40 % від його вмісту в ломі.

Коли в печі залишається тільки шлак, то додають флюси й відновник, підвищують температуру понад 900 °C і отримують твердий свинець (до 6 % Sb) і відповідну кількість у ньому Sn і As. Такий метод застосовують, коли необхідно отримати м'який свинець для виробництва сплавів. Отримані в процесі перемішування свинцю та його рафінування знімання містять близько 80 % металу (Pb), а також різних кількостей Sb, Sn, As, Cu, які переплавляються з відновником і флюсами, при цьому отримують метал з високим вмістом Sb, Sn, As, Cu. Метал використовується для виробництва сплавів, в яких він є основною їх частиною. Отриманий при цьому шлак можна використовувати як замітник кальцинованої соди (Na_2CO_3) при переплавленні акумуляторного лому або інших свинцевовмісних відходів. Пил з роторної печі дрібнодисперсна, вона містить до 50 % металу у вигляді оксидів, сульфатів і хлоридів. У пилові міститься також зола, незгоріла органіка й волога, табл. 5.21. При флюсуванні пилу необхідно враховувати вміст хлору, соду, натрію та розрахувати кількість соди й залізної стружки.

Таблиця 5.21 – Склад пилу з роторної печі

| Елементи | Пил з шахтної печі | Пил з відбивної печі | Пил з печі, що обертається |
|----------|--------------------|----------------------|----------------------------|
| Свинець | 71,23 | 64,04 | 47,94 |
| Олово | 0,54 | 0,22 | 1,00 |
| Сурма | 1,02 | 3,06 | 0,04 |
| Миш'як | 0,17 | 0,23 | 0,20 |
| Хлор | 3,86 | 2,07 | 13,47 |
| Сіра | 6,16 | 11,68 | 8,51 |
| Натрій | 0,54 | 1,04 | 18,96 |

У табл. 5.22. представлені значення вмісту агресивних компонентів у газах роторних печей, що виділяються, а в табл. 5.23 – ма-

теріальний баланс процесу переплавлення акумуляторного лому в роторній печі.

Таблиця 5.22 – Склад агресивних компонентів у газах роторної печі

| Газ | Концентрація, мг/м ³ |
|----------------------------------|---------------------------------|
| Діоксид сірі (SO ₂) | 85...1500 |
| Тріоксид сірі (SO ₃) | 5...50 |
| Хлористий водень (HCl) | 20...150 |

Таблиця 5.23 – Матеріальний баланс процесу переплавлення акумуляторного лому в роторній печі

| № п/п | Найменування компонентів | Вихід | | Свинець | | | Сурма | | | Мідь | | | | Сірка | |
|--------------------|--------------------------------------|---------|-------|---------|---------|---------|--------|---------|---------|--------|---------|---------|--------|---------|---------|
| | | к-ть, т | % | COO, % | к-ть, т | вил., % | COO, % | к-ть, т | вил., % | COO, % | к-ть, т | вил., % | COO, % | к-ть, т | вил., % |
| Завантажено | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1. | Акумуляторний шлам | 16,80 | 92,57 | 61,40 | 10,32 | - | 1,86 | 0,36 | - | 0,28 | 0,047 | - | 5,80 | 0,97 | - |
| 2. | Кам'яне вугілля | 0,34 | 1,87 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 3. | Сода Na ₂ CO ₃ | 0,34 | 1,87 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 4. | Залізна стружка | 0,67 | 1,69 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | Разом | 18,15 | 100 | 56,86 | 10,32 | - | 1,98 | 0,36 | - | 0,26 | 0,047 | - | 5,34 | 0,97 | - |
| Отримано | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1. | Свинець чорновий | 10,02 | 55,21 | 96,3 | 9,65 | 93,46 | 2,84 | 0,285 | 0,79 | 0,03 | 0,030 | 63,83 | - | - | - |
| 2. | Шлак | 3,53 | 19,46 | 3,40 | 0,12 | 1,16 | 0,02 | 0,07 | 20,0 | 0,25 | 0,003 | 6,37 | 1,00 | 0,035 | 3,61 |
| 3. | Штейн | 0,067 | 0,37 | 15,1 | 0,010 | 0,10 | 2,0 | 0,01 | 1,00 | 10,00 | 0,007 | 14,90 | 22,00 | 0,015 | 1,55 |
| 4. | Пил | 1,54 | 8,48 | 35,0 | 0,54 | 5,22 | н/д | - | - | 0,45 | 0,007 | 14,70 | 6,68 | 0,103 | 10,62 |
| 5. | Втрати | 2,99 | 16,48 | - | 0,007 | 0,06 | - | - | - | - | - | - | - | 0,817 | 84,22 |
| | Разом | 18,15 | 100 | - | 10,32 | 100 | - | 0,36 | 100 | - | 0,047 | 100 | - | 0,97 | 100 |

Примітка – дані наведено без урахування повернення в голову процесу пилу, що утворюється, з урахуванням витяжка свинцю з пилу 90 % - загальна витяжка складає 95...97 %.

5.7 Плавка свинцевовмісних відходів у електротермічних печах

Шахтна плавка вторинної свинцевої сировини має певні недоліки: необхідність окусковування дрібної сировини, високий вихід шлаку, застосування дорогого палива, тощо. При відбивній плавці пряме витягання свинцю не перевищує 50 %, низький вихід товарного свинцю й високі енергетичні витрати, при цьому на 1 т його витрачається до 380 кг умовного палива.

Все це змушує дослідників і виробників шукати нові прогресивні технології витяжки свинцю й супутніх йому компонентів з вторинної сировини. Окрім відбивних і шахтних печей, що мають солідний історичний досвід експлуатації їх у виробничій практиці, почали успішно упроваджуватися роторні відбивні й електротермічні печі.

На Леніногорському поліметалічному комбінаті в Казахстані була впроваджена прямокутна електротермічна піч з площею черення 7,3 м², з потужністю трансформатора 2600 кВА. Проте, до цього часу на цьому заводі було відсутня механічна обробка лому акумуляторів, що значною мірою ускладнювало можливість використовувати електротермічну піч на повну потужність. Акумулятори, що надходять на завод, розвантажувалися на бетонний майданчик і ламалися гусеничним трактором. Після чого вручну вибиралися шматки органіки, а свинцевовмісний матеріал завантажували в піч. До 1984 року був введений в експлуатацію цех механізованого оброблення лому акумуляторів. Будівництво та освоєння цього цеху велося з 1981 року. У 1986 р. цей цех переробив 57675 т необроблених акумуляторів. Продуктивність цеху по свинцю склала 33082 т/рік. Опис технології цеху механізованої обробки та його показники приведена в наступних розділах.

Характеристика сировини. Вторинна свинцевовмісна сировина потрапляє на електроплавку, це акумуляторний лом без корпусів, а також гар та інші матеріали в невеликих кількостях (рольний свинець, кабельна оболонка, стружка, виплави бабітів).

Співвідношення складових сировини, що потрапляє, місяцями нерівномірне, проте основою сировини завжди був сортовий акумуляторний лом:

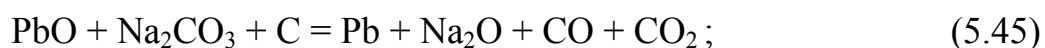
| | |
|----------------------|------|
| Акумуляторний лом, % | 85,5 |
| Гар, % | 13,5 |
| Інші, % | 4 |

За своїми фізичними характеристиками акумуляторний лом складається з решіток, пилоподібної набійки, органічних прокладок, ебонітових кришок і уламків корпусів. Вміст свинцю в акумуляторному ломі коливається від 70 до 80 % (залежно від засміченості лому), сурми – 2,5...3,5 %. Крім того, в акумуляторному ломі міститься хімічно зв'язана з металом сірка – 3 %, мідь – 0,3 %, залізо – 0,8 %, вільна сірчана кислота й волога – до 8%. Кількість вологи залежить від погодних і транспортно-складських умов. Гар – пилоподібний матеріал із вмістом, %: 76...83 – Pb; 3,5...4,6 – Sb; 0,008 – Sn; 0,1 – As.

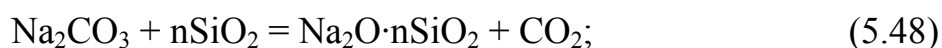
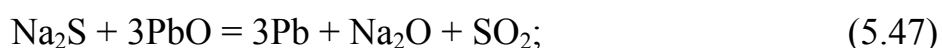
Електротермічна плавка вторинної сировини. Для здійснення процесу електроплавки в електротермічному відділенні поліметалічного комбінату Леніногорська (Казахстан) використовувалася трифазна прямокутна піч, з діаметром електродів 300 мм і встановленою потужністю трансформатора 2600 кВА, що має площу череня 7,3м². На підставі фізико-хімічних досліджень (І.Р. Поливянним, Р.І. Демченком та ін.) було встановлено, що раціональним способом переробки свинцесурмовмісної сульфатно-окисленої вторинної сировини може бути содовий – відновна плавка з присадкою кисневмісною сурмою та оксидів свинцю і пилу.

Футерівка подини виготовлена з магнезитової цегли, стіни й зведення – з хромомагнезитової. Стіни по всьому периметру охолоджуються приставними кесонами коробчатого типу. Зведення електропечі має отвори для електродів, для завантаження шихти й оглядовий отвір. У торці стіни печі є короткий газохід, що сполучає електропіч з кесонованою камерою доопалювання. Електропіч забезпечена двома шпуровими отворами: свинцевий на висоті від подини 200 мм і шлаковий на висоті 700 мм. Завантаження шихти здійснюється пластинчастим живильником шириною 600 мм і довжиною 4000 мм. Живлення печі здійснюється від трансформатора типу ЕТЦХ з напругою від 54 до 102 кВ.

Теплообмін у ванні відбувається в основному завдяки конвективному перемішуванню шлакового розплаву. Плавку обробленого акумуляторного лому на сурм'янистій свинець ведуть з добавкою кальцинованої соди (Na₂CO₃). Оксиди, що містяться в шихті, і сульфати свинцю взаємодіють при їх нагріві з твердим вуглецем і його оксидом так само, як і при шахтній плавці. Наявність у шихті кальцинованої соди приводить до проходження реакції:



Сульфід натрію взаємодіє з оксидом і силікатами свинцю головним чином у рідкій фазі:





У шлаковому розплаві розчиняється хлорид свинцю. Для відновлення сульфїду свинцю та сурми в шихту вводять залїзний флюс. Сульфїд залїза спільно з сульфїдами натрію і свинцю утворюють штейн, щільність якого близька до щільності натрієвого силікатного шлаку, тому з печі випускають штейно-шлаковий розплав. Негативний вплив цього содового електроплавлення на витягання свинцю й сурми в чорновий свинець значно послаблюється невеликою розчинністю цих металів у шлаках.

Зниження втрат кольорових металів з шлаками спостерігається при підвищенні температури шлакового розплаву вище 1000 °С у зв'язку із значним зменшенням їх в'язкості, унаслідок чого механічні втрати свинцю й сурми знижуються значною мірою порівняно з втратами цих металів у результаті збільшення розчинності.

У електропечі переробляють свинцевовмісні продукти гідросепарації акумуляторного лому, лом і кускові відходи свинцю, гар, шлами й пил. Склад шихти содового електроплавлення, %:

| | |
|----------------------------|-----------|
| Вторинна свинцева сировина | 84...90 |
| Кальценована сода | 3,5...5,0 |
| Вапняк | 1,5...1,7 |
| Залїзна стружка | 1,8...2,5 |
| Кокс | 4,5...7 |

Кількість флюсів у шихті визначається з розрахунку отримання натрієвих шлаків такого складу, %: 28...42 – SiO; 28...40 – Na₂O; 15...24 – CaO і штейно-шлакового розплаву, що містить, %: 3...5 – Pb; 1,2...3 – Cu; 23...30 – Fe_{заг}; 12...15 – S; 17...20 – Na; 7...9 – SiO₂; 12...14 – CaO і 7...10 – інших. Кількість коксу в шихті повинна забезпечувати утворення й підтримку на поверхні ванни коксового шару завтовшки 50...100 мм. Дотримання вказаних умов гарантує нормальну роботу печі.

Температура, необхідна для плавки, досягається в печі в першу чергу за рахунок тепла, створюваною дугою, що утворюється між шматками шихти, коксу й електродами. Відновна атмосфера в печі створюється за рахунок згоряння коксу.

При підвищеній температурі створюються умови для використання шихти з мінімальною кількістю флюсів, що призводить до зниження втрат металу в шлаку і, отже, до збільшення виходу при плавці. Застосування електричного нагріву сприяє зниженню витрати коксу до значення, необхідного для відновлення, унаслідок чого зменшується об'єм газів через відсутність великого об'єму С і CO_2 й азотного баласту. Виніс пилу значно знижується, крім того, виникає можливість переробки більшої кількості важкого порошкового матеріалу без попередніх операцій: гранулювання, брикетування або спікання. Розрідження, яке створюється в печі, запобігає виділенню газів і шкідливих викидів у атмосферу цеху.

Процес содової відновної плавки в електропечі свинцевої сировини ведуть періодично. Завантаження шихти (без залізної стружки) й оборотних матеріалів (пил, спрудини) в піч на поверхню шлакової ванни проводять за допомогою шнек-труби невеликими порціями. Завантаження й плавка 30 т шихти й оборотних матеріалів продовжується 4...5 годин. Після повного завершення завантаження шихти та збільшення рівня ванни до 1,3...1,4 м у піч завантажують залізну стружку й доводять температуру ванни до 1200...1300 °С для більше інтенсивного розділення рідких продуктів. Потім з печі випускають у ківш чорновий свинець і штейно-шлаковий розплав. Свинець направляють на рафінування, а штейно-шлак – у відвал.

Техніко-економічні показники електроплавлення вторинної свинцевої сировини :

| | |
|--|------|
| Питома продуктивність печі, т/м ² шихти на добу | 8,3 |
| Вихід продуктів плавки, % | |
| чорновий свинець | 74 |
| шлако-штейн | 13 |
| Витягання в чорновий свинець, % | |
| свинцю | 94,2 |
| сурми | 89,0 |
| Витягання в шлако-штейн, % | |
| свинцю | 0,65 |
| сурми | 2,10 |
| Витрата електроенергії, кВт·год/т | 600 |
| Витрата електродів, кг/т | 13 |

Електроплавлення вторинної свинцевої сировини забезпечує витяжку свинцю в чорновий свинець на рівні шахтної плавки, сурми – дещо нижче при значній питомій витраті електроенергії. Наявні в сировині мідь, олово й цинк витягують у штейно-шлаковий розплав, розчинність якого під впливом вологи при складуванні обмежують застосуванням содового електроплавлення в металургійній промисловості. На Леніногорському поліметалічному комбінаті штейно-шлак направляють у шихту шахтної плавки, що працює на рудній сировині, що сприятливо позначається на роботі шахтної печі; шлак стає більш легкоплавким і з нижчим вмістом свинцю. Електроплавлення дозволяє отримувати високі техніко-економічні показники переділу; отримання безпосередньо готової продукції після плавки – акумуляторного сплаву; підвищує загальну технічну культуру виробництва, а також створює можливість автоматизації управління процесом плавки.

Крім того, в процесі електроплавлення вторинної сировини утворюється менша кількість гарячих технологічних газів, що також є позитивним чинником цього процесу, оскільки утворюється менша кількість пилу, який циркулює в технологічному процесі.

Електроплавлення вторинної сировини може набути надалі поширення на нових заводах, хоча устаткування (піч) і технологія вимагають подальшого вдосконалення. Так, наявність в печі кесонів водяного охолодження вимагає ретельного обслуговування й контролю, ускладнює експлуатацію печі.

Вживані види транспортування сировини (стрічкові конвеєри), постійна бавовна в печі, що відбуваються через падіння завантажуваної сировини з великої висоти в рідку ванну, сприяє виділенню шкідливого пилу, який погіршує умови роботи. Операція подрібнення акумуляторного лому перед плавкою дозволяє перевести порядку 36 % металеві фракції в окремий продукт. Цю фракцію слід плавити безпосередньо у котлах, у яких плавлять і рафінують чорновий свинець з електричної печі. Транспортування дрібних фракцій матеріалу здійснюють у герметизованій системі, що знаходиться під невеликою розрядкою, яка запобігає виділенню пилу. Співробітниками комбінату проведені промислові дослідження, що показують можливість електроплавлення необробленого акумулятор-

ного лому на промисловій електропечі. Шихта складалася з роздрібнюваного акумуляторного лому величиною не більше 40 мм, соди, вапняку, залізної стружки й коксу. Матеріальний баланс плавки, необробленого лому показаний у табл. 5.24.

Процес плавки протікав нормально при дещо менших температурах у печі у зв'язку з більшою легкоплавкістю шлаків, що містять хлорид натрію й кальцію. Утворення й відгін хлоридів олова, цинку й міді сприяли видаленню цих домішок з чорнового свинцю, більшість партій якого не потребували лужного рафінування. Хлор, що міститься в ломі, практично повністю переходив у шлаки й пил. При окремій переробці пилу в електропечі з добавкою соди й цинковмісних матеріалів хлор виводили з процесу у вигляді хлориду цинку, який після очищення від хлоридів свинцю й олова може бути товарним продуктом, табл. 5.25. Техніко-економічні показники електроплавлення необробленого лому дуже близькі до показників переробки обробленого лому, а пряма витяжка свинцю в чорновий свинець – дещо вища.

Таблиця 5.24 – Матеріальний баланс електроплавлення акумуляторного лому

| Статті балансу | А, % | А, % | | | В, % | | |
|------------------------------|---------------|----------|----------|----------|---------------|---------------|---------------|
| | | Pb | Sb | Cl | Pb | Sb | Cl |
| З А В А Н Т А Ж Е Н О | | | | | | | |
| Лом акумуляторний | 89,29 | 82,8 | 3,59 | 0,56 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| Сода | 4,02 | – | – | – | – | – | – |
| Вапняк | 1,79 | – | – | – | – | – | – |
| Стружка залізна | 1,87 | – | – | – | – | – | – |
| Кокс | 3,04 | – | – | – | – | – | – |
| РАЗОМ | 100,00 | – | – | – | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| О Т Р И М А Н О | | | | | | | |
| Чорновий свинець | 81,90 | 96,03 | 3,79 | – | 95,02 | 86,50 | – |
| Шлако-штейн | 15,00 | 4,50 | 1,65 | 1,45 | 0,82 | 6,90 | 39,00 |
| Пил (до фільтрів) | 0,20 | 48,50 | 2,04 | 10,50 | 0,16 | 0,20 | 5,20 |
| Пил(після фільтрів) | 2,10 | 50,00 | 0,58 | 12,78 | 1,30 | 0,30 | 49,40 |
| Спрудина | 2,80 | 70,50 | 3,48 | – | 2,45 | 2,80 | – |
| Лужні плави | 1,10 | 15,90 | 10,00 | – | 0,22 | 3,10 | – |
| Втрати | – | – | – | – | 0,03 | – | 0,10 |
| Нев'язність | – | – | – | – | – | 0,20 | 6,30 |
| Разом | 100,00 | – | – | – | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

А – вміст; В – розподіл у готовому продукті.

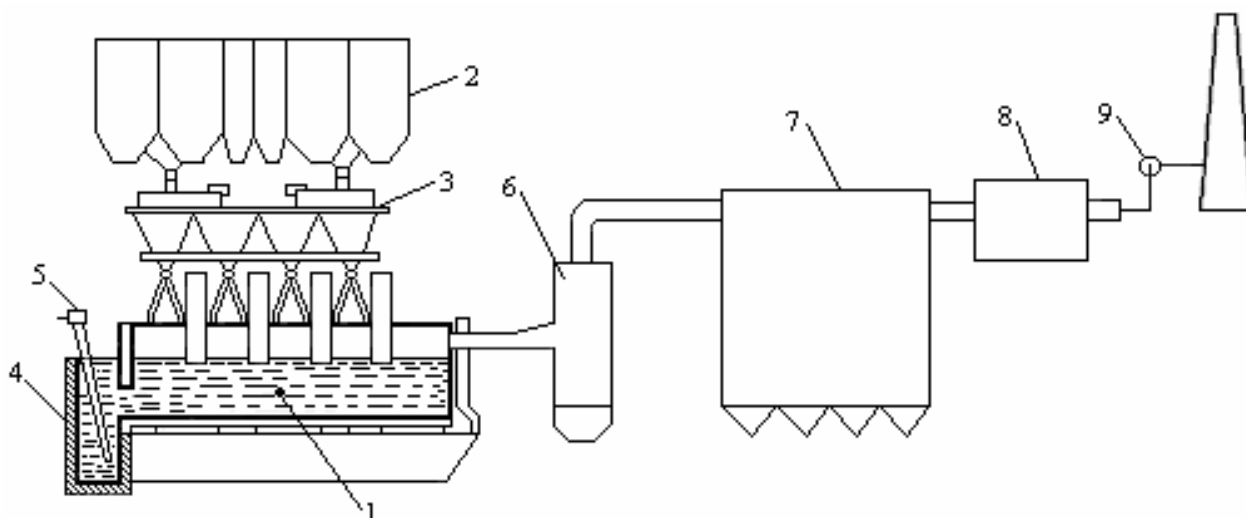
Таблиця 5.25 – Усереднений склад продуктів електроплавлення

| Вміст, % | Найменування | | | | | | |
|-----------------------------|-------------------------------|--------|-----------------------|---------------|----------|--------------|--|
| | Сурм'янистий свинець товарний | Шлак | Пил рукавних фільтрів | Пил газоходів | Спрудина | Лужні плавни | Сурм'янистий свинець Ссуа ГОСТ 1292-98 |
| Pb | – | 10,25 | 51,22 | 44,24 | 82,3 | 38,9 | – |
| Cu | 0,076 | 1,21 | 0,124 | 0,280 | 1,36 | – | 0,2 |
| Fe | 0,005 | 5,10 | – | – | 0,72 | – | 0,0005 |
| S _{заг} | – | 8,77 | 8,77 | 9,16 | 6,42 | – | – |
| S _{SO₄} | – | – | 8,15 | 8,54 | – | – | – |
| Sb | 3,0 | 2,76 | 0,565 | 0,966 | 2,0 | 4,08 | 2÷7 |
| As | 0,05 | 0,101 | 0,103 | 0,94 | – | – | 0,05 |
| Zn | 0,0015 | 2,08 | 4,18 | 1,38 | 0,93 | 0,261 | 0,0015 |
| Na | 0,001 | 23,7 | 11,02 | 13,52 | – | – | 0,0013 |
| SiO ₂ | – | 6,9 | – | – | – | – | – |
| CaO | – | 2,43 | – | – | – | – | – |
| Bi | 0,014 | – | – | – | 0,086 | – | 0,03 |
| Sn | 0,002 | 0,0082 | 0,015 | 0,017 | – | 0,018 | 0,002 |
| Mg+Ca | 0,004 | – | – | – | – | – | – |
| Au | 0,44 | – | – | – | – | – | 0,8 |
| Ag | 20,2 | – | – | – | – | – | – |
| MgO | – | 1,03 | – | – | – | – | – |
| Cd | – | – | 0,207 | 0,14 | – | – | – |
| Cl | – | – | 4,87 | 4,83 | – | – | – |

Електротермічна безсодова плавка. Пірометалургійні методи переробки вторинної свинцевовмісної сировини при видимій відмінності технологічних схем за витяганням, за продуктивністю, за витратами енергоносіїв мають один загальний недолік – велике навантаження на навколишнє середовище. Це виражається у великому об'ємі газів, що виділяються, містять значну кількість шкідливих елементів (оксид та двооксид вуглецю, двооксид сірки, смолянисті органічні речовини, хлор) й ті, що мають високу запиленість – до 20 г/нм². Утворення великої кількості шлаку (до 25 %) і високі втрати з свинцю й сурми. Утворення в процесі плавки штейну (свинцево-залізного або свинцево-мідно-залізного), який необхідно переробляти за спеціальною технологією. Велика витрата соди й коксикю. Слід звернути увагу також на значну складність в управлінні й механізації процесів плавки.

Інститут Гінкольор (Росія) розробив і упровадив технологію безштейнового, безсодового електроплавлення акумуляторного лому та іншої свинцевовмісної сировини .

Технологія упроваджена на АТ “Рязкільор”, (Росія) на печі зі встановленою потужністю 1,8 МВА і площею поду 12 м², рис. 5.25.



1 – електропіч; 2 – система завантаження; 3 – дозатори шихти; 4 – сифон; 5 – насос; 6 – осаджувальна камера; 7 – фільтр УРФМ (2 ступені); 8 – санітарне очищення; 9 – вентилятор

Рисунок 5.25 – Схема ланцюга апаратів безсодового, безштейнового електроплавлення лому акумуляторів

На Ленінгорському заводі (Казахстан) у електротермічному відділенні на майданчику рафінування встановлено 4 котли ємністю по 25 т з механічним перемішуванням і потужністю нагрівачів по 84 кВт кожен. Напруга, що підводиться на нагрівачі казанів дорівнює 380 В. Перекачування свинцю з рафінувального котла у роздаточний котел здійснюється відцентровим насосом. Розливання рафінованого сплаву проводиться на конвеєр. Швидкість руху полотна машини 1...2 м/хв, крок установки виливниць на полотні 250 мм, вага чушки – до 40 кг.

За своїми фізичними властивостями спрудина є кашоподібною металізованою масою, яка при застиганні утворює моноліт, що ускладнює подальшу її переробку як оборотний матеріал. Тому було потрібно додати спеціальну операцію "сушки" спрудини шляхом обробки останньої деревинною тирсою при температурі порядку 500 °С (при нижчій температурі спрудина стає дуже в'язкою, що ускладнює її обробку) за допомогою механічної мішалки. Після "сушки" спрудина стає сипкою і придатною для подальшої переробки. Витрата тирси 5...10 кг на 20 т котел.

Отриману "суху" спрудину вивантажують у кюбелі, а на чисту поверхню металу при температурі 450 °С завантажується 40...50 кг натрієвого лугу для видалення олова, миш'яку, кальцію, цинку та натрію. Лужне рафінування проводиться за допомогою механічних мішалок протягом 2...3 годин. У цей період додатково віддаляється і сірка.

Як наголошувалося вище, спрудина відправляється на електроплавлення, а лужні плавни – в шихту свинцевої шахтної плавки. Склади продуктів рафінування наведені в табл. 5.26.

Таблиця 5.26 – Температура плавлення й кипіння свинцю, сурми, олова та їх сполук (сплавів)

| Метали та їх сполуки | Хімічний символ | Температура, °С | |
|----------------------|--------------------------------|-----------------|---------|
| | | плавлення | кипіння |
| Свинець | Pb | 327,4 | 1717 |
| Оксид свинцю | PbO | 883 | 1470 |
| Сульфід свинцю | PbS | 1110 | – |
| Сульфат свинцю | PbSO ₄ | 910 | – |
| Сурма | Sb | 630,5 | 1645 |
| Тріоксид сурми | Sb ₂ O ₃ | 656 | 1456 |
| Сульфід сурми | Sb ₂ S ₃ | 550 | 885 |
| Олово | Sn | 231,9 | 2270 |
| Оксид олова | SnO ₂ | 1960 | – |
| Сульфід олова | SnS | 880 | 1230 |

При сталому режимі плавки наскрізне витягання свинцю в процес рафінування склало 94 %, сурми – 92,8 % від чорного сплаву.

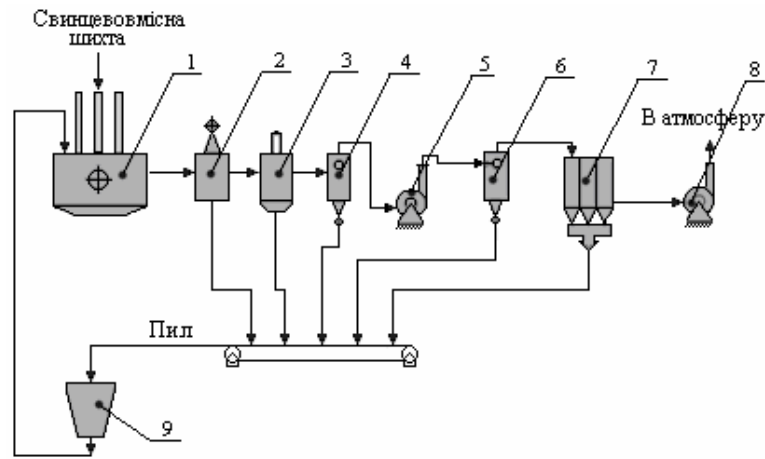
При цьому перейшло:

свинцю в спрудину – 5 %; сурми – 5,5 %;

свинцю в лужні плавни – 0,3 %; сурми – 1 %;

свинцю в пінку при розливі – 0,7 %; сурми – 0,7 %.

Система газовідводу й очищення технологічних газів складається крім вказаної камери доопалювання, з кулерів (охолоджувачів) і рукавних фільтрів ФРСП, сполучених відповідними газоходами, рис. 5.26. Для тонкого очищення газів використовуються рукавні фільтри блоку шахтних печей.



1-електро піч; 2-камера допалювання; 3-кулер (оохолджувач); 5,8-димосмок; 6-циклон; 7-рукавний фільтр; 9-бункер.

Рисунок 5.26 – Апаратурна схема очищення газів при електротермічній плавці

5.8 Плавка свинцевовмісних відходів в котлах

Плавка металевого свинцю в котлах економічна унаслідок низької температури плавлення та низької теплоємності свинцю. Для розплавлення й перегріву 1 т свинцю до 400 °С потрібно за розрахунком лише 18 тис. ккал, що відповідає теплу 2,6 кг умовного палива, що спалюється повністю до CO_2 , що виділяється.

Сталеві котли, які використовуються для виплавки свинцю, допускають короточасний перегрів до 700...800 °С, але тривало служать лише при нагріві до температури, що не перевищує 600 °С. Тому для переробки у котлах придатний тільки такий лом, який розплавляється при температурі нижче 600 °С. З табл. 5.26. видно, що оксиди, сульфідиди й сульфати свинцю, сурми й олова, що зустрічаються у вторинній свинцевій сировині, плавляться при температурі вище 600 °С (за винятком Sb_2S_3) і при нагріві у котлі залишаються нерозплавленими.

Для з'ясування можливості виплавки свинцю з акумуляторних пластин при низькій температурі були проведені роздільні плавки решіток і набійок в графітошамотних тиглях. При низькій температурі не вдається виплавити з решіток весь свинець і на поверхні розплаву залишаються плівки свинцевих оксидів і сульфату, що зберігали форму решіток і що утримували іноді значну кількість

свинцю. Особливо низький вихід металу спостерігався при плавці позитивних решіток, що пояснюється більшою мірою їх окисленості. При 885 °С, що відповідає температурі плавлення глету, твердих плівок не залишалося й витяжка піднімалася до 99 %. Плавка набійки при температурі нижче 900 °С відбувається не повністю. При вищих температурах витягання металу з набійки також не перевищувало 80 %, не зважаючи на витримку в печі протягом 2 годин.

При плавленні цілих пластин автомобільного акумулятора, що склалися з решіток з набійкою, при 900 °С на поверхні розплаву утворювалася густа в'язка маса оксидів, просочених свинцем.

Вплив температури на витяжку металу з решіток і набійок пластин акумулятора показаний на рис. 5.27.

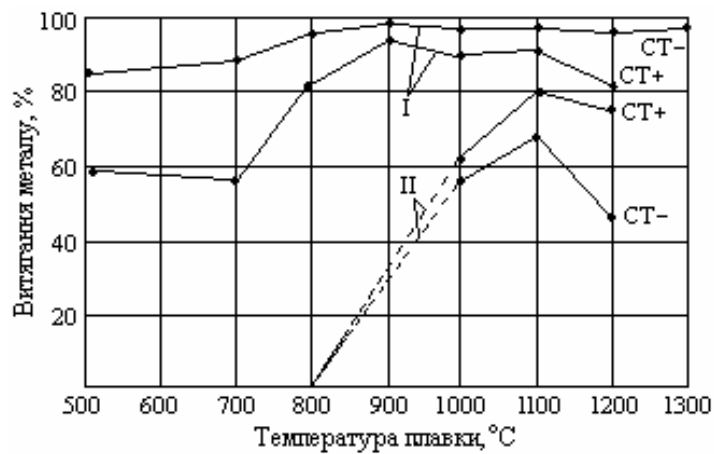


Рисунок 5.27 – Вплив температури на виділення металу з решіток (I) та набійок (II) акумуляторів типу СТ (витримка набійки при заданій температурі 120 хв., витримка решіток – 15 хв.)

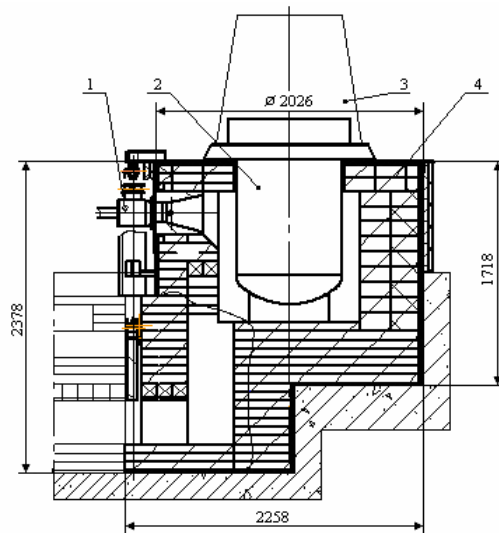
Спеціальною серією плавок було встановлено, що найбільше (близьке до 100 %) виділення металу з набійки досягається при витраті 5 % деревинного вугілля та витримці протягом 2 годин при температурі 1000...1100 °С. Надлишок вугілля понад 5 % від ваги набійки уповільнював плавку й знижував витяжку свинцю. При добавці 3 % флюсу, що складався зі 70 % соди, 20 % бури і 10 % плавикового шпату, свинець і сурма відділяються практично повністю.

Проведеними дослідями було доведено, що найбільше витягання металу з акумуляторного лому досягається, якщо плавка відбувається при температурі 900...1100 °С у присутності відновника

та флюсу. При температурі нижче 900 °С частина свинцю залишається у вигляді оксидів і не плавиться, а підвищення температури вище 1100 °С приводить до деякого збільшення втрат.

Звідси випливає, що на плавку в казанах слід направляти тільки відсортований металевий лом, що не містить оксидів або інших сплавів (сполук) свинцю. Зазвичай у казанах плавлять лом рольного свинцю, фольгу, шрапнель та інші види свинцевого й бабітового лому. Для плавки та рафінування вторинного свинцю застосовують литі й зварні сферичні котли різної ємності, опалювальні мазутом або газом. На рис. 5.28 наведене креслення рафінувального п'яти-тонного котла з аспіраційним зонтом.

Завантаження котлів свинцевим ломом проводять мостовим краном. Тугоплавка пінка – спрудина й мідисті знімання, які спливають на поверхню розплаву, знімаються за допомогою перфорованого совка. Виплавлений свинець перекачують насосом у розливний котел, що обігрівається. При використанні котлів у режимі тільки рафінування розплав з плавильної печі подають самоплив або з використанням насосів.



1 – пальник; 2 – казан; 3 – зонт аспіраційний; 4 – кладка вогнетривка

Рисунок 5.28 – Рафінувальний казан ємністю 5т зі аспіраційним зонтом

Котел обігрівається природним газом або електронагрівачами. Потужність електричних нагрівачів такого казана порядку 40...50 кВт. Зазвичай до однієї печі вмонтовують відразу поряд два котли. Печі викладають шамотною цеглою; кладку обв'язують зовні звар-

ним сталевим каркасом для міцності. Топковий простір під котлом має круглу форму, а форсунка розташовується тангенціально для оберігання котла від прямої дії полум'я факела. Метал випускається на розливний конвеєр (рис. 5.29.) або у виливниці, встановлені на спеціальні вагонетки. Розплав може також перекачуватися в інший котел за допомогою насосу.

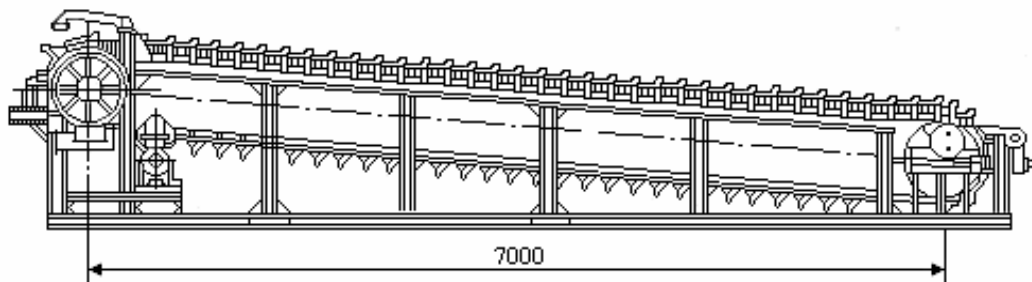


Рисунок 5.29 – Розливний конвеєр

Плавку металевого лому ведуть при температурі, що не перевищує $500...550\text{ }^{\circ}\text{C}$. При перегріві вище $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ починається утворення оксиду свинцю та спливаючий глет активно роз'їдає сталеві стінки котла. Для швидкості плавлення і зменшення чаду, а також для підвищення терміну служби котлів доцільно завантажувати металевий лом у розплавлену свинцеву ванну, періодично перевертаючи плаваючі шматки, а плавку вести під шаром деревинного вугілля. Після повного розплавлення лому розплав перемішують, охолоджують до $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, знімають спливаючі знімання та розплав перекачують у розливний котел. Для зменшення утворення знімань у розливний котел завантажують невелику кількість каустичної соди.

Розливання ведуть при температурі, що не перевищує $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. З поверхні розлитого у виливниці металу за допомогою лопаток знімають пінку оксидів. Під час розливання періодично відбирають проби для хімічного аналізу. У котлах виплавляють товарний свинець різних марок і сплави підготовлені для виплавки бабитів.

Практично на заводах при плавці свинцевого лому в котлах у сплав переходить $96,5...97\%$ металу, оборотні знімання складають $2,3...2,8\%$, випаровується $0,7\%$. Повна витяжка з урахуванням переробки знімань досягає $98,7\%$ металу, а втрати не перевищують $1,3\%$. Тривалість плавки, включаючи зачистку котла, обробку зні-

мань і розливання металу, на малих котлах не перевищує зазвичай 2 години. Сталевий котел для плавки свинцю служить у середньому до 100 плавок, чавунний 50...60 плавок.

5.9 Вогняне рафінування чорного свинцю

Значні коливання в хімічному складі вторинної свинцевовмісної сировини порушують стабільність проведення технологічних процесів переробки, що приводить до значних коливань складу чорного свинцю. Це зумовлює необхідність рафінування (очищення) чорного свинцю. Чорновий сурм'янистий свинець, вироблений із вторинної сировини, містить, %: 35 – Sb; 11,5 – Cu; 0,3...0,5 – Sn; 0,001...0,003 – As; 0,001...0,0015 – Bi. Для отримання м'якого свинцю, що відповідає, наприклад, марці СЗ (домішки не більше, %: 0,005 – Sb; 0,002 – Cu; 0,002 – Sn; 0,005 – As; 0,06 – Bi), з чорного сурм'янистого свинцю необхідно видалити сурму, мідь і олово до необхідних меж.

Основні домішки в чорновому свинці, що виплавляється з вторинної сировини – мідь, олово, миш'як. Коректуванню підлягає і вміст у ньому сурми. У даному розділі приводяться опис технологій рафінування чорного свинцю тільки від вказаних вище домішок з метою отримання регламентованого ГОСТом свинцевосурм'янистого сплаву. Рафінування чорного свинцю від домішок може бути виконане пірометалургійним способом або електролітичним.

Пірометалургійний спосіб полягає у видаленні домішок шляхом ряду операцій, що послідовно проводяться в печі. При електролітичному рафінуванні свинець під дією постійного струму переходить з розчину на катод, а домішки залишаються в анодному шламі. Перевагою пірометалургійного способу є простота й дешевизна процесу, а недоліком – тривалість рафінування, а також перехід значної кількості свинцю в оборотні продукти. Вихід рафінованого металу в цьому випадку коливається від 70 до 80 %.

При електролітичному способі рафінування незначна кількість свинцю потрапляє у відходи, а всі домішки концентруються в од-

ному продукті. Недоліком процесу є дорожнеча й труднощі в переробці багатокomпонентного лому. На сучасному етапі рафінування свинцю в більшості випадків проводиться пірометалургійним способом. При пірометалургійному рафінуванні вторинного чорного свинцю зазвичай застосовуються такі операції:

1. Очищення від міді – обезміджування.
2. Виділення миш'яку, сурми та олова.

Рафінування чорного свинцю від міді.

Обезміджування свинцю ліквациєю. Обезміджування ліквациєю або грубе обезміджування основної на обмеженій розчинності міді та її сульфідів у рідкому свинці при низькій температурі. Наприклад, у евтектичному сплаві свинцю з міддю, вміст міді складає всього 0,06 %. Оскільки свинець випускають з металургійних печей з температурою 800...900 °С, а звичайний вміст у ньому міді рідко перевищує 23 %, то в перший момент після випуску з печі чорного свинцю його охолодження протікає без виділення міді. Проте після того, як розплав охолоне до температури 600...400 °С починається кристалізація міді. Оскільки питома вага кристалів міді менше питомої ваги розплавленого свинцю, то вони спливають на поверхню ванни свинцю, звідки їх знімають дірчастою ложкою. Процес розділення кристалів і рідини за питомою вагою називають ліквациєю. При цьому разом зі свинцем відділяються й інші погано розчинні в свинці елементи та їх сполуки – залізо, сульфід, миш'яковисті та сурм'яністі сполуки.

Отримані тверді знімання називаються шлікерами. Лікери, окрім міді та інших погано розчинних елементів і сполук, містять також значну кількість свинцю в сполуках, або який заплутався між кристалами твердих складників шлікерів. Чим нижча температура, при якій знімають шликери з поверхні ванни, тим більше в них свинцю. Щоб уникнути великих втрат свинцю з шлікерами знімання їх з поверхні свинцевої ванни проводять у 2 стадії: при температурі 600...620 °С і при температурі 340...350 °С.

На першій стадії з плавильної печі свинець зливають у один з рафінувальних котлів і підвищують температуру розплаву свинцю до 600...620 °С. При цьому отримують сухі шликери. Кількість су-

хих шлікерів складає до 15 % від ваги чорного свинцю. Склад шлікерів такий, %: Cu – 18... 28; S – 2,3...4,5; Sb – 0,5...1,3; свинцю допускається не вище 65. Після знімання шлікерів у першому казані свинець насосом перекачується в наступний казан. У цьому казані знижують температуру розплаву до 350...370 °С і починають знімати жирні шлікери. Вихід жирних шлікерів складає 56 % від чорного свинцю. Склад жирних лікерів, %: Pb – 86...95; Cu – 35.

Сухі шлікери направляють на переробку, а жирні шлікери повертаються в набірний котел, тобто є оборотними продуктами.

Теоретично методом ліквідації можна довести вміст міді в свинці до величини близькою до 0,06 %. У цьому випадку потрібно було б температуру свинцевої ванни знизити до 327...330 °С, тобто майже до температури плавлення евтектики. Оскільки при цьому в'язкість свинцю різко зростає, то спливання кристалів міді ускладнене і вміст свинцю в зніманнях збільшується, тому, зазвичай, при обезміджуванні температуру розплаву знижують до 350...370 °С. Зміст міді при цьому складає 0,08...0,10 %.

Обезміджування свинцю за допомогою сірки. У тому ж котлі, де проходить друга стадія ліквідаційного рафінування, зазвичай проводиться і подальша операція тонкого обезміджування за допомогою сірки. Введення порошкоподібної сірки в розплавлений свинець проводиться за допомогою мішалки у вигляді пропелера. При обертанні мішалки в розплавленому свинці утворюється заглиблення, куди і вводять порошок сірки. Сульфідні шлікери, що утворюються при вмішуванні сірки, спливають на поверхню, звідки їх знімають за допомогою шумівки невеликого розміру. Шлікери містять не більше 4 % міді та близько 95 % свинцю, які направляють як оборотний продукт на тонке обезміджування. Витрата сірки при обезміджуванні порядку 11,5 кг на кожну тонну чорного свинцю. Процес обезміджування триває 12 годин. Температуру процесу підтримують у діапазоні 340...350 °С. Кількість сульфідних шлікерів коливається в межах 1,53 % від маси чорного свинцю. Вміст міді в свинці після обезміджування повинен бути не більше 0,05 %.

Теоретичне основи обезміджування свинцю за допомогою сірки. Не зважаючи на те, що процес тонкого обезміджування свинцю

сіркою відомий давно, проте теорія його вивчена недостатньо. Механізм процесу подається у вигляді реакцій:



При вмішуванні сульфїду свинцю обезмїджування, реакція (5.51), чорнового свинцю при вмісту Cu менше 0,05 % не відбувається. З допомогою ж сірки мідь легко відділяється до концентрацій $5 \cdot 10^{-4}$ %, а експерименти показали можливість видалення міді сіркою до $1 \cdot 10^{-5}$ %. У той же час чистий свинець, що містить 0,05 % Cu, за допомогою сірки практично не обезмїджується. Це явище, що прямо сульфїдує мідь в свинці можна пояснити такої реакцією:



яка і сульфїдує за реакціями (5.50); (5.51) та (5.52).

За цими даними глибина обезмїджування залежить від швидкостей двох одночасно протікаючих і конкуруючих між собою реакцій 5.50 і 5.51. Присутність срібла та олова, так само як і зниження температури, уповільнює реакцію взаємодії свинцю з сіркою. Всі експериментальні дані, отримані нами та іншими дослідниками, можна пояснити, якщо припустити, що в процесі тонкого обезмїджування свинцю сіркою відбувається утворення безперервного ряду твердих розчинів у системі Cu_2S - PbS з рідкої свинцевої фази при створенні незначного ($C+dC$) пересичення її сіркою. З сучасної теорії будови рідких металів і сплавів відомо, що в сплавах, які складаються з металів з позитивною енергією змішування, реалізується тонкодисперсна структура. Домішки Ag, Sn, Zn, Cd, Cu, при температурі, близькій до точки плавлення, перебувають у вигляді кластерів (колоїдних утворень) у моноатомній рідині свинцю. При підвищенні температури межі кластерів розмиваються.

Взаємодія між двома рідкими фазами – свинцем і сіркою – з утворенням твердого сульфїду свинцю реакція (5.51) може бути здійснена двома шляхами:

- шляхом взаємної дифузії через кордон рідких фаз (поверхнева взаємодія). Сульфід свинцю, отриманий шляхом поверхневої

взаємодії, не обезміджує свинець за реакцією (5.52) глибше 0,057 % Cu;

- шляхом пересичення рідкого свинцю сіркою і зростання твердої фази в об'ємі свинцю (через розчин).

Оскільки внутрішня поверхня чорного свинцю на декілька порядків перевищує межу розділу рідких свинцю і сірки навіть при працюючій мішалці, частка твердої фази, отриманої другим шляхом (через розчин), набагато перевищує частку PbS, що утворився по першому способу. Сірка вводиться в рідку структуру свинцю за ослабленими зв'язками Pb-Ag, Pb-Sn. Наявність розчиненого срібла забезпечує рівномірне пересичення свинцю сіркою за всім обсягом і практично вся введена сірка засвоюється другим способом. У безперервному ряду твердих розчинів концентрація сульфїду міді в даний момент пов'язана з концентрацією міді в свинці співвідношенням:

$$L^T = \frac{N_{\text{Cu(Pb)}}}{N_{\text{Cu}_2\text{S(Cu}_2\text{S+PbS)}}}, \quad (5.53)$$

де L^T - коефіцієнт розподілу, залежний від температури.

У міру зниження концентрації міді у свинці йде безперервна зміна концентрації Cu_2S в твердому розчині з сульфїдом свинцю. Для опису процесу очищення розчинів за допомогою екстракції або перекладу домішки в іншу фазу запропонована формула:

$$C = \frac{C_0}{1 + M/(LW)}, \quad (5.54)$$

де C_0 , C – початковий і кінцевий вміст домішки; M – кількість реагенту; W – маса речовини, що очищається; L – коефіцієнт розподілу домішки.

Якщо дану кількість реагенту (M) розділити на n частин і провести n послідовних осаджень або екстракцій, то

$$C = C_0 / [1 + M/(nLW)]^n. \quad (5.55)$$

При дуже малій величині реагенту й нескінченно великому числі операцій (n) рівняння перетвориться в рівняння експоненти:

$$C = C_0 \cdot e^{-\frac{M}{LW}} \quad (5.56)$$

Цим рівнянням описується процес виділення домішки в тверду фазу, якщо вирівнювання концентрацій домішки при подальшому додаванні реагенту не відбувається, тобто при повному гальмуванні дифузії в твердій фазі. У кожен момент введення сірки в розплав має місце рівновага між твердою та рідкою фазами, яка не консервується, загальмовується, і впродовж подальшого введення реагенту тверда фаза не змінює свого складу. Це положення виконується при періодичному проведенні процесу тонкого обезміджування. Протягом 5...10 хв. після закінчення змішування сірки при температурі, близькій до температури плавлення чорного свинцю, зміни в концентрації міді в свинці не відбувається.

Якщо експериментальні дані отримані в умовах гальмування дифузії в твердій фазі, тобто досліди проведені порівняно швидко, то за ними можна розрахувати коефіцієнт розподілу міді за формулою

$$L^3 = \frac{M}{2,3(\lg C_0 / C)W}, \quad (5.57)$$

де, M – маса сірки, кг; W – маса свинцю, кг; C_0, C – початковий і кінцевий вміст міді, %.

Проведемо теоретичний розрахунок коефіцієнта розподілу міді, виходячи з термодинамічних даних системи Pb-Cu-S. Фазова діаграма Pb-Cu-S при низьких температурах не підтверджена нашими даними вивчення розчинності сірки як в чистому свинці, так і в свинці, що містить 0,05 % Cu. Розчинності сірка при 327 °C в обох випадках збіглися та склали 0,0014 %. З використанням високочутливого методу визначення сірі в легкоплавких металах проведений аналіз зразків свинцю, насичених сіркою, при різних температурах (табл. 5.27.). Отримані дані мають таке математичне вираження:

$$\lg N_s = -\frac{2800}{T} + 0,63. \quad (5.58)$$

Розчинність сірки в свинці збільшується із зростанням температури, що указує на ендотермічний характер процесу розчинення, тобто на дисоціацію PbS. Константа реакції $PbS_{(ТВ)} \leftrightarrow Pb_{(ж)} + S_{(ж)}$ має вигляд:

$$K_{\text{д}}^{\text{PbS}} = \frac{a_{\text{s}} \cdot a_{\text{Pb}}}{a_{\text{PbS}}} \approx a_{\text{s}} \quad (5.59)$$

Оскільки активність рідкого свинцю близька до 1, активність твердого сульфїду свинцю дорівнює 1, то константа дисоціації PbS чисельно дорівнює активності розчиненої в свинці сірки. Згідно з правилом Сівертса, активність сірки можна виразити рівністю $a_{\text{s}} = N_{\text{s}}^2$.

Таблиця 5.27 – Розчинність сірки в свинці

| Т, К | $10^3/T$ | $C_{\text{S}}, \%$ | $-\lg N_{\text{S}}$ | Дані Деві |
|------|----------|--------------------|---------------------|-----------|
| 600 | 1,667 | 0,0014 | 4,04 | 0,0006 |
| 608 | 1,645 | 0,0016 | 3,97 | – |
| 613 | 1,630 | 0,0018 | 1,93 | – |
| 633 | 1,580 | 0,0025 | 3,79 | – |
| 663 | 1,510 | 0,0040 | 3,59 | 0,0022 |
| 693 | 1,435 | 0,0064 | 3,38 | – |
| 723 | 1,383 | 0,0090 | 3,23 | – |
| 773 | 1,283 | 0,0170 | 2,95 | 0,013 |
| 823 | 1,215 | 0,0320 | 2,685 | – |
| 873 | 1,145 | 0,0460 | 2,525 | 0,048 |

З даних про розчинність сірки можна розрахувати константи рівноваги реакції утворення PbS з рідких Pb і S (за умови ідеальної поведінки сірки в свинці):

$$-\lg K_{\text{p}} = 2\lg N_{\text{S}}, \quad (5.60)$$

$$-\lg K_{\text{p}} = \frac{5600}{T} - 1,26, \quad (5.61)$$

$$\Delta G_{\text{PbS}} = -RT \ln K_{\text{p}} = 4,18(-25625 + 5,766T) \text{ Дж}/(\text{Г}\cdot\text{моль}), \quad (5.62)$$

де $\Delta G_{\text{PbS}} = 4,18(-25497 + 5,84T) \text{ Дж}/(\text{Г}\cdot\text{моль})$.

Порівняння отриманої величини з довідковими даними показує хороший збіг величій і інтервалі температур 327...500 °С. При вищій температурі розчинність PbS перевищує розраховану за рівнянням (5.62) величину. При 600 °С коефіцієнт активності сірки дорівнює 0,82.

Якщо в металевому розплаві присутній інший метал (наприклад, мідь), що має більшу спорідненість за сіркою, то залежність розчинності сірки в металі від концентрації домішки визначається виразом

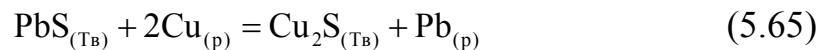
$$K_{\text{Д}}^{\text{Cu}_2\text{S}} = a_{\text{Cu}}^2 \cdot a_{\text{S}} = a_{\text{Cu}}^2 \cdot N_{\text{S}}^2. \quad (5.63)$$

Оскільки N_{S}^2 чисельно рівна, то мінімальний вміст міді визначається виразом

$$a_{\text{Cu}} = \sqrt{\frac{K_{\text{Д}}^{\text{Cu}_2\text{S}}}{K_{\text{Д}}^{\text{PbS}}}}, \quad (5.64)$$

при розчинності сірки, рівній розчинності сірки в чистому свинці.

При збільшенні вмісту (активності) міді в свинці розчинність сірки знижується та реакція



триватиме до тих пір, поки не встановиться рівновага.

Константа рівноваги реакції (5.65), за даними (5.50), дорівнює:

$$\lg K_{\text{P}} = -\frac{242}{T} + 1,794.$$

Приймаючи її, отримаємо:

$$\lg a_{\text{Cu}} = \frac{121}{T} - 0,897 \quad (5.66)$$

Система Рb-сu має дуже високу позитивну вільну енергію змішування. З діаграми стану Рb-сu можна розрахувати парціальні термодинамічні характеристики рідкого розплаву міді в свинці (табл. 5.28). Графічну побудову залежності показує такий математичний вираз:

$$\lg \gamma_{\text{Cu}} = \frac{1400}{T} - 0,29. \quad (5.67)$$

Таблиця 5.28 – Розрахунок коефіцієнта активності міді в свинці

| T, K | $10^3/T$ | $C_{Cu}, \%$ | N_{Cu} | $-\lg N_{Cu}$ | $\Delta G_{\text{надм}}$ | $\lg \gamma$ | $\lambda_{Cu(Pb)}$ |
|--------|----------|--------------|----------|---------------|--------------------------|--------------|--------------------|
| 603 | 1,6583 | 0,066 | 0,00215 | 2,6676 | 5634 | 2,0418 | 110 |
| 623 | 1,6050 | 0,087 | 0,00286 | 2,5489 | 5585 | 1,9587 | 87 |
| 673 | 1,4858 | 0,154 | 0,00500 | 2,2993 | 5514 | 1,7900 | 62 |
| 723 | 1,3831 | 0,250 | 0,00810 | 2,0923 | 5470 | 1,6533 | 45 |

При обезміджуванні сульфідом свинцю мінімальна концентрація міді визначатиметься виразом $\lg N_{Cu} = \lg a_{Cu} - \lg \gamma_{Cu}$. Складаючи рівняння (5.66) і (5.67), отримаємо:

$$\lg N_{Cu} = -\frac{1280}{T} - 0,6. \quad (5.68)$$

Для температури 600 К $N_{Cu}=0,00185 \%$ і $C_{Cu}=0,057 \%$.

Відомо, що якщо в умовах рафінування (методом осадження в тверду фазу) в початковому розчині домішки містяться в таких малих концентраціях, що не можуть утворити самостійну фазу, то вони потрапляють у тверду фазу в результаті утворення твердого розчину, що містить основний метал і домішки. При вмісті в свинцю $<0,057 \%$ Cu неможливе утворення самостійної твердої фази, а подальше рафінування відбуватиметься за рахунок утворення твердого розчину PbS-Cu₂S. Виходячи з цього припущення, проведемо розрахунок теоретичного коефіцієнта розподілу:

$$L^T = \frac{N_{Cu(Pb)}}{N_{Cu_2S(Cu_2S+PbS)}} = \frac{a_{Cu(Pb)}}{\gamma_{Cu(Pb)}} \cdot \frac{a_{Cu_2S}}{\gamma_{TB}} = \frac{a_{Cu(Pb)} \cdot \gamma_{TB}}{a_{Cu_2S} \cdot \gamma_{Cu(Pb)}}, \quad (5.69)$$

де γ_{TB} – коефіцієнт активності Cu₂S в твердому розчині з сульфідом свинцю.

Підставивши значення $a_{Cu(Pb)}$ при $a_{Cu_2S} = 1$, отримаємо теоретичну формулу для розрахунку коефіцієнта розподілу з термодинамічних даних:

$$L^T = \frac{\gamma_{TB}}{\gamma_{Cu(Pb)}} \cdot \sqrt{\frac{K_D^{Cu_2S}}{K_D^{PbS}}}, \quad (5.70)$$

Знаючи величини, отримаємо рівняння залежності коефіцієнта розподілу від температури:

$$\lg L^T = -\frac{1280}{T} - 0,6 + \lg \gamma_{\text{ТВ}} \quad (5.71)$$

У цьому рівнянні невідома тільки одна величина – коефіцієнт активності сульфиду міді в твердому розчині PbS-Cu₂S. Проведені спостереження за обезміджуванням свинцю в промислових умовах, а також спеціальні досліді в казані ємністю 400 кг з точною масою свинцю, з контролем температури та способом завантаження тарованої порції сірки протягом 25 хв., при швидкості мішалки, що забезпечує розчинення сірки без її займання. Через 12 хв. після закінчення завантаження сірки мішалку зупиняли й проводили знімання твердої фази, свинець аналізували на мідь (табл. 5.29).

Таблиця 5.29 – Експериментальні та теоретичні розрахункові коефіцієнти розподілу міді при обезміджуванні сіркою

| T, К | C ₀ , % мас | C _{Cu} , % мас | Маса, кг | | Експериментально | | 1/L (теоретично) |
|---------|---------------------------|----------------------------|----------|-------|--------------------|-------------------|---------------------|
| | | | свинець | сірка | 1/L _{мас} | 1/L _{ат} | |
| 596 | 0,050 | 0,017 | 332 | 0,05 | 7178 | 555 | 569 |
| 598 | 0,017 | 0,002 | 329 | 0,10 | 7037 | 545 | 550 |
| 597 | 0,045 | 0,0014 | 320 | 0,15 | 7402 | 573 | 555 |
| 590 | 0,048 | 0,017 | 365 | 0,05 | 7555 | 585 | 588 |
| 603 | 0,017 | 0,007 | 360 | 0,05 | 6375 | 493 | 528 |
| 593 | 0,070 | 0,002 | 300 | 0,05 | 7440 | 576 | 575 |
| 590 | 0,080 | 0,0019 | 400 | 0,20 | 7480 | 579 | 588 |
| 588 | 0,048 | 0,0072 | 400 | 0,10 | 7580 | 586,5 | 598 |

Експериментальний коефіцієнт розподілу міді розраховували по формулі (5.57). Перерахунок масових співвідношень у атомах проводили за формулою: $L_{\text{ат}} = L_{\text{мас}} \cdot 12,925$. Наведені в табл. 5.29 результати отримані при обезміджування чорного свинцю, що містить, %: 0,1...40,2 – Ag; 0,1...0,5 – As; 0,3...0,8 – Sb; 0,2...0,3 – Bi; 0,01...0,005 – Sn, при температурі, близькій до точки плавлення чорного свинцю. У зв'язку з близькими значеннями експериментального та теоретичного коефіцієнтів розподілу міді та в припущен-

ні, що $\gamma_{\text{ТВ}}=1$, можна припустити, що твердий розчин PbS-Cu₂S є ізоморфним і рівняння (5.71) набуває остаточного вигляду:

$$\lg L^{\Gamma} = -\frac{1280}{T} - 0,6 \quad (5.72)$$

Для утворення ізоморфних твердих розчинів необхідний ряд умов. Заміщатися можуть тільки атоми близького розміру, різниця величини іонних радіусів не повинна перевищувати 15 %. При досконалому ізоморфізмі заміщення відбувається при будь-яких співвідношеннях компонентів. У сульфідних мінералах поширений ізо-структурний ізоморфізм. Поняття досконалого та недосконалого ізоморфізму визначається коефіцієнтом активності компонентів твердого розчину $\gamma_{\text{ТВ}}$, або відповідно величиною надмірної роботи введення в кристалічну решітку: $\Delta G^{\text{надм}} = RT \ln \gamma_{\text{ТВ}}$. При досконалому ізоморфізмі $\gamma_{\text{ТВ}}=1$ і $\Delta G^{\text{надм}}=0$.

У досконалих твердих розчинах активність розчиненої речовини дорівнює його молярній частці. Питання про ізоморфізм сульфідів міді та свинцю є складним, оскільки при високих температурах вони заміщають один одного, а при пониженні температури відбувається розпад твердого розчину з утворенням найдрібніших емульсивних крапель дигеніту-галеніту. Для температур обезміджування 320...340 °С і для фази активності сірки в свинцю, що утворюється, є кубічний дигеніт складом Cu_{1,99}S-Cu_{1,96}S. Розмір комірки дигеніту $5,57 \cdot 10^{-10}$ м, галеніту $5,95 \cdot 10^{-10}$ м. Утворення твердого розчину при таких співвідношеннях цілком імовірно.

Хоча діаграма системи PbS-Cu₂S є простою евтектичною системою і Кларк при аналізі продуктів тонкого обезміджування свинцю не знайшов твердих розчинів Cu₂S-PbS, передбачається, що це пов'язано з розпадом твердого розчину на самостійні фази PbS і Cu₂S при температурі нижче 300 °С, а вивчення та ідентифікацію знімачь проводили при кімнатній температурі.

Непрямими доказами утворення твердого розчину PbS-Cu₂S з розплаву свинцю, що містить мідь, при пересиченні його сіркою служить наступне.

1. На підставі загального правила, що змішуваність у рідкому стані завжди вище, ніж у кристалічному, утворення твердого розчину цілком ймовірне, оскільки в рідкому стані розплав сульфідів свинцю та міді має негативну енергію змішування.

2. При рафінуванні бінарного сплаву Ві-Сu сіркою виявлено, що мідь віддаляється від змісту $8 \cdot 10^{-4} \%$, що добре узгоджується з термодинамічним розрахунком реакції $[\text{BiS}]_{\text{Bi}} + 2[\text{Cu}]_{\text{Bi}} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{Bi}$, тобто гранична глибина рафінування вісмуту вказує на те, що твердого розчину в системі $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$ немає. У разі присутності у вісмуті 12 % Pb у процесі видалення свинцю сіркою йде глибоке відділення міді (до $1 \cdot 10^{-5} \%$), що можна пояснити утворенням твердого розчину $\text{PbS-Cu}_2\text{S}$.

3. Збіг теоретичних розрахунків і практичних результатів обезміджування в припущенні утворення досконалого твердого розчину $\text{PbS-Cu}_2\text{S}$.

Щоб підтвердити механізм “каталітичного” впливу срібла на процес тонкого обезміджування, були проведені дослідження з тонкого обезміджування свинцю, що не містить срібла. Реакція між сульфідом миш'яку та свинцем може протікати тільки другим способом, тобто через розчин. Тому з допомогою As_2S_3 глибоке видалення міді можливе навіть за відсутності срібла або олова в свинці.

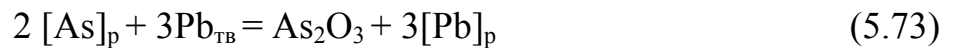
Експерименти показали, що при вмішуванні As_2S_3 обезміджування протікає з тими ж коефіцієнтами розподілу, що і при введенні сірки в свинець, що містить 0,12 % Ag. Таким чином “каталітичний” ефект від присутності срібла в свинці пов'язаний з можливостями проведення процесу в умовах близьких до рівноважних.

Для отримання максимального коефіцієнта розподілу процес рафінування проводиться при мінімальній температурі на межі плавлення чорного свинцю, крім того необхідне хороше перемішування та присутність срібла або олова в свинці. При підвищенні температури процесу коефіцієнт розподілу міді поступово знижується, вище 340°C збільшуються відхилення від розрахункового рівняння в бік зниження, а при 370°C процес тонкого обезміджування не відбувається, що пов'язане із зникненням кластерної структури свинцю та неможливістю провести процес у рівноважних умовах.

Рафінування свинцю від олова, сурми та миш'яку. З метою отримання м'якого свинцю, з нього після обезміджування видаляють олово, миш'як і сурму. Очищення свинцю від цих домішок проводять шляхом їх окислення та шлакування отриманих оксидів за допомогою PbO або Na₂O. Перший метод шлакування за допомогою PbO, зветься окислювальним або вогняним рафінуванням, другий - лужним рафінуванням. Для рафінування чорного свинцю від олова, миш'яку та сурми за лужним способом рідкий свинець примушують циркулювати через розплавлену суміш NaOH і NaCl при температурі 420...450 °С. Процес лужного рафінування свинцю складається з двох етапів:

1. Окислення домішок, яке здійснюють безпосередньо киснем повітря, або за допомогою глету. Потік повітря засмоктується в розплав і при його циркуляції проходить через розплав, залишаючи за собою слід якнайтоншої плівки глету (PbO). Глет розповсюджується у вигляді емульсії в металевій ванні й окисляє домішки.

Окислення миш'яку проводять з утворенням триоксиду, який поступово окислюється глетом до пентаоксиду:



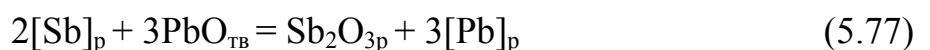
При окисленні олова на початку відбувається реакція:



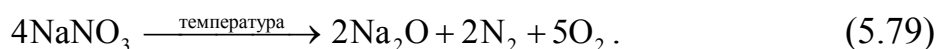
Діоксид олова стійкий тільки до 380 °С, а при температурі лужного рафінування (420...450 °С) він розпадається за такою формулою:



Сурма при лужному рафінуванні поводиться приблизно так само, як і миш'як, утворюючи спочатку триоксидні сполуки, а потім – пентаоксидні.



Оскільки швидкість окислення домішок при температурі лужного рафінування невелика, то для прискорення процесу додають селітру (NaNO_3). Під дією високої температури вона розкладається



При цьому 75...85 % кисню для окислення олова, миш'яку та сурми отримують від розпаду селітри й 15...30 % домішок окислюються за рахунок кисню повітря.

2) Суміш з оксидів арсенатів $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{Na}_2\text{O}$, станнатів $\text{SnO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ і антимонатів $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{Na}_2\text{O}$ у сполуку Na_2O утворюють шлак, так звані лужні плави.

Оксид натрію (Na_2O), необхідний для того, щоб ошлакувати оксиди, що утворюються, отримують частково при розпаді селітри й частково з їдкого натрію, наявного в розплаві свинцю що циркулюється. Присадка дається для зниження температури плавлення суміші шлаків з їдким натром і, з іншого боку, для збільшення розчинювальної здатності розплаву по відношенню до домішок. Між початковими компонентами лужного розплаву та їх сумішами й станнатами та антимонатами натрію не утворюється ні хімічних сполук, ні розчинів. Сплав, що отримується в процесі рафінування, є механічною сумішшю. Лужне рафінування здійснюється за допомогою спеціального апарату (апарат Гарісса), рис. 5.30. Зазвичай у реакційний циліндр апарату завантажують реагенти, витрата яких відпрацьована практикою заводів і наведена в табл. 5.30.

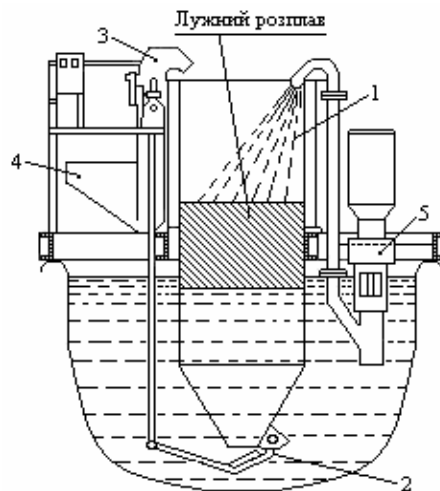
Таблиця 5.30 – Витрата реагентів при рафінуванні

| Домішка що видаляється | Потрібні на 1 кг домішок, кг | | |
|---------------------------|------------------------------|------|-------------------|
| | NaOH | NaCl | NaNO ₃ |
| Миш'як | 2,00 | 1,00 | 1,00 |
| Олово | 1,80 | 0,59 | 0,52 |
| Сурма | 1,50 | 0,50 | 0,62 |

Для видалення 1т сурми чорновий свинець необхідно обробляти 10 годин, а для видалення 1т олова та миш'яку – 17 годин. Дослідами було доведена можливість видалення сурми та олова (з вторинного чорнового свинцю) до 300 кг/год. за рахунок збільшення добавок селітри. При подачі селітри до 7 кг/хв процес насичення

плаву закінчувався за 30 хвилин замість 4-годинного. Для зниження сурми з 2 % до 0,005 % і олова з 0,20 до 0,005 % витрата селітри складає 1,3 % від маси свинцю. Для того, щоб в процесі лужного рафінування уникнути переходу свинцю у вигляді $PbO \cdot Na_2O$ в шлак, рафінування потрібно проводити так, щоб розплавлена суміш їдкого натрію ($NaOH$) і кухарської солі ($NaCl$) весь час перебувала у контакті з чорновим свинцем, що містить домішки.

Апарат для лужного рафінування представлений на рис. 5.30. Апарат зібраний на рамі й кріпиться на борту рафінувального котла та занурюється на 2/3 глибини в розплав. З одного котла його переносять на інший за допомогою мостового крана або іншого вантажопідйомного механізму.



1 – реакційний циліндр; 2 – клапан; 3 – елеваторний живильник; 4 – бункер для реагентів; 5 – насос

Рисунок 5.30 – Апарат для лужного рафінування свинцю

Апарат для лужного рафінування складається з реакційного циліндра з конічною основою та сорочкою у верхній частині для обігріву її в початковий момент роботи; циліндр виготовляють з котельної сталі завтовшки 10...12 мм. На дні реакційного циліндра є клапан з регулюючим стрижнем, який виведений назовні. Через цей клапан при зануренні апарату в свинець, що рафінується, подаються необхідні для процесу реагенти у вигляді сухої суміші. Розплавлення цієї суміші проводиться за рахунок надмірного тепла, що є в свинці. За допомогою насоса 5 здійснюється безперервна подача свинцю, який рафінується, з котла в реакційний циліндр, що

забезпечує хороше перемішування свинцю з розплавленими реагентами. Операція лужного рафінування від миш'яку, олова та сурми часто проводиться в тому ж котлі, що й операція обезміджування. Після зняття мідистих шлікерів встановлюють апарат для рафінування, завантажують у реакційний циліндр суміш їдкого натру й кухарської солі та включають насос і живильник для безперервної подачі селітри. Крапельки чорного свинцю у момент розбризкування частково окислюються киснем повітря. Потім, проходячи через лужний розплав, вони піддаються одночасно дії атомарного кисню селітри, їдкого натру та куховарської солі. Домішки, що містяться в свинці окислюються (шлакуються), а свинець через вентиль у дні реакційного циліндра потрапляє в котел і насосом знов подається в реакційний циліндр. Швидкість циркуляції розплаву 10...12 т за хвилину.

Реагенти на операцію лужного рафінування від олова, миш'яку та сурми витрачаються за нормою, наведеною в табл. 5.30 (приблизно в співвідношенні 3:1:1). Коли плав насичується домішками, він починає густкнути. Повнота видалення домішок зі свинцю визначається за кольором плаву, який стає жовтувато-коричневим на початку переходу свинцю в шлак у вигляді PbO.

Коли операція лужного рафінування закінчена, вентиль у дні реакційного циліндра закривають, а плав з нього витісняють свинцем. Переробляти плав в умовах малого виробництва економічно не вигідно. Тому його можна рекомендувати для використання в завантаженні шахтних печей, оскільки це сприяє розрідженню шлаку шахтної печі та зниженню в ньому вмісту свинцю. Рафінований, м'який свинець потрапляє на розливний конвеєр. Обличчя та руки тих, хто працює при лужному рафінуванні повинні бути добре захищені, оскільки бризки розплавлених солей можуть викликати важко заліковувані рани.

Рафінування свинцю сполуками кальцію. Для дослідження процесу рафінування свинцю була зібрана установка, яка складається з високого сталевого тигля, що обігривається, ємністю 2000 г за свинцем, і спеціально розробленого парогенератора. Пара, що виробляється ним, через сталеву фурму подається в розплав з тем-

пературою 430...450 °С. Постійна температура пара, дорівнює температурі розплаву й підтримується за допомогою пароперегрівача.

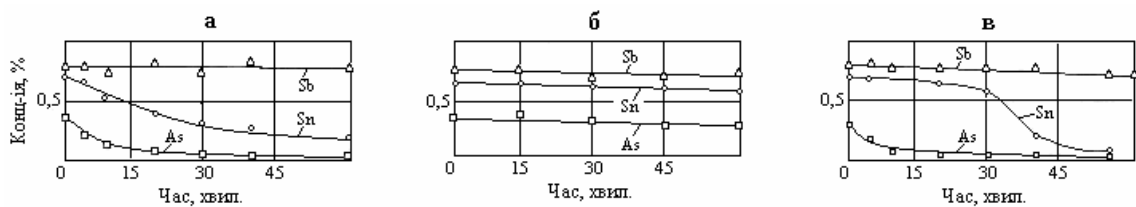
Експерименти проводили з представницькою пробєю заздалегідь обезмідженного чорного свинцю Усть-Каменогорського свинцево-цинкового комбінату (Казахстан) з штучно підвищеним вмістом олова (з метою вивчення його поведінки в процесі рафінування) такого складу, %: 96,2 – Pb; 0,79 – Sb; 0,31 – As; 0,68 – Sn. Для приготування флюсів використовують реактиви кваліфікації ЧР. Процеси плавки проводять у сталевому тиглі. Спочатку завантажують чорновий свинець, потім на його поверхню наводять флюс. Кількість компонентів розраховують на повне видалення домішок, кг/кг домішок за формулами:

$$(\text{NaOH}) = 2,30(\text{As}) + 4,33(\text{Sn}) + 2,58(\text{Sb}) \quad (5.80)$$

$$(\text{NaNO}_3) = 1,00(\text{As}) + 0,52(\text{Sn}) + 0,62(\text{Sb}) \quad (5.81)$$

Кількість кальцієвмісних реагентів для заміни натрієвмісних аналогів визначають, виходячи з їх еквімолярності. Після розплавлення флюсу в розплав занурюють фурму й проводять продування, в процесі якого відбирають проби. Встановлено, що при атомному відношенні Na:Ca у флюсах менше 10:1 (незалежно від виду початкових реагентів) і при використанні для продування інертних газів або повітря утворюються дуже густі або в'язкі плави. Якщо ж як робочий газ при продуванні використовувати водяну пару, то при відношенні Na:Ca від 10:1 до 2:1 утворюється плав, достатньо рідкий для того, щоб проводити його злив з поверхні розплаву.

Зміну хімічного складу флюсу найбільше впливає надає на поведінку миш'яку і меншою мірою олова. Зіставлення кінетичних залежностей видалення домішок з чорного свинцю показує (рис. 5.31.), що при використанні суміші гідроксидів натрію та кальцію кінетика видалення домішок аналогічна кінетиці традиційного способу рафінування чисто лужними плавами. Проте у разі застосування натрій-кальцієвого плаву спостерігаються збільшення глибини видалення зі свинцю миш'яку й олова (рис. 5.31в), а також більш виражені індукційні періоди початку витягання олова й сурми. При відсутності окислювача вміст сурми в свинці змінюється слабо.



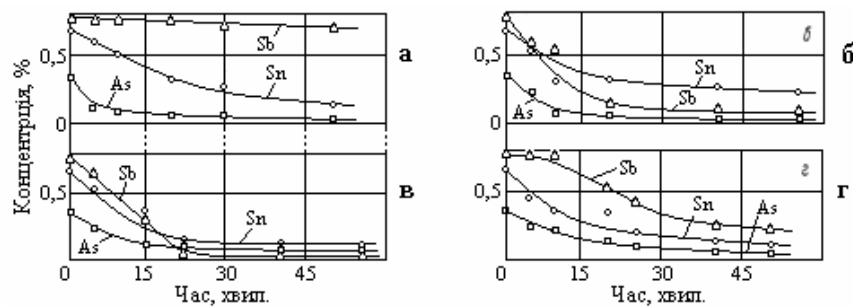
а – NaOH; б – Ca(OH)₂; в – 80 % NaOH + 20 % Ca(OH)₂

Рисунок 5.31 – Кінетика витягання домішок з чорнового свинцю при продуванні розплаву водяною парою з використанням флюсів

Обробка розплаву лужним плавом з окислювачем значно прискорює процес витягання домішок (рис. 5.32.). Причому в процесі обробки розплаву натрій-кальцієвим флюсом, на відміну від чисто лужного флюсу, домішки відділяються практично одночасно, з високою швидкістю та повнотою. У цьому випадку найбільшою швидкістю витягування характеризується сурма. Якнайкращий ефект з видалення сурми досягається при використанні натрієвого лужного плаву з введенням у нього як окислювача азотнокислого кальцію та при продуванні розплаву водяною парою. Отримуваний плав має достатню рідиннорухливість, легко відділяється з поверхні розплавленого металу та містить мінімальну кількість механічно захопленого свинцю (табл. 5.31).

В'язкість натрій-кальцієвого плаву при продуванні водяною парою знижувалася тільки в тому випадку, коли оброблюваний чорновий свинець містив достатньо велику кількість миш'яку або сурми. У літературі є свідчення про природні гідратовані арсенати кальцію. Аналогічні сполуки можуть бути отримані при взаємодії водяної пари з продуктами рафінування, що збираються в плаві. Отже, можна припустити, що причиною розрідження плаву є часткова гідратація сполук кальцію з миш'яком і сурмою у присутності водяної пари. За відсутності в свинці миш'яку або сурми розрідження плаву в експерименті не спостерігалось.

На відмінностях у швидкостях окислення домішкових елементів засновані способи селективного лужного рафінування. Проте більшість способів передбачає застосування у флюсі гідроксиду натрію, а як окислювача – азотнокислого натрію. Селективність досягається частою зміною плавів і сповільненою швидкістю подачі окислювача, що веде до значного підвищення тривалості процесу



а – NaOH, NaNO₃; б – Ca(OH)₂, NaNO₃; в – NaOH, Ca(NO₃)₂; г – Ca(OH)₂, Ca(NO₃)₂
 Рисунок 5.32 – Кінетика витягання домішок з чорного свинцю при продуванні розплаву водяною парою з використанням флюсу та окислювача

При селективному очищенні чорного свинцю використовують як відмінність у кінетиці окислення домішок, так і відмінність у взаємодії домішок з окислювачами.

Таблиця 5.31 – Вміст свинцю в плавах після обробки розплаву

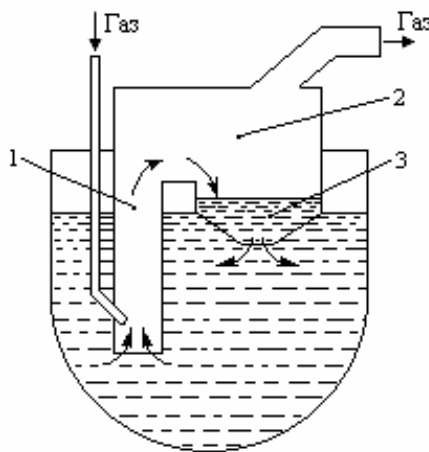
| Режим обробки | Вміст свинцю в плаві, % | | |
|---------------|-------------------------|------------------------------|-------------------|
| | сумарне | механічно захоплений свинець | зв'язаний свинець |
| а | 3,9 | 0 | 3,9 |
| б | 48,0 | 15,9 | 32,1 |
| в | 12,4 | 0 | 12,4 |
| г | 62,3 | 22,6 | 39,7 |

При відсутності окислювача зі всіх трьох домішок, що містяться в свинці, з гідроксидом натрію безпосередньо взаємодіє тільки миш'як. Тому зазвичай на першій стадії рафінування проводять очищення свинцю від миш'яку плавом з чистого гідроксиду натрію, а після видалення миш'яку в розплав разом з гідроксидом натрію подають окислювач - повітря або азотнокислий натрій. Такий спосіб рафінування відрізняється значною тривалістю та невисокою селективністю розділення домішок. При цьому олово розподіляється приблизно однаковою мірою між миш'яковистими та першими сурм'янистими зніманнями.

Результати, отримані при вивченні кінетики взаємодії кальцієвмісних плавів з домішками чорного свинцю, дозволили припустити, що їх використання дасть можливість підвищити селективність рафінування та скоротити його тривалість. При цьому для селективного видалення кожною з трьох домішок слід застосовувати в кожному випадку свою композицію плаву. На першій стадії для

видалення миш'яку застосовують суміш гідроксидів натрію та кальцію. На другій – для видалення олова, гідроксид натрію з введенням у нього натрієвої селітри. На третій – для видалення сурми, гідроксид натрію з введенням у нього кальцієвої селітри. У всіх випадках операція рафінування здійснюється при продуванні розплаву та плаву водяною парою.

Експериментальну перевірку цього припущення проводили за селективним рафінуванням чорного свинцю, послідовно наводячи флюси, склад яких найбільш сприятливий для видалення однієї з домішок. Рафінування чорного свинцю вказаного вище складу проводили в сталевому котлі ємністю 30 кг, з використанням спеціального розробленого апарату, що працює за принципом газліфта (рис. 5.33).



1 – підйомна колона газліфта; 2 – газовіддільна камера; 3 – камера відстоювання

Рисунок 5.33 – Пристрій для лужного рафінування чорного свинцю у присутності водяної пари

Розплав свинцю під дією робочого газу, в даному випадку водяної пари, транспортувався по підйомній колоні газліфта 1 і через газовіддільну камеру 2 потрапляв у камеру відстоювання 3, яка має отвір внизу, де й контактував з плавом.

Для видалення миш'яку як плаву використовували суміш гідроксидів натрію та кальцію, при відношенні $\text{Na}:\text{Ca}=3:1$. Для видалення олова наводили плав з гідроксиду натрію й поступово вводили окислювач – азотнокислий натрій. Сурму видаляли гідроксидом натрію при поступовому введенні окислювача – азотнокислого кальцію. Плав кожного складу вводили двічі, прокачуючи через

нього свинець протягом 60 хв. Результати експерименту з селективного рафінування представлені в табл. 5.32. Відношення в зніманнях основного елементу (миш'яку, олова або сурми) до супутніх домішок значно вище, ніж при традиційному способі селективного рафінування, вище глибина видалення домішок зі свинцю.

Отримані при рафінуванні знімання практично є високоякісними концентратами миш'яку, олова та сурми й вимагають тільки видалення гідроксиду натрію при гідрометалургійній обробці.

Таблиця 5.32 – Співвідношення домішок у кінцевих шлаках при селективному рафінуванні чорного свинцю

| За даними | Операція видалення | | | | | |
|-----------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | миш'яку | | олова | | сурми | |
| | As/Sn | As/Sb | Sn/As | Sn/Sb | Sb/As | Sb/Sn |
| Погорелова А.Д. | 0,43 | 3,57 | 16,00 | 2,00 | 200,0 | 100,0 |
| | 1,58 | 12,39 | 25,67 | 4,28 | 414,0 | 103,5 |

На підставі отриманих результатів розроблена принципова технологічна схема селективного рафінування свинцю (рис. 5.34), яка дозволяє підвищити ступінь селективності та глибину видалення домішок з чорного свинцю, скоротити тривалість процесу рафінування, підвищити якість концентратів миш'яку, олова та сурми, отримуваних при переробці продуктів рафінування.

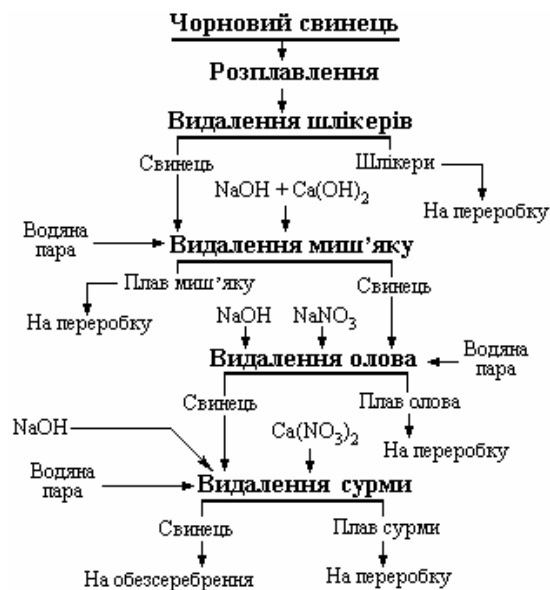


Рисунок 5.34 – Пропонована технологічна схема селективного рафінування свинцю

Окислювальне рафінування чорнового свинцю здійснюється вдуванням у ванну повітря або технічного кисню й протікає при взаємодії окислювальної газової фази з розплавами, як це має місце при відбивній плавці вторинної свинцевої сировини без додавання відновника. На відміну від оксиду міді Cu_2O , що розчиняється в розплавленій міді до 12,4 % і що окисляє домішки безпосередньо в мідній ванні, оксид свинцю PbO в рідкому свинці нерозчинний. Тому взаємодія оксиду свинцю з домішками протікає на межі розділу шлак-метал і має дифузійний характер, оскільки дифузія оксиду свинцю в шлаку та домішок у металі до межі їх розділу визначає швидкість процесу окислення. Взаємодія на межі розділу фаз між оксидом свинцю та сурмою:



Можливість такої взаємодії підтверджується значенням зміни енергії Гіббса реакції (-4500 кал/моль PbO) і експериментальними даними з окислювального рафінування глетом у відбивній печі, згідно з якими сурма віддаляється з чорнового свинцю до сотих відсотка (табл. 5.33.).

Таблиця 5.33 – Вміст Pb і Sb у сплаві та шлаку при окислювальному рафінуванні сурм'янистого свинцю при $680...750^\circ\text{C}$

| Сплав | Вміст у сплаві, % | | Вміст у шлаку, % | |
|-------|-------------------|-------------|------------------|-------------|
| | Pb | Sb | Pb | Sb |
| 1 | 96,4 | 3,43 | 44,8 | 33,8 |
| 2 | 97,4 | 2,56 | 41,5 | 32,8 |
| 3 | 97,9 | 2,10 | 53,5 | 33,7 |
| 4 | 98,4 | 1,55 | 45,3 | 33,2 |
| 8 | 98,9 | 1,10 | 55,3 | 30,6 |
| 6 | 99,7 | 0,30 | 58,4 | 21,6 |
| 7 | 99,8 | 0,17 | 62,9 | 17,2 |
| 8 | 100,0 | 0,04 | 81,5 | 9,4 |

Олово, що міститься в чорновому свинці, взаємодіє з оксидом свинцю:



У цій реакції величина зміни енергії Гіббса (-135000 кал/моль PbO при 700 °C) значно більша, ніж у реакції між оксидом свинцю та сурмою. Це вказує на першочерговість окислення олова при однаковій з сурмою концентрацією в розплаві та на можливість глибшого видалення олова зі свинцю. Дійсно, експерименти та практика показують, що при окислювальному рафінуванні олово відділяється до тисячних відсотка. При продуванні свинцевої ванни повітрям або киснем хімізм окислювального рафінування той же, що й при окисленні домішок на межі розділу рідких фаз; у той же час генерація оксиду свинцю при продуванні повітрям безпосередньо в свинцевій ванні значно прискорюють дифузійну стадію процесу та швидкість його в цілому.

У окислювальному рафінуванні чорного свинцю із значним вмістом олова (більше $0,5$ %) при перших продуваннях ванни повітрям утворюються сухі багаті на свинець шлаки. При подальших продуваннях вони стають рідкими у зв'язку з переходом у шлаки оксиду сурми, вміст якого підвищується до $14...25$ %. Збільшення вмісту олова в чорновому свинці з $0,1$ до $1,5$ % призводить до зниження витяжки свинцю в рафінований метал з $96,3$ до $48,3$ % і зменшенню вмісту сурми в зніманнях до $6,3$ %. Окислювальне рафінування сурм'янистого свинцю застосовують на ряду зарубіжних заводів. Знеміднений сурм'янистий свинець насосом перекачують у відбивну піч. Ванну завглибшки біля 450 мм продувають стиснутим повітрям ($2,8...3,5$ атм.), що подається в піч сталевими трубками через зведення; в цей час пальники відключають у зв'язку з екзотермічною реакцією окислення.

При рафінуванні вміст сурми у свинці знижується з $1,0$ до $0,05$ %, миш'яку з $0,5$ до $0,001$ %. Рафінований свинець безперервно випускають з печі через сифон і розливають у зливки. Сурм'янисто-свинцевий шлак періодично зливають у іншу відбивну піч. Шлаковий розплав відновлюють кам'яним вугіллям, а отримуваний свинець повертають на рафінування. Багатий сурм'янистий шлак направляють у шихту шахтної печі для виплавки сурм'янистого свинцю. За допомогою процесів знеміднення та окислювального рафінування з чорного свинцю може бути отриманий м'який свинець,

проте за вмістом міді й сурми (0,06...0,09 % і 0,05...0,08 %, відповідно) він не відповідає вимогам ГОСТу.

5.10 Гідрометалургійне рафінування чорного свинцю

У зарубіжній металургійній практиці застосовуються такі способи отримання м'якого свинцю, як електролітичне рафінування чорного свинцю і електроліз розчинів, що отримуються при вилуговуванні свинцевої сировини.

Електролітичне рафінування із застосуванням кремнійфтористоводневої кислоти. Рафінування чорного свинцю може бути виконане не тільки пірометалургійним шляхом, але й електролізом.

Перевагою електролітичного методу рафінування свинцю є можливість отримати свинець високої чистоти при застосуванні переважно тільки однієї операції. Вважається, що цей метод вимагає великих капітальних витрат, робота в цеху електролізу шкідливіша, ніж у цеху вогняного рафінування свинцю. Проте електролітичне рафінування застосовується на великих заводах.

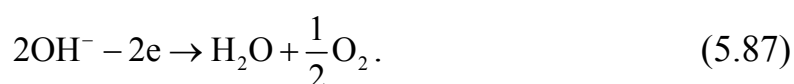
Сьогодні на більшості промислових підприємств як електроліт у цьому процесі застосовується водний розчин кремнійфтористоводневого свинцю (PbSiF_6) і кремнійфтористоводневої кислоти (H_2SiF_6). З цього електроліту в присутності колоїдних добавок, наприклад, клею, осад свинцю на катоді виходить щільний, без наростів. Як аноди застосовуються литі пластини з чорного свинцю завтовшки 26...32 мм, катодами є пластини завтовшки 13 мм, відлиті з електролітного свинцю. Виготовлення катодних листів механізоване – за допомогою розливної машини відлилася стрічка, яка автоматом розрізає на листи необхідних розмірів.

Електроди у ваннах доцільно включати паралельно, а ванни в електролітичному ланцюзі – послідовно. Так само як при електролітичному рафінуванні міді, при електролізі свинцю для вирівнювання складу електроліту застосовують циркуляцію електроліту через ванни. Свинцеву ванну слід розглядати аналогічно мідній, як певну електрохімічну систему: електролітний свинець [PbSiF_6 , H_2SiF_6 , H_2O] – чорновий свинець.

У цій системі на катоді можливе протікання таких електрохімічних процесів:



Унаслідок дуже значного перенапруження водню на свинці, яке дорівнює 1,3 В, при катодній щільності струму 100 А/м^2 і розряді іонів свинцю при порівняно незначній поляризації на катоді при необоротному електролізі повинен відбуватися процес за реакцією (5.84). З процесів, можливих на аноді



При електролітичному рафінуванні свинцю, відбувається процес за реакцією (5.85), оскільки нормальний потенціал анодного розчинення свинцю ($\varepsilon_{\text{Pb}} = -0,122 \text{ В}$) негативніший, ніж потенціал розряду іона $-1,21 \text{ В}$ (у кислому середовищі). З домішок, що містяться в чорновому свинці, при електролізі переходять у розчин Sn, Zn, Fe, Ni, Co; залишаються в шламі Cu, Sb, As, Bi, Ag, Au, Se і Ti. Найбільш шкідливою та важкою віддільною від свинцю домішкою є олово, що має потенціал, дуже близький до потенціалу свинцю ($-0,14 \text{ В}$).

Важливою особливістю, що накладає свій відбиток на практику процесу електролітичного рафінування свинцю, є прилипання шламу до поверхні анода з утворенням губчастої маси різної пористості. У зв'язку з цим необхідно підібрати склад анодів, що забезпечує крупну сітчасту будову шламу та щільне прилипання його до анода. Це може бути досягнуто при вмісті в аноді $0,25 \dots 0,85 \%$ Sb. Очевидно, в цьому випадку при охолодженні сплаву евтектика з Pb-Sb застигає у вигляді сітки раніше, навколо зерен свинцю, що викристалізувалися. При розчиненні ж аноду ця сітка залишається незайманою впродовж електролізу та забезпечує вільніше дифузійне проникнення складових частин електроліту з шару між електро-

дами в пори анодного шламу. Навіть у цьому випадку між складом електроліту в міжелектродному просторі та в шарі шламу спостерігається істотна різниця (табл. 5.34.).

Добре відомо, що опір електроліту проходженню струму тим більший, чим нижча кислотність розчину й вищий у ньому зміст солей. Наприклад, питомий електроопір електроліту, що містить 80 г/л Pb і 110 г/л H_2SiF_6 дорівнює $0,069 \text{ Ом/см}^3$, а електроліту, що містить тільки 80 г/л Pb – $0,184 \text{ Ом/см}^3$. Тому, якщо вирівнювання електроліту у ванні недостатнє і вміст солей у ньому в порах шламу дуже великий, а вміст вільної кремнійфтористоводневої кислоти незначний, то електричний струм проходить через шлам і починає енергійне розчинення домішок у електроліті, що входять у шлам. Електроліт у цьому випадку може забруднюватися ними до рівня початку осадження багатьох з них на катоді.

Таблиця 5.34 – Порівняльна характеристика електроліту в міжелектродному просторі та в порах шламу при рафінуванні свинцю

| Електроліт | Питома вага, г/см^3 | Склад електроліту, г/л | | |
|----------------------------|------------------------------|------------------------|---------------------|-------------------|
| | | Pb | зв'язана H_2SiF_6 | вільна H_2SiF_6 |
| У міжелектродному просторі | 1,25 | 93,3 | 65,3 | 82,2 |
| У порах шламу | 1,50 | 284 | 188,0 | 42,0 |

Також відбуватиметься розпушування зовнішнього шару шламу, потрапляння частинок його в електроліт і механічне перенесення їх на катод при циркуляції електроліту, і катоди виходитимуть поганими за складом.

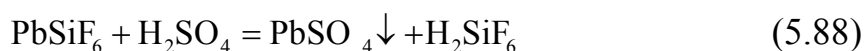
За нормальних умов електролізу наявність на аноді поступово товстіючого шару шламу, що зберігає його форму, і поступове збищення кислотою електроліту в порах шламу призводять до підвищення напруги на ванні з первинного з $0,35 \dots 0,40 \text{ В}$ до $0,65 \dots 0,70 \text{ В}$. Витрата електроенергії на електроліз природно поступово зростає. Це примушує міняти у ваннах анодні пластини через $4 \dots 10$ діб, тобто частіше, ніж в інших випадках електролітичного рафінування. З кожного аноду отримують 2 катоди, а кожне із завантажень катодних пластин перебуває у ванні від 2 до 5 діб.

Перш ніж направити чорновий свинець на електролітичне рафінування, його зазвичай піддають знемідненню. Наявність у свин-

ці міді в кількості, надмірній проти евтектичного, приводить при електролізі до утворення на поверхні аноду твердої щільної плівки з міді, яка не піддається анодному розчиненню в кремнійфтористоводневій кислоті.

Електроліз свинцю відбувається у ваннах, покритих зсередини непроникною кислототривкою футеровкою. Циркуляція електроліту здійснюється за рахунок перекачування його насосами пластмасовими трубами. Об'єм ванн коливається від 1,2 до 3,2 м³, а відстань між електродами 40...50 мм. Ванни групуються в блоки та розташовуються або на одному рівні, або у вигляді каскаду. Рівень використання ванн дорівнює 23,2 години в добу. Щільність струму, використовувана при електролізі, дорівнює 120...200 А/м². Катодний вихід по струму складає 85...91 %. Витрата електроенергії досягає 110...130 кВт·год на тонну свинцю.

Великого надлишку кислоти в електроліті не слід допускати, щоб уникнути виділення водню, зниження виходу по струму й погіршення якості осаду. Температура електроліту при електролізі перебуває в діапазоні 30...40 °С, а швидкість циркуляції складає 15...20 л/хв. Для отримання щільного осаду до електроліту додають клей у вигляді міцного гарячого розчину в кількості 0,7...1,5 кг на тонну свинцю. Під час електролізу склад електроліту міняється: вміст свинцю збільшується, а кислоти – знижується. Нормальний склад електроліту підтримується додаванням свіжої кислоти й регенерацією електроліту. Регенерація електроліту полягає в обробці його сірчаною кислотою. При цьому надлишок кремнійфтористого свинцю взаємодіє з сірчаною кислотою, внаслідок чого виділяється кремнійфтористоводнева кислота, а надмірний свинець з електроліту випадає в осад:

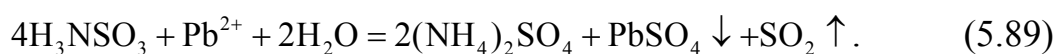


Катодний свинець переплавляють і при цьому домішки олова та сурми окислюються. У деяких випадках у котел при переплавленні катодів вводиться їдкий натр. Тоді при продуванні ванни повітрям оксиди олова, миш'яку й сурми утворюють з Na₂O легкоплавкі шлаки, а розливний свинець виходить особливо чистим.

Електролітичне рафінування свинцю із застосуванням розчину сульфамінової кислоти. У процесі електролітичного рафінування свинцю від олова, що має потенціал, дуже близький до свинцю, при застосуванні кремнійфтористого електроліту олово повністю переходить разом зі свинцем з анода в розчин і в значній кількості осідає на катоді. При електролізі спостерігається також нерівномірне розчинення анода, можливо, унаслідок утворення тонких плівок SiO₂ при розпаді кремнійфтористоводневої кислоти. Тому проникнення електроліту в пори шламу складне. На свинцевому заводі Падерно-Дуньяно у Мілані, Італія, що має продуктивність 10 тис.т свинцю на рік при електролітичному рафінуванні, як електроліт, замість розчину кремнійфтористоводневої кислоти застосовують розчин сульфамінової кислоти (H₃NSO₃). У цьому випадку виходить катодний осад із вмістом до 99...99,5 % Pb. Сульфамінова кислота та її солі мають високу розчинність і високу електропровідність. Кислота добре реагує з окислами та гідроокисами, що значно полегшує приготування з неї електроліту. Перевагою цієї кислоти є також те, що вона не отруйна.

Дослідження Міланського університету, Італія, показали, що анодна поляризація свинцю в розчині сульфамінової кислоти незначна і що такі шкідливі для свинцю домішки, як вісмут, миш'як, сурма, в цій кислоті майже нерозчинні. Олов'яна сіль такої кислоти дуже нестійка. Це дозволяє успішно проводити електролітичне рафінування свинцю навіть з високим (до 1,0 %) вмістом олова. Великою перевагою електроліту з сульфамінової кислоти є більш рівномірна її дія на аноди. У результаті виходять катоди з гладшою поверхнею, однорідніші за структурою анодний шлам і знижуються втрати електроліту. На заводі Падерно-Дуньяно, Італія, електроліт містить біля 80 г/л Pb і 70 г/л H₃NSO₃.

Втрата кислоти при електролізі на цьому заводі не перевищує 0,02 кг на тонну катодного свинцю. Частково це є наслідком реакції



Тонкий шлам, що утворюється при цьому з сульфату свинцю, осідає частково на катод і погіршує його якість.

У процесі електролізу щільність струму підтримується в межах 80...120 А/м². Вихід по струму досягає 93...95 %. При температурі електроліту 25 °С напруга на ванні на початку електролізу складає 0,35 В. Так само, як і в кремнійфтористоводневому розчині, унаслідок збільшення опору шламу на аноді, напруга на ванні поступово зростає і через 68 днів до моменту вивантаження катодів досягає 0,5 В. Витрата електроенергії в середньому складає 140 кВт·год на 1 т катодного свинцю.

Останніми роками в світовій практиці спостерігається тенденція до часткової або повної заміни пірометалургійних методів переробки лому свинцевих акумуляторів на гідрометалургійні. Так, наприклад, багато заводів, що здійснюють попередню обробку акумуляторів, проводять знесірчування сульфатно-оксидної фракції шляхом обробки її розчином соди. За рахунок протікання реакції (5.90), сірку переводять у розчин.



Після упарювання розчину отримують сульфат натрію у вигляді готової продукції. Ця операція дозволяє при подальшій плавці акумуляторного лому запобігти викидам сірі з газовою фазою та утворенню штейну.

Перевагами процесу, порівняно з традиційними способами переробки акумуляторів, є майже повна десульфурізація набивної маси, запобігання виділенню сірчистих газів у процесі відновлення, плавка при нижчих температурах (800...900 °С) і невелика кількість споживання флюсів. Проте виділення пари свинцю в навколишнє середовище залишається і в цьому випадку високим.

Від цих недоліків позбавлені процеси, що виключають плавку свинцевовмісної сировини. Так, у дослідному центрі Гірського бюро США відпрацьована технологія виділення свинцю та лому акумуляторів, заснована на електролітичному витяганні свинцю з металеві і оксидно-сульфатної фракції. Показана економічна ефективність процесу для установки, що переробляє 10000 т акумуляторів за добу. Основною перевагою розробленої технології є відсутність

забруднення навколишнього середовища та отримання чистого катодного свинцю.

Фірма “Elettrochimica Macro Ginata”, Італія, запропонувала гідрометалургійний процес, що принципово відрізняється від відомих, при якому оброблення акумуляторів на складові компоненти не проводиться. Лом акумуляторів потрапляє в цех цілком, потім на автоматичній лінії дисковими пилами одночасно відрізають дно та кришку. Акумулятори без дна, кришки з кислотою, що зливається, поміщають у касету й занурюють у ванну з борфторатним електролітом. Електроліз з борфторатного електроліту дозволяє отримати свинець у вигляді електролітного, при цьому відсутні не тільки токсичні викиди, але й на 40 % скорочуються енерговитрати. За цією технологією працює завод потужністю 4,5 тис. т свинцю на рік. Аналогічну технологію розробили й випробували російські дослідники, технологічна схема розробленого методу представлена на рис. 5.35.

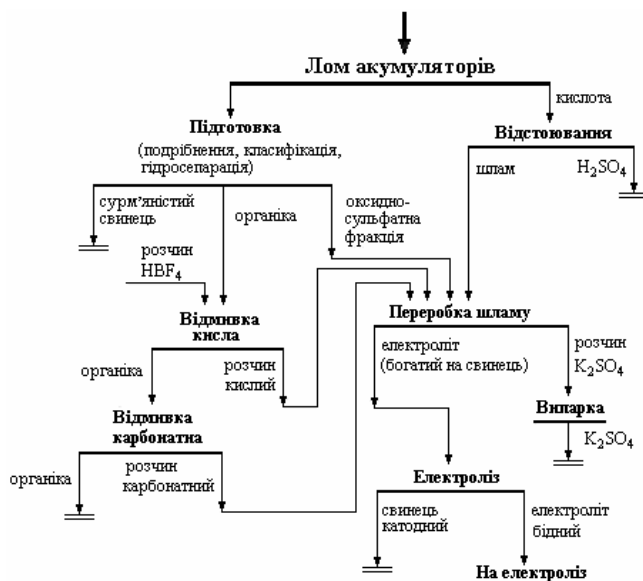
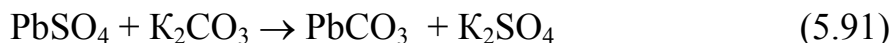


Рисунок 5.35 – Схема гідроелектрохімічної технології переробки акумуляторів

З акумуляторів, що надходять на переробку, зливається сірчана кислота. Після відстоювання шламу сірчана кислота має щільність у середньому 1,16 г/л і може бути реалізована як товарний продукт для використання в акумуляторному виробництві для приготування пасти (набійки).

Після зливу кислоти акумулятори обробляють за схемою, аналогічною схемі Ленінгорського поліметалічного комбінату, або, як прийнято в зарубіжній практиці, на установці Сх-сонтраст фірми “ENGITEC IMPIANTI”. Отримуваний при обробленні акумуляторів сурм'янистий свинець переплавляють у котлах і розливають у зливки. Органічну фракцію піддають двостадійній промивці. На 1-ій стадії виконують кислу промивку розчином, що складається зі свіжоприготовленої борофтористоводневої кислоти.

Для нейтралізації надмірної кислотності на 2-ій стадії органіку промивають слабким (0,5 %) розчином карбонату калію (натрію), у результаті цієї операції органічна фракція містить 0,1...0,2 % свинцю та після зневоднення в конструкції природного водостоку може бути використана в народному господарстві. На відміну від наявної практики замість соди, як реагент, що знесірчує шлам, рекомендований і випробуваний поташ. Поташ є одним з побічних продуктів виробництва глинозему з нефелінових руд (на заводі Ачинському, Росія, наприклад, на 1 т Al_2O_3 припадає 0,31 т поташу). При взаємодії його з сульфатом свинцю за реакцією



утворюється розчинний у електроліті карбонат свинцю та сульфат калію, цінне дефіцитне калійне добриво.

Свинець зі шламу після карбонізування вилуговують збідненим на свинець електролітом з електролізних ванн. Сюди ж у пульпу вводять послідовно спочатку повітря для окислення металевого свинцю. Нерозчинний свинцовосурм'янистий кек, що залишається після фільтрації, може служити товарним продуктом або направлятися на переплавлення сурм'янистого свинцю для виділення металу. Вихід кеку складає ~ 2 % (сухий) від маси оброблених акумуляторів. Насичений свинцем електроліт направляють на електроліз з нерозчинними (графітовими) анодами, де свинець осідає на зйомних свинцевих катодах. Для поліпшення якості осаду свинцю на катодах і зменшення віднесення розчину при виділенні газів з ванни в електроліт вводиться добавка – клей і поверхнево-активна речовина (ЛІГШИ).

Розчин, що містить сульфат калію, після очищення від свинцю та сурми нейтралізацією сірчаною кислотою до рН-7,5 упарюють до концентрації сульфатів – 16 %. Потім при охолодженні до 30 °С з нього виділяють товарний сульфат калію. Матковий розчин повертають у основу процесу. У табл. 5.35 наведені матеріальні баланси за окрему переділами, показані склади отримуваних продуктів (за основними компонентами).

Таблиця 5.35 – Матеріальний баланс переробки лому акумуляторів

| Статті балансу | Свинець | | Сурма | | Сірка | |
|--------------------------------------|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|
| | зміст, % | розподіл, % | зміст, % | розподіл, % | зміст, % | розподіл, % |
| Переробка оксидно-сульфатної фракції | | | | | | |
| Завантажено | | | | | | |
| Оксидно-сульфатна фракція | 73,4 | 100 | 1,2 | 100 | 4,9 | 100 |
| Отримано | | | | | | |
| Кислий (HBF ₄) розчин | 62,5 | 93,7 | 0,44 | 35,4 | 0,1 | 1,0 |
| Сульфатний розчин | 0,07 | 0,04 | 0,24 | 9,1 | 9,7 | 95,0 |
| Кек | 62,5 | 4,1 | 12,5 | 50,0 | 2,1 | 2,1 |
| Разом | | 97,8 | | 94,5 | | 98,1 |
| Незв'язність | | 2,2 | | 5,5 | | 1,9 |
| Виділення сульфату калію | | | | | | |
| Завантажено | | | | | | |
| Сульфатний розчин | 0,07 | 100 | 0,24 | 100 | 9,7 | 100 |
| Отримано | | | | | | |
| Сульфат калі. | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 18,0 | 88,5 |
| Маточник (розчин) | 0,023 | 5,8 | 0,2 | 14,0 | 8,5 | 12,5 |
| Шлам очищення розчину | | 90,1 | | 90,0 | | |
| Разом | | 95,9 | | 104,0 | | |
| Незв'язність | | 4,1 | | 4,0 | | 0 |
| Електроліз свинцю | | | | | | |
| Завантажено | | | | | | |
| Кислий розчин | 62,5 | 100 | 0,44 | 100 | 0,1 | 100 |
| Отримано | | | | | | |
| Свинець катодний | 99,9 | 83,0 | <0,1 | - 2 | | |
| Збіднений електроліт | 15 | 15,0 | 0,4 | 91,0 | 0,1 | 100 |
| Разом | | 98,0 | | 93,0 | | 100 |
| Незв'язність | | 2,0 | | 7,0 | | 0 |

Сумарний матеріальний баланс основних складових акумуляторної маси з урахуванням переробки напівпродуктів окремих пе-

реділів поданий у табл. 5.36. Крізне витягання свинцю в товарні продукти складає 99,9 %, з них 48,9 % витягується в катодний метал марки С1; а 48,5 % – у сурм'янистий свинець марки Ссу-3 і 2,4 % – у сурм'янистий концентрат (кек), що містить 20 % сурми. Товарними продуктами також є сульфат калію - ТУ 48-0-5-30-85 (50% К₂О) і 16 %-ная сірчана кислота.

Таблиця 5.36 – Сумарний матеріальний баланс

| Статті балансу | Свинець | | Сурма | | Сірка | |
|--------------------|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|
| | зміст, % | розподіл, % | зміст, % | розподіл, % | зміст, % | розподіл, % |
| Завантажено | | | | | | |
| Лом акумуляторів | 50,0 | 100 | 3,5 | 100 | 2,5 | 100 |
| Отримано | | | | | | |
| Свинець | 93,0 | 48,5 | 6,3 | 85,7 | - | - |
| сурм'янистий | 99,9 | 48,9 | 0,05 | 0,7 | - | - |
| Свинець катодний | | | | | | |
| Свінцево- | 62,5 | 2,4 | 20,0 | 12,0 | 2,1 | 2,1 |
| сурм'янистий кек | 0,2 | 0,1 | 0,01 | 0,1 | - | - |
| Органічна фракція | - | - | - | - | - | 96,0 |
| Сульфат калію | | | | | | |
| Разом | | 99,9 | | 98,5 | | 98,1 |
| Незв'язність | | 0,1 | | 1,5 | | 1,9 |

5.11 Переробка відходів металургійного переділу свинцю

Переробка спрудини. Спрудиною називають тугоплавкі знімання, спливаючі на поверхню розплаву чорного свинцю при його охолодженні. Після переробки отримують збіднену вторинну спрудину, так звану суху; на відміну від сухої початковій спрудину, багату свинцем спрудину, називають жирною. Склад жирної спрудини непостійний. У табл. 5.37 наведено ряд аналізів жирної спрудини, що отримується при плавці вторинної свинцевої сировини.

Як видно з табл. 5.37, спрудина, що отримується з акумуляторного лому при відновній плавці в шахтній і відбивній печах, однакова за своїм складом. Однаковий вміст заліза доводить, що великий вихід спрудини при шахтній плавці не пов'язаний з посиленням відновленням заліза із залізняку. Разом з тим при відбивній плавці

без вугілля спрудина опинилася з меншим вмістом сурми, олова та заліза, а виплавлений метал також містив менше домішок, які пішли в шлак. А. А. Семенов, В. А. Дроздов і С. І. Шапошников вивчали методом металографії зразків сухої вторинної спрудини, що містили %: 17 67-Pb; 6,8 17,9-Sb; 7,5 27,7-Sn; 11,0 41,5-Cu; 0,8 6,9-Fe; 1,1 3,8-Ni. Було встановлено, що основними структурними складовими спрудини є інтерметалеві сполуки (сплави), які кристалізуються індивідуально або в суміші залежно від складу розплаву. Вільні кристали сполук олова з сурмою не були виявлені, за винятком сплавів з високим вмістом олова. Було встановлено, що свинець легко ліквідує з мідевмісних складових, хоча частково й затримується в них; свинець, що виплавляється із спрудин, захоплює з собою певну кількість сурми та міді. У спрудині виявлені також залізни складові й сульфідні, що викристалізуються при високій температурі.

Таблиця 5.37 – Склад жирної спрудини

| Спосіб плавлення | Вихід спрудини, % | Склад, % | | | | | | |
|---|-------------------|----------|------|------|------|----------|------|-----|
| | | Pb | Sb | Sn | Cu | Fe | Al | S |
| Спрудина від плавки акумуляторного лому | | | | | | | | |
| Шахтна плавка з флюсами | 19,0 | 88,9 | 3,50 | 0,17 | 1,43 | 0,24 | — | 1,1 |
| Відбивна плавка з вугіллям | 27,4 | 90,0 | 2,52 | 0,28 | 0,46 | 0,28 | 0,09 | 0,8 |
| Відбивна плавка без відновника | 10,0 | 94,2 | 0,45 | 0,05 | 0,75 | 0,01 | — | — |
| Спрудина від плавки бабітових відходів | | | | | | | | |
| Плавка в казанах | 7...30 | 22 76 | 4 20 | 4 17 | 8 30 | 0,7... 3 | — | — |

Примітка. Іноді присутній цинк і нікель

Вид зламу жирної спрудини вказує на її неоднорідність: нижня частина зливка зазвичай має дрібнокристалічну, щільну будову, високу в'язкість і нагадує чорновий свинець. Верхня частина – великокристалічна, часто пориста й крихка, іноді містить шлакові вкраплення.

З наведених даних можна зробити висновок, що жирна спрудина складається з первинних кристалів сурм'янистої та олов'янистої міді, залізистих сполук і сульфідів; основна маса свинцю в

спрудині представлена у вигляді механічної домішки й може бути легко відокремлена, що підтверджується слабкою взаємною розчинністю свинцю в міді й залізі.

Жирну спрудину в деяких випадках можна використовувати безпосередньо, вводючи в шихту при виплавці підготовчих сплавів. Найбільш поширена спеціальна обробка спрудини для витягування з неї свинцю.

Вихід ліквіруючого свинцю та його склад залежать від температури в печі; зазвичай ліквідацію ведуть при 500 °С. У табл. 5.38 наведено склади продуктів переплавлення спрудини та розподіл металів. Виплавлений свинець використовується як підготовчий сплав при виробництві баббів.

Таблиця 5.38 – Склад продуктів і розподіл металів при переплавленні жирної спрудини, %

| Стаття витрат і приходу | Вихід | Pb | | Sb | | Sn | | Cu | |
|------------------------------|-------|----------|-------------|----------|-------------|----------|-------------|----------|-------------|
| | | зміст, % | розподіл, % | зміст, % | розподіл, % | зміст, % | розподіл, % | зміст, % | розподіл, % |
| З А В А Н Т А Ж Е Н О | | | | | | | | | |
| жирна спрудина | 100,0 | 92,2 | 100,0 | 3,23 | 100,0 | 0,74 | 100,0 | 1,24 | 100,0 |
| О Т Р И М А Н О | | | | | | | | | |
| підготовчий сплав | 78,6 | 97,1 | 82,8 | 1,81 | 44,0 | 0,24 | 26 | 0,82 | 53 |
| суха спрудина | 18,4 | 59,0 | 11,8 | 9,65 | 55,2 | 2,95 | 74 | 2,31 | 33 |
| пил і гази (за різницею) | – | – | 5,4 | – | 0,8 | – | – | – | 14 |

При інших дослідах суха спрудина містила, %: 40 – Pb, 15 – Sb, 25 – Cu, 3 – Fe і 5 % шлакових вкраплень. Окрім спрудини було отримано 6 % шлаку (з 7 % Pb і 5 % Sb) і 4,2 % знімачів, чад свинцю склав 4,8 %. Є багато методів переробки спрудини. Всі вони засновані на різних методах видалення міді з використанням знемідненого сплаву для приготування баббів.

За даними А.Ю. Сенявіна (ДОННДПЦМ, Україна), Г.Д. Джаваєва та Г.К. Стулової (Верх-Нейвінський завод “Вторкольтормет”, Росія), з сухої спрудини виділяють частину міді за допомогою сірки, що вводиться, і знеміднений свинцево-сурм'яно-олов'яний сплав використовують як підготовчий сплав. Для цієї мети в котел з роз-

плавленою спрудиною при працюючій мішалці вводять невеликими порціями елементарну сірку з розрахунку 25 % сірки до маси міді в спрудині. Після 10-хвилинного вмішування сірки при 650...700 °С знімають невелику кількість сухого знімання та 8...10 % рідкого мідного штейну. При цьому вміст міді в розплаві знижується з 5 до 2 %, вміст решти компонентів залишається майже без змін. Виплавлений штейн містить, %: 40...50 – Pb; 7...8 – Sb; 8...10 – Sn і 20...30 – Cu і подальшій обробці не піддається. Витягування свинцю та сурми в підготовчий сплав з сухої спрудини при цьому процесі складає 93 %, олова – 85 %.

Аналогічні показники отримані й при рафінуванні спрудини присадкою кремнію, але цей метод не отримав широкого застосування.

Існує також метод, коли суху спрудину подрібнюють, потім піддають сульфатизуючому випаленню протягом 5...6 годин при 550...750 °С і вилуговують 10 %-ною сірчаною кислотою при 80 °С. У розчин переходить більш, %: 88 – Cu; до 15 – Sb; 0,5 – Sn; 60 – Fe і 30 – Ni; свинець при цьому повністю залишається в осаді. Знеміднений залишок від вилуговування плавлять з деревним вугіллям, содою та бурою. У сплав переходить майже повністю свинець, сурма й олово, а залізо на 85 % ошлаковується. Виплавлений сплав містить, %: 30 – Pb; 32 – Sb; 32 – Sn; 4 – Cu; 1,5 – Ni та 0,2 – Fe.

Отримуваний при шахтній плавці та при переробці спрудини мідносвинцевий штейн при малих масштабах виробництва можна не переробляти на місці й направляти на інші свинцеві заводи. При крупних масштабах виробництва найдоцільніше для відділення свинцю плавити штейн з содою та коксиком або з сульфатом натрію й коксиком. При цьому виплавляється свинець, що містить до 0,5 % Cu і міднонатрієвий штейн, що містить до 60 % Cu і 8...10 % Pb.

Отже, проста обробка спрудини ліквідацією дозволяє повертати у виробництво основну масу свинцю. Суху спрудину доцільно накопичувати й переробляти періодично для витягування сконцентрованих у ній сурми, олова й інших металів.

Пил. При виплавці вторинного свинцю в шахтній печі або в інших агрегатах спостерігається утворення значної кількості пилу.

Затриманий у фільтрах пил від шахтної плавки акумуляторного лому містить, %: 70...75 – Pb; до 3 – Sb; до 1,4 – Sn; до 8 – S та 0,9...1,5 – C. При плавці інших видів сировини, зокрема гарі, в пилу може концентруватися різна кількість інших металів. Пил постійно містить вуглець та сірку (головним чином сульфатну) і часто має пірофорні властивості. При складніших системах уловлювання пилу й газу з пиловловлюючих цехів пил надходить змішаним з гіпсом та іншими сполуками, що утворилися від взаємодії вапняного молока з SO_2 .

Відомі методи гідрометалургійної обробки пилу, що дозволяє витягувати всі цінні компоненти. Проте в умовах заводів вторинного свинцю гідрометалургія пилу не знайшла застосування.

За наявності агломерації або брикетування пил зазвичай направляють у оборот у основу процесу. За відсутності апаратури для окускування пил може продаватися як товарна продукція або переплавлятися у відбивних печах з відновником.

Переробка шлаків. При плавці в шахтній печі свинцевої сировини, як і інших кольорових металів, важливе значення має досягнення заданих властивостей отриманого шлаку. На кожен тону виплавленого в шахтній печі свинцю утворюється 13 т шлаку. Якщо врахувати, що питома вага свинцевого шлаку дорівнює приблизно $3,5 \text{ г/см}^3$, а чорного свинцю забрудненого домішками 10 г/см^3 , то виявляється, що об'ємну кількість шлаків перевищує об'єм чорного свинцю в 39 разів.

На заводі “Мюльденхютен” у м. Фрайберг (Німеччина) отримують чорновий свинець у шахтній печі. Випускається шлак безперервно з печі через сифон, що обігривається, до грануляційної ями. За балансом на 100 т чорного свинцю утворюється 40...50 т шлаку такого складу, %: FeO – 32...40; CaO – 47; SiO_2 – 28...35. Вміст свинцю в шлаку складає біля 1,5 %. Гранульований шлак подрібнюють, класифікують і направляють споживачам для використання в піскоструминних апаратах.

На Верх-Нейвінському заводі “Вторкольормет”, Росія, при виробництві вторинного свинцю в малих круглих шахтних печах допускається вміст свинцю в шлаку до 6 %. Завод працює на шлаках такого складу, %: FeO – 25...35; CaO – 10...15; SiO_2 – 27...35;

Al_2O_3 – не більше 20. Вміст металів у шлаку, %: Pb – до 6; Sn – 0,2; Sb – 0,3; Cu – 0,5. Отриманий шлак направляють у відвал.

Болгарський завод у м. Палило при плавці акумуляторного лому в барабанних печах (дослідницькі плавки) переробив 122,2 т акумуляторного лому. Склад шлаку, %: FeO – 7,2; CaO – 12,88; SiO_2 – 33,88; Al_2O_3 – 7,5. Зміст металів у шлаку, %: Pb – 1,5; Sb – 1,02. Шлак направляють у відвал.

Леніногорський свинцевий комбінат (Казахстан) при переробці в електропечі лому акумуляторів має 16...21 % від маси сировини штейно-шлак. У нього переходить 2,02 % свинцю та 11,65 % сурми. Оскільки плавка в електротермічній печі є содово-відновною, то в шлаку міститься значна кількість натрію, біля 23 %. Це створює проблему зберігання таких шлаків, оскільки вони розпадаються під впливом атмосферних опадів. Тому на заводі цю проблему вирішують таким чином. Завантажують штейно-шлак у шихту шахтних печей рудного циклу, що позитивно позначається на роботі цих агрегатів.

Фірма “Хлорид Текнікал ЛТД”, Великобританія, плавку акумуляторного лому здійснює в барабанній роторній печі при такому складі шихти, т:

| | |
|-----------------------------------|----------|
| акумуляторний лом | - 5,0 |
| сода (Na_2CO_3) | - 0,25 |
| сіль (NaCl) | - 0,15 |
| залізна стружка | - 0,40 |
| кокс | - 0,125. |

Отриманий свинець зливають першим, а потім зливають шлак у виливниці та відправляють у відвал. У разі, коли отримують “твердий” свинець (Sb – 67 %) і переробляють за певних умов шлак, що утворюється при звичайній плавці від 25 завантажень. Тоді шлак цих плавок, насичений відновником і флюсами, фірма рекомендує використовувати його як флюс для звичайних плавок.

Переробка шлікерів. У процесі рафінування чорного сурм'янистого свинцю від міді утворюється два продукти.

Перший – сухі шлікери, що є твердим продуктом, в який зі свинцю, окрім кристалів міді, виділяються й інші погано розчинні елементи: залізо, мідь, нікель, кобальт; сульфіді, миш'якові та сур-

м'яні сполуки. Шлікери, окрім перелічених вище поганорозчинних елементів і сполук містять також значну кількість свинцю в сполуках, або що заплутався між кристалами твердих складових шлікера. Сухі шлікери знімають з поверхні ванни свинцю при температурі 600...620 °С. Вихід сухих шлікерів складає до 15 % від маси чорного свинцю. Вміст свинцю в них допускається не вище 65 %. Вміст міді коливається в широких межах залежно від складу чорного свинцю та максимально складає 12 %. Оскільки в сухі шлікери переходить значна кількість свинцю (від 6 % і більш), то необхідно повернути такий продукт назад у виробництво. Виконується це різними способами. Наприклад, спільною плавкою мідистих шлікерів з мідним свинцевим штейном у шахтних печах або плавкою сухих шлікерів у спеціальній відбивній печі. У першому випадку, отримують багаті штейни з 25...35 % міді. Витягування свинцю в метал при цьому не перевищує 80 %, витягування міді в штейн до 67 %. У другому випадку, сухі мідисті шлікери переплавляються спільно з флюсами у відбивній печі при температурі 1200...1400 °С. Проплав досягає 44,5 т шлікерів на квадратний метр площі поду печі. Штейн, що отримується при плавці, містить %: 40...50 – міді; 20...30 – свинцю. Витягання свинцю в чорновий метал нижче, ніж при плавці в шахтній печі, а шлаки виходять багатші на свинець та мідь.

Другий продукт – жирні шлікери. Щоб уникнути великих втрат зі шлікерами, знімання їх з поверхні свинцевої ванни проводять у дві стадії. Перша стадія – знімання сухих шлікерів, описане вище. Друга стадія – знімання шлікерів здійснюють при температурі 350...370 °С, а отримані шлікери називають жирними шлікерами. Вихід жирних шлікерів складає 56 % від маси свинцю і вони містять до 85...96 % свинцю. Жирні шлікери є оборотними продуктами і завантажуються в набірний казан для грубого знемідження свинцю. Сульфідні шлікери що утворюються при рафінуванні чорного свинцю елементарною сіркою містять, %: свинцю до 95, міді до 3, сурми до 3, сірки до 2 і є оборотним продуктом, що направляються в набір в котел. Вихід сульфідних шлікерів складає 23 % від маси чорного свинцю.

Переробка штейну. При виробництві чорного свинцю в процесі металургійного переділу утворюється штейн, який є сумішшю сульфідів свинцю (PbS), міді (Cu₂S), цинку (ZnS), заліза (FeS), іноді в них міститься Ag, Ni, Co і навіть металеве золото, а також порожня порода.

На підприємствах, що переробляють лом свинцевих акумуляторів, кількість штейну, що утворюється, незначна, тому спеціальні технології з його переробки не розробляються.

Наприклад, у процесі дослідження болгарськими металургами було встановлено, що при переробці 122,2 т лому акумуляторів утворилося всього 152 кг штейну, а з ним втрачалося всього 0,08 % Pb. На Верх-Нейвінському заводі “Вторкольормет”, Росія, при плавці лому акумуляторів у малій круглій шахтній печі зі знімачів чотирихтонного котла отримували штейн такого складу, %: Cu – 25...30; Pb – 30...40; Sb – 1; Sn – 0,5. Цей штейн відправлявся на переробку на Усть-Каміногірський свинцево-цинковий комбінат, (Казахстан).

Леніногірський свинцевий завод (Казахстан) при переробці акумуляторного лому в електротермічній печі методом содово-відновної плавки отримував штейно-шлак у кількості 16...21 % від маси сировини; у нього переходило 2,09 % свинцю і 11,65 % сурми. У цьому штейно-шлаку вміст натрію досягав 23 %. Завод використовував цей продукт як добавку в шихту шахтних печей рудної плавки. Введення штейно-шлаку в шихту рудної плавки позитивно позначалося на роботі цих печей, оскільки шлак ставав більш легкоплавким, рідкотекучим, а вміст в ньому свинцю не перевищував 1,5 %.

Подільський завод кольорових металів (Росія) при плавці лому акумуляторів у круглій шахтній електропечі отримував на 1 тонну сурм'янистого чорного свинцю 204 кг штейну такого складу, %: Pb – 15,2; Sb – 1,98; Cu – 1; Fe – 50,1. У складі шихти використовувалися окрім акумуляторного лому кокс, залізна стружка, вапняк, кварц, плавиковий шпат. Плавка велася без соди, а штейн відправлявся на свинцеві заводи.

Румунський завод “Неферал” плавить лом акумуляторів у електротермічній печі, а як флюси використовує вапняк, залізну стру-

жку, кокс і золу. При цьому на 1 тону чорного свинцю отримували 222 кг штейну такого складу, %: Pb – 9...20; Cu – 5...10; Sb – 1...3; решта – залізо, сірка та порожня порода. Штейн відправлявся на спеціалізовані підприємства з метою його подальшої переробки.

5.12 Виробництво сплавів на свинцевій основі

При плавці акумуляторного лому та інших видів свинцевовмісної сировини отримують чорновий свинець, спрудину, шлак і пил. Чорновий свинець може бути оброблений і отриманий у вигляді товарного сурм'янистого або рафінованого свинцю; жирна спрудина, оборотний шлак і пил також підлягають подальшій переробці.

Склад сплаву, що виплавляється, залежить від якості сировини та від домішок, що потрапляють у сировину перед металургійною переробкою. Якнайповніше використання всіх кольорових металів, що містяться в сплаві, досягається приготуванням сплавів, однойменних з відповідними видами сировини. Так, наприклад, свинцево-олов'яний лом використовується для приготування олов'янистих бабітів; лом, що містить сурму, спрямовується на виробництво сурм'янистого свинцю; лом, що містить натрій і кальцій на виробництво кальцієвих бабітів.

При змішаній сировині зі змінним складом спочатку виплавляють з нього підготовчі сплави і випробують їх, а потім підготовчі сплави шихтують відповідно до отриманих аналізів і переплавляють на товарну продукцію заданого складу. Приготування підготовчого сплаву з чистого відсортованого лому полягає в плавці лому у котлі без яких-небудь додаткових операцій, за винятком зняття пінки або оксидів з поверхні розплаву. Для досягнення більшої однорідності розливання підготовчого сплаву проводять при безперервному перемішуванні розплаву в котлі. При отриманні сурм'янистого свинцю з менш чистого лому необхідно з чорного сплаву видалити неметалічні включення й довести концентрацію домішок до межі, що не перевищує стандарти або технічні умови на відповідні сплави. При виплавці сурм'янистого свинцю зазвичай разом з різними домішками доводиться видалити надлишок міді.

Виробництво бабітів. Бабітами називаються антифрикційні сплави на олов'яній або свинцевій основі, які застосовуються для заливки підшипників або вкладишів підшипників ковзання. Основне призначення бабіту – берегти деталі, що труться, від швидкого їх зносу. Тому для заливки підшипників підбирається сплав так, щоб у першу чергу зношувався не вал, а підшипник, але й цей знос повинен бути мінімальним. Неправильний вибір сплаву для заливки підшипника може призвести до передчасного зносу устаткування, а іноді й до його аварії. При заливці підшипників бабіт повинен припаюватися до вкладиша. Для цієї мети на підготовлену поверхню вкладиша наноситься луда.

Так само, як і всі антифрикційні підшипникові сплави (антифрикційні чавуни, бронза та ін.), бабіти повинні мати м'яку, пластичну основу, що забезпечує хороше припрацювання підшипника до валу, що обертається, і наявність у цій основі рівномірно розподілених твердих кристалів, що надають бабіту достатню механічну міцність для прийняття на себе навантаження валу й сил тертя.

Бабіт повинен також мати такі властивості:

1. Температура початку плавлення не повинна бути дуже низькою, оскільки підшипник у роботі розігрівається до 200 °С, а іноді й вище. З іншого ж боку, бабіт не повинен бути дуже тугоплавким, оскільки при цьому заливка його в підшипник була б складною.

2. Повинен добре припаюватися до вкладиша підшипника.

3. Повинен бути корозійностійким і мати підвищений опір стиснення та зносу від тертя.

4. По можливості повинен містити мінімальну кількість дорогих і дефіцитних матеріалів.

Хімічний склад бабітів. ГОСТ 1320-74 передбачає чотири марки свинцевоолов'яних бабітів: Б16, БН, Бс6 і дві марки олов'яних бабітів Б88, Б83. У табл. 5.39 та 5.40 наведено хімічний склад перерахованих марок бабітів відповідно до ГОСТ 1320-74.

Таблиця 5.39 – Олов'яні та свинцеві бабіти, ГОСТ 1320-74

| Марка бабіту | Хімічний склад, % | | | | | | |
|--------------|--------------------|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | Основні компоненти | | | | | | |
| | Олово | Сурма | Мідь | Кадмій | Нікель | Миш'як | Свинець |
| Б83с | останнє | 9,0...11,0 | 5,0...6,0 | - | - | - | 1,0...1,5 |
| Б16 | 15,0...17,0 | 15,0...17,0 | 1,5...2,0 | - | - | - | останнє |
| БН | 9,0...11,0 | 13,0...15,0 | 1,5...2,0 | 0,1...0,7 | 0,1...0,5 | 0,5...0,9 | останнє |
| Бс6 | 5,5...6,5 | 5,5...6,5 | 0,1...0,3 | - | - | - | останнє |

Продовження табл. 5.39

| Марка бабіту | Хімічний склад, % | | | | | |
|--------------|-------------------|--------|-------|---------|--------|----------|
| | Домішки, не більш | | | | | |
| | Залізо | Миш'як | Цинк | Свинець | Вісмут | Алюміній |
| Б88 | 0,05 | 0,05 | 0,005 | 0,1 | 0,05 | 0,005 |
| Б83 | 0,10 | 0,05 | 0,004 | 0,35 | 0,05 | 0,005 |
| Бсб | 0,10 | 0,05 | 0,010 | Cd/0,05 | 0,07 | 0,005 |

Примітка: 1. На вимогу споживача в бабіті марки Б88 допускається заміна компонентів кадмію і нікелю на олово і збільшення домішок свинцю до 0,35 %.

2. На вимогу споживача в бабіті марки Б83 масова частка домішки свинцю може бути збільшена до 0,5 %.

3. На вимогу споживача в бабіті марки Б83с масова частка свинцю може бути збільшена до 3 %.

Основна кількість бабітів проводиться з вторинної сировини – лому і відходів свинцю і свинцевих сплавів з підшихтовкою первинних металів.

Таблиця 5.40 – Кальцієві бабіти, ГОСТ 1209-90

| Марка бабіту | Хімічний склад, % | | | | | | | | | | | | Призначення |
|--------------|--------------------|-------------|-------------|-------------|------------|------|-------------------|------|------|------|------|------|--|
| | Основні компоненти | | | | | | Домішки, не більш | | | | | | |
| | Ca | Na | Mg | Sn | Al | Pb | Bi | Sb | Cu | Al | Mg | Інші | |
| БКА | 0,9...0,15 | 0,7...0,90 | — | — | 0,05...0,2 | ост. | 0,10 | 0,25 | — | — | 0,20 | 0,30 | Для заливки підшипників вагонів з/д |
| Бк2 | 0,30...0,55 | 0,20...0,40 | 0,01...0,05 | 1,50...2,10 | — | ост. | 0,20 | 0,20 | 0,15 | 0,02 | — | 0,30 | Для заливки підшипників дизелів по ОСТУ 24.067.40 |
| Бк2ш | 0,65...0,90 | 0,70...0,90 | 0,03...0,09 | 1,50...2,10 | — | ост. | 0,20 | 0,20 | 0,15 | 0,02 | — | 0,30 | Для підшихтовки при заливки корінних підшипників дизелів |

Виробництво свинцево-олов'яних бабітів. Сировиною для виробництва свинцево-олов'яних бабітів служать:

1. Лом і відходи свинцю та свинцевих сплавів;
2. Підготовчі сплави;
3. Лігатури;
4. Первинні метали для шихтовки сплаву до заданого складу.

Лом свинцю та свинцевих сплавів використовується безпосередньо в шихті при виробництві бабітів тільки у тому випадку, ко-

ли визначений його хімічний склад або коли фізичний стан лому дозволяє відібрати від нього середню представницьку пробу для проведення хімічного аналізу. Для виробництва свинцево-олов'яних бабітів зазвичай використовують лом і відходи свинцевих сплавів, що містять у своєму складі не менше 0,2 % Sn і 0,3 % Sb. Лом чистого свинцю, що містить олово й сурму в менших кількостях, слід переважно використовувати для виробництва кальцієвих бабітів, як замітник первинного свинцю. Лом і відходи свинцю та свинцевих сплавів вельми різноманітні за своїм хімічним складом.

У одній і тій же партії лому завжди знаходяться окремі деталі з різним вмістом у них олова, сурми, нікелю, кальцію та інших металів. Переплавки бабітів, що надходять на заводи, не мають постійного складу. Так, наприклад, численними аналізами проб, відібраних від переплавок кальцієвого бабіту, було встановлено, що вони майже завжди забруднені сурмою. Причому в одних зливках вміст сурми не перевищує 0,05 %, а в інших досягає 1 %. Природно, що використовувати лом такого невизначеного хімічного складу безпосередньо в шихті для виплавки тієї або іншої марки бабіту, що має суворо обмежений стандартом вміст компонентів і домішок, не можна.

Тому велику частину свинцевого лому, що потрапляє на заводи, заздалегідь переплавляють на підготовчі сплави (ПС), від яких відбирають середню пробу та визначають їх хімічний склад. Застосування підготовчих сплавів зі заздалегідь відомим хімічним складом забезпечує виплавку бабітів у повній відповідності із заданим розрахунковим вмістом у них домішок і компонентів.

Сировиною для виплавки підготовчих сплавів служать різний свинцевий і бабітовий лом, свинцева та бабітова стружка, друкарські сплави, лом шрапнелі та відходи різних свинцево-сурм'янистих сплавів. Як було вказано вище, виплавка підготовчих сплавів для бабітів залежно від характеру лому і відходів проводиться в шахтних або відбивних печах або в плавильних чавунних котлах. Отримані підготовчі свинцеві сплави піддаються аналізу на вміст у них олова й сурми, а в окремих випадках і на інші компоненти, перед-

бачені тією або іншою маркою бабіту, на виробництво якої передбачається використовувати підготовчий сплав.

Деякі свинцево-олов'яні бабіти містять у своєму складі такі компоненти, як мідь, нікель, телур та ін., які за своїми властивостями (тугоплавкість, що швидка окислюваність тощо.) не можуть бути введені в шихту для виробництва бабітів безпосередньо в чистому вигляді. Тому з цих компонентів заздалегідь готують проміжні сплави, або лігатури. Зазвичай на заводах, що виготовляють бабіти, для цієї мети служать спеціальні лігатурні печі з площею поду 12 м². Приготування мідно-сурм'яної лігатури. Склад лігатури: 50 % Sb, 50 % Cu. Сировиною для виробництва лігатури мідь-сурма (МС) служать первинна сурма марки СуЗ і мідний лом.

Спочатку в нагріту піч завантажують мідний лом. Для зберігання металу від окислення поверхню міді покривають шаром деревинного вугілля.

Після розплавлення міді з поверхні металу знімають шлак і в піч поступово починають завантажувати заздалегідь підігріті чушки сурми. Після розплавлення сурми рідкий метал ретельно перемішують і з його поверхні повторно знімають шлак. Шлак направляють на відновну шахтну плавку.

Лігатуру розливають у чавунні виливниці. При цьому рідкий метал, що знаходиться в печі, щоб уникнути його ліквідації ретельно перемішують. Температура металу перед розливом повинна бути в межах 800...850 °С.

Чушки лігатури клеймлять черговим номером плавки. Першу й останню чушки після охолодження розламують і за характером їх зламу визначають однорідність виплавленої лігатури. Від цих же чушок беруть пробу для хімічного аналізу.

Отримані при розливі металу сплеси та знімання знову завантажують у піч при черговій плавці лігатури. Загальна витрата сировини на виробництво 1 т мідно-сурм'янистої лігатури 1062 кг, зокрема міді 524кг і сурми 538 кг. Витрата палива (у умовних одиницях) – 68 кг/т.

Свинцево-олов'яні бабіти. Свинцево-олов'яні бабіти марки Б16 і БН виплавляють з підготовчих сплавів, лігатур і чистих металів у тиглях електричних, печах опору або індукційних.

Хімічний склад шихти для отримання бабітів, %:

| Марка бабіту | Хімічний склад, % | | | | |
|--------------|-------------------|-------|------|--------|---------|
| | Олово | Сурма | Мідь | Нікель | Свинець |
| Б16 | 15,7 | 46,05 | 1,76 | – | ост. |
| БН | 9,55 | 14,1 | 1,77 | 0,5 | ост. |

У шихті бабіту БН повинне міститися, %: 0,72 – As; 0,6 – Cd. Норми витрати сировини для отримання тонни бабіту наведені в табл. 5.41. При виробництві свинцево-олов'яних бабітів всіх марок у шихту обов'язково вводять мідь для попередження ліквідації сплавів. Такий вплив міді пов'язаний з утворенням інтерметалідів Cu₂Sn, CuSn, Cu₂Sb, які кристалізуються при охолодженні сплавів і перешкоджають підйому легших кристалів.

Таблиця 5.41 – Питомі норми витрати сировини на 1т бабіту

| Компоненти шихти | Б16 | БН | Компоненти шихти | Б16 | БН |
|------------------|-------|-------|------------------|-----|------|
| Свинець | 760,5 | 811,0 | Нікель | - | 9,0 |
| Олово | 155,0 | 95,0 | Кадмій | - | 14,0 |
| Сурма | 160,0 | 140,0 | Миш'як | - | 8,0 |
| Мідь | 17,5 | 18,0 | | | |

При плавці бабітів у електропечі в тигель тритонки спочатку завантажують багатий на мідь підготовчий сплав, лігатуру, сурму, оборотні матеріали (брак, знімання й тому подібне), а потім 1520 кг деревинного вугілля. Після розплавлення шихти з поверхні ванни видаляють знімання та при температурі 680...730 °С здійснюють доведення сплавів до необхідного складу.

При виробництві сплаву Б16 за вмістом олова його доводять завантаженням багатого на олово підготовчого сплаву; при виплавці бабіту марки БН доведення проводять введенням миш'яку, потім олова й, нарешті, кадмію.

Після завершення доведення сплави перемішують, видаляють знімання, при постійній роботі механічної мішалки за допомогою насосу розливають бабіти у виливниці; маса зливка - не більш 22 кг. Хімічний склад свинцево-олов'яних бабітів наведений у табл. 5.42.

Таблиця 5.42 – Хімічний склад свинцево-олов'яних бабітів, % (ГОСТ1320-74)

| Марка бабіту | Основні компоненти*) | | | | | | Домішки, не більш | | | |
|--------------|----------------------|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------------|------|------|------|
| | Sn | Sb | Cu | Cd | Ni | As | Fe | Zn | Bi | Al |
| Б16 | 15,0...17,0 | 15,0...17,0 | 1,5...2,0 | – | – | 0,3**) | 0,1 | 0,15 | 0,1 | 0,01 |
| БН | 9,0...11,0 | 13,0...15,0 | 1,5...2,0 | 0,1...0,7 | 0,1...0,5 | 0,5...0,9 | 0,1 | 0,02 | 0,01 | 0,05 |

*) – решта Pb; **) – домішка.

Кальцієві бабіти. Основну кількість кальцієвих бабітів проводять двома способами – введенням у свинцевий розплав хлористого й металевого кальцію; відмінність у вигляді кальцієвмісного реагенту визначає конструктивне оформлення способів. Установка для виробництва кальцієвого бабіту за першим способом складається з двох плавильних печей (котлів) і реакційного котла, рис. 5.36.

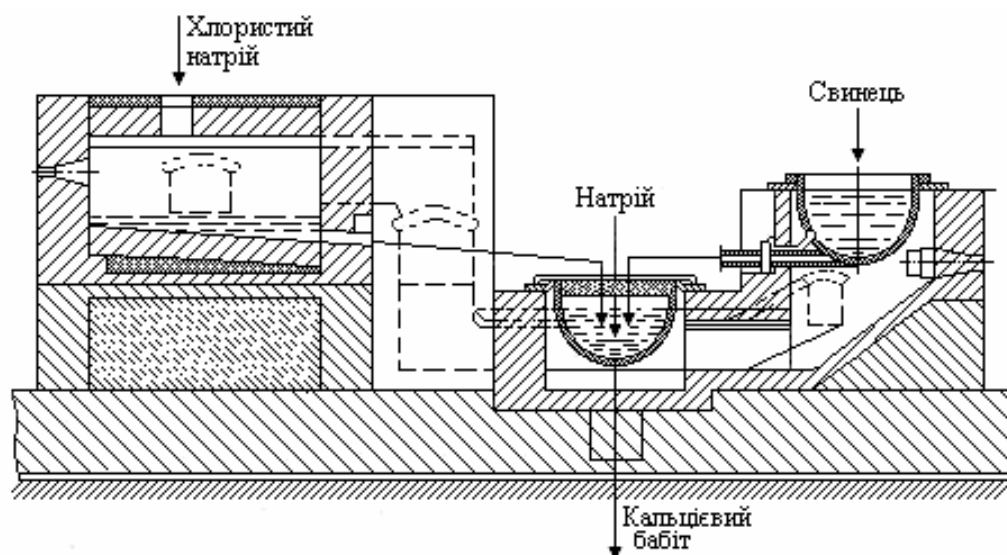
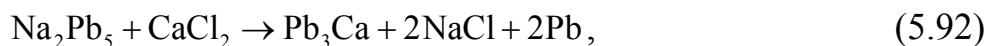


Рисунок 5.36 – Схема виробництва кальцієвого бабіту хлорним способом

У відбивну піч невеликого розміру (площа поду 12 м²), опалювану природним газом, завантажують технічний хлористий кальцій $\text{CaCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, який спочатку дегідратується, а потім при підйомі температури до 770 °С плавиться. Розплав у печі перегрівають до 820...850 °С.

У верхньому котлі, обладнаному ніхромовими нагрівачами й патрубком з пробковим краном для зливу розплаву, плавлять лом і відходи м'якого свинцю і первинний свинець. Рідкий свинець при температурі 350...370 °С зливають у реакційний котел, у який завантажують металевий натрій, а потім при інтенсивному перемішу-

ванні зливають хлористий кальцій через лютку відбивної печі. У реакційному котлі протікає реакція взаємодії:



в результаті якої утворюється потрійний сплав Pb-Na-Ca. Кристали Pb_3Ca несуть основне механічне навантаження в отримуваному підшипниковому сплаві – кальцієвому бабіті. З поверхні ванни реакційного котла видаляють знімання, що є сумішшю NaCl, що утворився, і надмірного CaCl_2 , а готовий бабіт з казана розливають у виливниці. У зніманнях міститься не більше 0,5 % свинцю. На 1т бабіту витрачають:

свинцевої сировини, т 1,016;
хлористого кальцію, кг 8085;
металевого натрію, кг 2223.

Установка для виробництва кальцієвого бабіту другим способом складається з двох котлів, оскільки металевий кальцій вводять безпосередньо в розплавлений свинець. У верхній плавильний котел так само, як і при першому способі, завантажують лом і відходи свинцю і первинний свинець; після розплавлення шихти та перегріву до 800 °С свинець зливають у нижній котел, а у верхньому плавлять другу порцію шихти. У ванну нижнього реакційного котла вводять металевий кальцій (13,514 кг на 1т сплаву), у результаті взаємодії якого зі свинцем утворюється інтерметалід Pb_3Ca . Для зниження температури отриманого сплаву Pb-Ca в нижній котел з верхнього зливають другу порцію свинцю, що має температуру 350...370 °С. Потім у ванну розплаву при інтенсивному перемішуванні завантажують металевий натрій (78 кг на 1 т сплаву) і після деякої витримки готовий бабіт розливають.

Перший спосіб порівняно з другим має певні переваги: менший вихід знімань і нижчий вміст у них свинцю. Менший чад кальцій і натрію. Проте другий спосіб простіший у конструктивному оформленні, оскільки при цьому використовується одностипне устаткування. Окрім розглянутих способів, існує ще й електролізний спосіб отримання кальцієвих бабітів, використовуваний рідко через дуже малу продуктивність і високі витрати електроенергії. У

сталевому котлі плавлять свинець і при нагріві ванни до 700...750 °С у неї завантажують безводну суміш CaCl_2 і NaCl в співвідношенні 3:1. У розплав солей встановлюють катод і проводять електроліз при катодній щільності струму $1,52 \text{ A/cm}^2$. Металевий кальцій і натрій осідають на катоді й розчиняються в свинці, що приводить до утворення сплаву Pb-Na-Ca .

5.13 Газоочистка при переробці вторинної свинцевомісної сировини

Основними переділами цехів з переробки вторинної свинцевомісної сировини є: відділення підготовки шихти, плавильні відділення, відділення рафінування, відділення пиловловлювання, склад сировини й готової продукції. Металургійний свинцевомісний пил може виділятися не тільки на стадії підготовки шихти та її плавлення, але й при випуску продуктів плавки, при пиловловлюванні й очищенні пиловловлюючих агрегатів і газоходів, а також на стадії рафінування при зніманні спрудини й лужних плавів і меншою мірою при розливанні готового сурм'янистого свинцю. Разом з цим у деяких відділеннях доводиться працювати з шихтою що містить карбонат натрію (соду), а в рафінувальних відділеннях – з натрієвим лугом (NaOH). Крім того, пил може виділятися при розвантаженні сировини з транспортних засобів і завантаженні його в технологічну тару. Всі місця виділення пилу підлягають оснащенню аспіраційними укриттями з очищенням аспіраційних газів у пиловловлюючих системах. Уловлений пил містить значну кількість кольорових металів, що являють собою певну цінність для промисловості. Зважаючи на незначний об'єм виробництва більшості підприємств вторинної кольорової металургії свинцю, пил, що утворюється на них, продається свинцевим заводам, оскільки організація додаткового переділу через малих об'ємів утворення пилу економічно не вигідна. Фірма "Хлорид Технікал ЛТД", Англія, на своїх під-

приємствах з переробки акумуляторного лому мають такий склад пилю, %:

| Елемент | Пил з шахтною печі | Пил з відбивної печі | Пил з роторної печі |
|---------|--------------------|----------------------|---------------------|
| Свинець | 71,23 | 64,04 | 47,94 |
| Олово | 0,54 | 0,22 | 1,00 |
| Сурма | 1,02 | 3,06 | 0,04 |
| Миш'як | 0,17 | 0,24 | 0,20 |
| Хлор | 3,86 | 2,07 | 13,47 |
| Сіра | 6,16 | 11,68 | 8,51 |
| Натрій | 0,54 | 1,04 | 18,96 |

Пічні гази, що утворюються при плавлі лому і відходів свинцю, містять значну кількість оксидів свинцю, сірчистих і сірчано-кислотних його сполук. Щоб уникнути зайвих втрат металу й забруднення навколишнього середовища пічні гази на виході з плавильних агрегатів прямують для очищення в пиловловлюючі апарати й лише після цього виводяться в атмосферу.

У цехах, що експлуатують шахтні печі й агломераційні машини на очищення надходять гази, у яких міститься:

- механічно захоплене свинцеве набивання, дрібний гар, пил;
- пил флюсів, палива;
- перегони свинцю;
- сірка у вигляді сірчистого й сірчаного ангідриду;
- перегони від пластмасових компонентів.

Очищення таких газів вимагає великих матеріальних витрат і зусиль обслуговуючого персоналу для підтримки агрегатів і апаратури в працездатному стані.

Встановлено, що найбільш ефективним способом очищення газів на свинцевих підприємствах є фільтрація газів через рукавні тканинні фільтри. Застосування на заводах рукавних фільтрів типу РФГ і УРФМ забезпечують кінцеву запиленість 45 мг/нм^3 за умови швидкості фільтрації через тканину $0,4 \dots 0,8 \text{ м/хв}$ і температури на вході у фільтр $120 \text{ }^\circ\text{C}$, але це вимагало великих витрат на їх споруду та експлуатацію. Проте наявність у газах навіть невеликої кількості смол і перегонів органіки робить неможливою фільтрацію цих газів через тканинні рукави, зважаючи на вихід їх з ладу. Для того, щоб фільтрувати гази, що містять навіть малу кількість органіки, необхідно органіку обпалити при температурі $700 \dots 800 \text{ }^\circ\text{C}$.

На заводі “Укрцинк” – основному переробнику в СРСР акумуляторного лому, було створено двоступінчате очищення технологічних газів шахтної печі, що переробляє 25...27 % (шихти) лому необроблених акумуляторів. Для цього була реконструйована одна з печей ($S=10,0 \text{ м}^2$) з установкою над шатром кесонованої камери доопалювання, футерованих вогнетривів газоходів з подальшою реакційною камерою і після неї двох охолоджувачів. Для того, щоб почалася сублімація органіки, необхідно мати температуру в камері доопалювання $> 500 \text{ }^\circ\text{C}$. За наявності в газах органіки більше 5 мг/нм^3 процес доопалювання газів йде автогенний.

При роботі шахтної печі на шихті що містить 25...27 % неподілених акумуляторів продуктивність шахтної печі знижувалася. При цьому висип у печі знижувався до трьох метрів, а температура газів у шатрі підвищувалася вище $500 \text{ }^\circ\text{C}$, потім за рахунок горіння органіки в газоході й реакційній камері вона піднімалася до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. І вже при цій температурі та при необхідному об'ємі реакційної камери відбувалося окислення органіки та її розпад до стійких і нешкідливих сполук. Час контакту органіки (перегонів) з киснем в реакційній камері рекомендований Запорізькою філією Ніюгазу – 15 секунд. Після охолодження газу в охолоджувачах вони змішувалися з вентиляційними газами й очищалися у фільтрах РФГ і УРФМ, а потім додатково очищалися до кінцевого запилення 45 мг/нм^3 у рукавних фільтрах. Така схема очищення газів дозволяє зняти питання з охорони довкілля.

У табл. 5.43 наведена характеристика пилогазової фази з електротермічної печі Леніногірського свинцевого заводу (ЛСЗ), Казахстан.

Таблиця 5.43 – Характеристика пилогазової фази електротермічної печі ЛСЗ

| Точка виміру | Температура, $^\circ\text{C}$ | | Розрідження, мм вод.ст. | | Кількість газу, $\text{нм}^3/\text{час}$ | | Запиленість газу, г/нм^3 | | Кількість пилу | |
|---------------------------|-------------------------------|----------|-------------------------|----------|--|----------|-----------------------------------|----------|----------------|--------|
| | межа | серед-не | межа | серед-не | межа | серед-не | межа | серед-не | кг/год | т/добу |
| Вхід у кулери | 150...350 | 320 | 5...30 | 15 | 9200...25700 | 21500 | 1,8...30,6 | 11,6 | 250 | 6,0 |
| Вихід з кулерів | 120...220 | 160 | 20...38 | 25 | 12800...29600 | 25400 | 1,2...18,3 | 7,5 | 192 | 4,6 |
| Вхід в рукавні фільтри | 60...90 | 75 | 24...50 | 40 | 30000...39000 | 38000 | 0,5...8,2 | 4,6 | 175 | 4,2 |
| Вихід з рукавних фільтрів | 36...77 | 57 | 95...210 | 160 | 36400...57600 | 47000 | 0,03...0,24 | 0,1 | 4,7 | 0,113 |

На плавку в електротермічну піч у складі шихти завантажуються оброблений акумуляторний лом. Процес плавки здійснюється в печі при температурі шлакової ванни 1100 °С, технологічні гази мають температуру на виході з печі 700 °С і запилення 20...35 г/нм³. З печі гази надходять до камери доопалювання, де відбувається згорання окислу вуглецю (СО) і доопалювання перегонів органіки за рахунок підсосу повітря. У камері доопалювання температура газів знижується за рахунок підсосу повітря до 320 °С і передачі тепла воді, що охолоджує кесони. Подальше охолодження газів до 90...100 °С здійснюється в кулерах, газоходах, за рахунок змішування їх з вентиляційними газами, а також за рахунок неорганізованих підсосів повітря в системі. Кінцева запиленість газів на виході з рукавних фільтрів коливається від 30 до 100 мг/нм³.

Для барабанних печей, що обертаються, очищення газів, як правило, здійснюють у тканинних рукавних фільтрах. Гази, що виходять з печей, що обертаються, містять різну кількість SO₂, SO₃, HCl і перегони органіки.

Температура займання будь-якої органіки нижча від температури газів, отже, органіка відразу ж запалюється в газоходах при передачі газів з печі в спеціальну камеру доопалювання, яка приймає до вихідного отвору печі. Зважаючи на це, додаткове доопалювання не потрібне. В ідеальному випадку газовий потік повинен швидко охолоджуватися до температури 500...400 °С, для того, щоб різко охолодити частинки пилу й запобігти їх спіканню. Після того, як газовий потік пройшов “точку спікання” його можна охолоджувати різними способами до температури 120 °С. Температуру газового потоку перед рукавним фільтром необхідно підтримувати вище 90 °С, для того, щоб знизити до мінімуму проблеми температури, що зумовлюються відхиленнями, нижчими за точку роси.

Нижче наведені типові рівні кислотного газу в потоці газів великих роторних печей, що відходять:

| Газ | Концентрація, мг/нм ³ |
|----------------|----------------------------------|
| Двооксид сірки | 85...1500 |
| Триоксид сірки | 5...50 |
| Хлорид водню | 20...150 |

Наявність HCl у потоці газу, що виходить, може спричинити серйозні проблеми в газоходах і в пристроях очищення газів. Зазвичай для рукавів фільтрів застосовують або тканинний, або валяний поліакрилонітрид, або поліефірне голкопробивне сукно. Як правило, термін служби рукавів складає 6...12 місяців. Заміна рукавів здійснюється унаслідок засмічення рукавів або їх хімічною деградацією.

Котли для рафінування чорного свинцю обладналися місцевими аспіраційними пристроями (зонтами), які забезпечують видалення пари свинцю та газів, що виходять, і пилу й не допускають їх розповсюдження у цех за межі казана.

Як правило, аспіраційні гази від рафінувальних котлів використовуються для охолодження гарячих технологічних газів і їх подальшого спільного очищення від свинцевовмісного пилу в рукавних фільтрах. У приміщеннях свинцевого виробництва видалення пилу зі стін, стелі й вікон повинне бути механізоване і проводитися не рідше одного разу на тиждень. Очищення від пилу металоконструкцій, устаткування, мостових кранів та інших механізмів у цехах повинно проводитися вакуумним способом (пилосмоком).

6 МЕТАЛУРГІЯ ВТОРИННОГО АЛЮМІНІЮ

6.1 Переробка лому та відходів на алюмінієвій основі

Алюміній (Al) – хімічний елемент третьої групи Періодичної системи Д.І. Менделєєва. Атомний номер 13, атомна маса 26,9815. Це сріблясто-білий метал, легкий, легкоплавкий, пластичний, легко витягується в дріт і фольгу. Електропровідність алюмінію досить висока й поступається тільки сріблу (Ag) та міді (Cu) (у 2,3 разу менше ніж у міді), відноситься до групи легких металів. У природі існує один стабільний ізотоп ^{29}Al .

Щільність алюмінію $2699,9 \text{ кг/м}^3$ при температурі $20 \text{ }^\circ\text{C}$, температура плавлення $660 \text{ }^\circ\text{C}$, кипіння – $2452 \text{ }^\circ\text{C}$. Алюміній має кубічну гранецентровану кристалічну решітку й не має алотропічних перетворень. Серед металів алюміній за поширеністю в природі займає перше місце, за практичним використанням – друге (після заліза). Кларк алюмінію дорівнює 8,05, що в перерахунку на Al_2O_3 складає близько 15 %. Алюміній міститься практично скрізь на земній кулі, оскільки його оксид (Al_2O_3) складає основу глинозему. Для порівняння вміст заліза в земній корі дорівнює 4,65 %, тобто в двічі менше. У металевому вигляді алюміній вперше був отриманий Х. К. Ерстедом у 1825 р.

Основною сировиною для виробництва алюмінію служить глинозем – порошкоподібний оксид алюмінію, що складається з двох різновидів (модифікацій) оксиду: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (альфа-глинозем) і $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (гамма-глинозем). Альфа-оксид алюмінію – найбільш стійка форма, зустрічається в природі у вигляді мінералу корунду. Він має міцну структуру, велику твердість і хімічну стійкість: температура плавлення корунду складає $20\dots 54 \text{ }^\circ\text{C}$. Гамма-глинозем отримують при зневодненні гідрооксиду алюмінію, він добре взаємодіє з розчинами лугів і кислот, має високу гігроскопічність. Навіть нагрітий до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ гамма-глинозем утримує близько 1 % води, і лише тривала витримка при $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ повністю його зневоднює і гамма-глинозем при цьому перетворюється на корунд.

Світова алюмінієва промисловість, що включає видобуток бокситів, виробництво глинозему, первинного та вторинного алюмінію

нію, характеризується високим рівнем концентрації та вертикальної інтеграції виробництва, табл. 6.1. Посилення процесу концентрації в світовій алюмінієвій промисловості відображає існуюче положення на світовому ринку. В основному це обумовлено істотним зростанням експорту алюмінію з Росії після розпаду СРСР. Сьогодні на Росію доводиться приблизно 20 % світового експорту металу. За період 2003-2005 рр. попит на алюміній був дуже активним. Значне збільшення попиту на алюміній зумовлене переважно його використанням, що постійно розширюється, в авіа- та автомобілебудуванні, у виготовленні пакувальних матеріалів у харчовій промисловості. Якщо в 1992 р. у Європі на один легковий автомобіль витрата алюмінію складала в середньому 72 кг, в Японії – 160 кг, то в 2006 р. цей показник зріс до 192 кг і 288 кг, відповідно. Середньорічні темпи зростання споживання оцінюються в 13 %, причому реальні показники можуть відрізнитися від прогнозних темпів приблизно на 200 тис. т.

Таблиця 6.1 – Найбільші світові виробники алюмінію (2006 р.)

| Виробництво | Китай | Росія | Канада | США | Бразилія | Норвегія | Італія | Німеччина | Японія |
|----------------------------|-------|-------|--------|------|----------|----------|--------|-----------|--------|
| Первинний алюміній, тис. т | 7806 | 3647 | 2894 | 2480 | 1500 | 1387 | 193 | 648 | 6,5 |
| Вторинний алюміній, тис. т | 1765 | 610 | 265 | 3019 | 294 | 37 | 654 | 677 | 1406 |

Попит на алюміній продовжить своє зростання разом із зростанням світової економіки. Проте дефіцит глинозему не дозволяє крупним алюмінієвим компаніям повною мірою використовувати наявні металургійні потужності або вводити нові, табл. 6.2.

Таблиця 6.2 – Попит на первинний алюміній, млн. т

| Континенти, країни | Роки | |
|--------------------|------|----------------|
| | 2005 | 2015 (прогноз) |
| Китай | 21,0 | 33,0 |
| Північна Америка | 23,0 | 18,0 |
| Західна Європа | 22,0 | 17,0 |
| Росія + СНД | 3,0 | 4,0 |
| Бразилія + Індія | 5,0 | 6,0 |
| Інші | 26,0 | 22,0 |
| Всього | 32,0 | 51,4 |

Як видно попит на первинний алюміній до 2015 р. формуватиметься Китаєм, і складатиме до 52 % від світового попиту. Алюміній і його сплави застосовують у електротехніці (як замітник міді), як конструкційний матеріал – у машинобудуванні, авіабудуванні, будівництві, виробництві товарів народного споживання, рис. 6.1. Різко зросло споживання алюмінію для обробки будівель, транспортних і спортивних споруд.

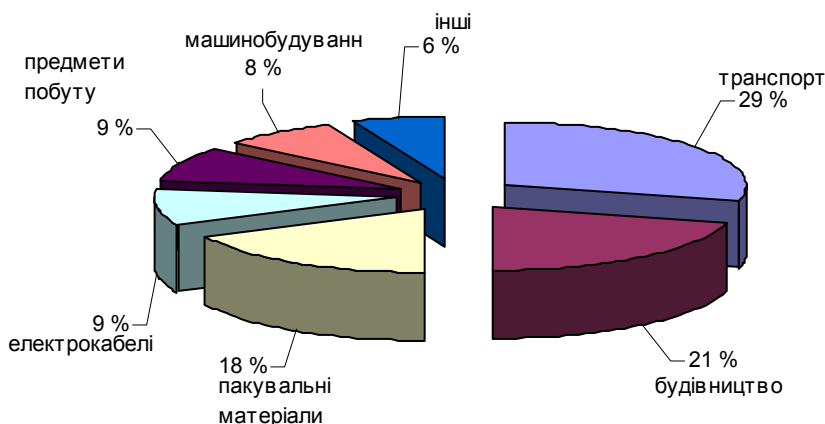


Рисунок 6.1 – Структура споживання алюмінію по галузях

Споживання алюмінію на душу населення в 2005 р. склало, кг/чол: Японія – 32,8; США – 31,3; Італія – 29,3; Німеччина – 26,2; Франція – 21,1; Китай – 6,8; Росія – 5,7; Турція – 5,3.

Алюмінієві сплави мають малу щільність ($2500...3000 \text{ кг/м}^3$) у поєднанні з дуже хорошими механічними властивостями й задовільною стійкістю до окислення. Особливо виділяються алюмінієві сплави з підвищеною пластичністю, що містять до 2,8 % Mg і до 2,5 % Mn – вони мають більшу, ніж чистий алюміній міцність, легко піддаються витяжці, близькі за корозійною стійкістю до чистого алюмінію.

Алюміній – одна з найпоширеніших легуючих добавок у сплавах на основі титану, магнію, міді, цинку. Широко застосовують алюміній і для отримання різних хімічних сполук. Так, алюмінієвий галун $[\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO})_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$ використовується як протрава при фарбуванні тканин і для дублення шкір, оксид алюмінію (Al_2O_3) – як абразивний матеріал, адсорбент і каталізатор, у виробництві вогнетривких матеріалів. У сплавах на основі алюмінію як добавки ви-

користовуються мідь, магній, цинк, кремній, марганець, літій, кадмій, цирконій, хром та інші елементи. Алюмінієві сплави діляться на: ті, що деформуються – йдуть на виготовлення листів, прутків, профілів, поковок шляхом плющення, пресування, кування; ливарні – призначені для литва; спечені, спінені тощо. Алюмінієві сплави, що деформуються, за об'ємом виробництва складають близько 80 %. Найбільшу популярність серед них здобули дюралюміні (система Al-Cu-Mg-Mn) – термозміцнювані сплави, широко вживані в транспортному і авіаракетному машинобудуванні.

Дюралюміні - від французького слова *dur* - твердий, важкий і *aluminium* – твердий алюміній.

Дюралюміні – сплави на основі алюмінію, містять: 1,4–13 % Cu; 0,4–2,8 % Mg; 0,2–1,0 % Mn; іноді 0,5–6,0 % Si; 5–7 % Zn; 0,8–1,8 % Fe; 0,02–0,35 % Ti і ін.

Дюралюміні – найміцніші й найменш корозійностійкі з алюмінієвих сплавів, схильні до міжкристалічної корозії. Для захисту листового дюралюмінію від корозії його поверхню плакують чистим алюмінієм. Їм не властива хороша зварюваність, але завдяки решті свої характеристик застосовуються скрізь, де необхідна міцність і легкість. Найбільше застосування вони знайшли в авіабудуванні для виготовлення деталей турбореактивних двигунів.

Серед ливарних сплавів найпоширеніші – силуміни (Al і до 23 % Si-Cu-Mn-Mg). Мають відносно високі механічні властивості у поєднанні з корозійною стійкістю у вологій і морській атмосферах; застосовуються для виготовлення деталей складної конфігурації в авто-, авіа- і суднобудівництві. Окрім силумінів, застосовуються ливарні алюмінієві сплави на основі систем Al-Cu; Al-Cu-Si; Al-Mg – магналії, що містять 4–13 % магнію.

Магналії – названі так через великий вміст в них магнію (Mg), сплави на основі алюмінію, що містять: 5–13 % Mg; 0,2–1,6 % Mn; іноді 3,5–4,5 % Zn; 1,75–2,25 % Ni; до 0,15 % Be; до 0,2 % Ti; до 0,2 % Zr і ін.

До термічно зміцнюваних сплавів належать також авіалі (Al-Mg-Si-Cu-Mn або Cr), високоміцні (Al-Cu-Mg-Zn), жароміцні (Al-Mg-Ni-Si) і кувальні (Al-Cu-Mg-Mn) сплави. Сплави алюмінію з марганцем (АМц) і з магнієм - магналії (Al – 1–7 % Mg) належать

до термічно незміцнюваних сплавів. Характеризуються середньою міцністю, хорошою пластичністю і зварюваністю, високою корозійною стійкістю; застосовуються в судно- та авіабудівництві, у виробництві зварних ємностей, холодильників і так далі. Магналії відрізняються високою міцністю і стійкістю до корозії в прісній і навіть морській воді. Магналії також добре стійкі до дії азотної кислоти HNO_3 , розбавленої сірчаної кислоти H_2SO_4 , ортофосфорної кислоти H_3PO_4 , а також у середовищах, що містять SO_2 . Застосовуються як конструкційний матеріал в авіа будівництві, судно будівництві, машинобудівництві (зварні баки, заклепки, бензопроводи, маслопроводи), для виготовлення арматури будівельних споруд, для виготовлення деталей холодильних установок, для виготовлення декоративних побутових предметів тощо. При вмісті Mg вище 6 % магналії схильні до міжкристалітної корозії, володіють нижчими ливарними властивостями, ніж силуміни.

Силуміни – сплави на основі алюмінію з великим вмістом кремнію (Si). До складу силумінів входять, %: 3...26 – Si, 1...4 – Cu, 0,2...1,3 – Mg, 0,2...0,9 – Mn, іноді 2...4 – Zn, 0,8...2,0 – Ni, 0,1...0,4 – Cr, 0,05...0,3 – Ti та ін. При своїх невисокої міцності силуміни володіють якнайкращими з усіх алюмінієвих сплавів ливарними властивостями. Вони найчастіше використовуються там, де необхідно виготовити тонкостінні або складні за формою деталі. За корозійною стійкістю займають проміжне положення між дюралюмінами та магналіями. Знайшли своє основне застосування в авіабудуванні, вагонобудуванні, автомобілебудуванні та будівництві сільськогосподарських машин для виготовлення картерів, деталей коліс, корпусів і деталей приладів.

Піноалюміній є відносно новим класом надлегких ($\gamma = 100\text{...}900 \text{ кг/м}^3$) металевих матеріалів, що складаються з великої (60...98 %) кількості в основному закритих елементів, заповнених газом. Піноалюміній має високу здатність гасити акустичні й електромагнітні хвилі, а також є ідеальними енергопоглиначами матеріалом.

Спечені алюмінієві сплави (САС) системи Al-Si-Ni виготовляють методами порошкової металургії, так само як і спечені алю-

мінієві порошки (САП), що містять 6...22 % дисперсних частинок Al_2O_3 . САС, в основному, використовують в приладобудуванні, як матеріали з низьким коефіцієнтом лінійного розширення, САП – як жаростійкі матеріали. У металургійних процесах алюміній використовується для легування та розкислювання сталі, а також як відновник при отриманні деяких металів методом алюмінотермії. САП - сплави, що складаються з Al і 20...22 % Al_2O_3 . Отримують спіканням окисленого алюмінієвого порошку. Після спікання частинки Al_2O_3 відіграють роль зв'язки. Міцність таких сполук при кімнатній температурі нижча, ніж у дюралюмінів і магнеліїв, але при температурі, що перевищує 200 °С, перевершує їх. При цьому САП володіють підвищеною стійкістю до окислення, тому вони незамінні там, де температура експлуатації деталей перевищує 400 °С .

Отримання алюмінію особливої чистоти. Для виробництва напівпровідникових виробів потрібний алюміній чистотою 99,9999...99,99999 % Al, яка є недосяжною при електролітичному рафінуванні. Глибоке очищення алюмінію здійснюють зонною перекристалізацією або дистиляцією через субфторид.

Однією з основних світових тенденцій у розвитку алюмінієвої індустрії є розширення об'ємів виробництва вторинного алюмінію. Спонукальні мотиви цього процесу зрозумілі – мінімізація екологічно шкідливих викидів, істотна економія енергії, скорочення й утилізація відходів, можливість збереження для майбутніх поколінь непоновлюваних природних ресурсів. Це складає один з ключових елементів концепції стійкого розвитку нашої цивілізації. За останні роки в світі стабільного збільшується виробництво алюмінію з вторинної сировини (лому, шлаків, обрізі, стружки й тому подібне) що вимагає значно менших порівняно з первинним алюмінієм енергетичних витрат.

Термін «первинний» і «вторинний», у принципі, стосуються не якості продукції, а джерела сировини. Все це є результатом технологічного прориву в процесах первинної підготовки алюмінієвих відходів, плавлення, обробки розплавом й розливання, дані за останні роки (2008 р.). Так, у 1997 р. світовий випуск алюмінію з вторинної сировини склав 7,4 млн. т; у 2000 р. – 10,3; 2003 р. – 9,6;

2004 р. – 10,2. Попит на вторинний алюміній залежить від цін на первинний алюміній.

6.2 Підготовка лому та відходів алюмінію до металургійного переділу

Одним з головних питань при повторному використанні лому відходів кольорових металів є первинна підготовка початкової сировини перед металургійним переділом. Первинна підготовка лому і відходів кольорових металів включає такі технологічні процеси:

- сортування сировини за фізичним станом, габаритами, найменуванням металів (сплавами), видалення чорних металів і неметалічних матеріалів, за засміченістю, а також за іншими ознаками;
- фрагментація та дроблення;
- класифікація та різні види сепарації.

Рациональна первинна підготовка вторинних кольорових металів дозволяє підвищити всі основні техніко-економічні показники подальшого металургійного переділу; підвищити витягування кольорових металів; понизити паливно-енергетичні витрати на переплавку, скоротити витрату первинних металів, зменшити час плавки, виключити процеси рафінування, табл. 6.3.

Немає нічого дорожчого, ніж дешева металургійна шихта!

Таблиця 6.3 – Основні показники виробництва кольорових металів з рудної та вторинної сировини

| Показники | Метали | | | |
|---|----------|----------|---------|---------|
| | алюміній | мідь | свинець | цинк |
| Середній вміст у сировині, % | 39,6/80 | 0,8/75 | 1,4/50 | 2,7/65 |
| Витягування в готову продукцію, % | 87/92,4 | 80/94 | 80/95 | 76/83 |
| Витрата умовного палива, кг/т готової продукції | 9000/270 | 1300/200 | 700/500 | 600/500 |
| Кількість газів, що виділяються, тис. м ³ /т готової продукції | 60/5 | 4/4 | 20/5 | 15/2 |

* чисельник – показник для рудної сировини; знаменник – показник для вторинної сировини.

Вихід відходів у різних галузях промисловості коливається й складає при обробці литва алюмінієвих сплавів: у приладобудуванні – 45 %, в машинобудуванні для харчової промисловості при об-

робці алюмінієвого прокату – 16 %, у дорожньому машинобудуванні – 38 %.

Термін служби кольорових металів у різних виробках коливається від 2 до 40 років. Термін служби алюмінію у виробках складає 18...20 років.

У невживаних видах відходів коефіцієнт повернення кольорових металів у відходах споживання складає близько 50 %, у відходах виробництва – близько 85 %, а загальний коефіцієнт повернення кольорових металів – 65...70 %. Отже, третина споживаних кольорових металів не повертається в народногосподарський оборот, а практично безповоротно втрачається. Великі втрати алюмінію з кабельними відходами споживання. Кабель практично не витягується в гірських виробленнях, з траншей і трас. Алюміній втрачається з відходами споживання чорних металів, у списаних машинах і механізмах, зокрема у відходах побутової техніки: холодильники, пральні, швейні машини й тому подібне. Розробка нових технологічних процесів і устаткування для збагачення лому та відходів кольорових металів є вельми актуальним народногосподарським завданням.

Метал, отриманий з руди або відходів, в решті-решт, не має хімічних і фізичних відмінностей. Проте енергетичні витрати при отриманні металу з руди значно більші (іноді на порядок), ніж при отриманні металу з відходів. При відкритій здобичі руд необхідні розкривні роботи, а при підземній розробці родовищ – будівництво копалень (шахт). А оскільки в більшості випадків руди кольорових металів характеризуються невисоким вмістом основного металу, то необхідне будівництво збагачувальних фабрик. Запаси природних руд непоправні, близько розташованих до поверхні землі родовищ стає все менше, тому видобуток і збагачення руд стає все дорожчою, що обумовлює підвищення цін на кольорові метали. Вагома частка дорожчання виробництва кольорових металів обумовлена й необхідністю будівництва також природоохоронних споруд, а також плати за землю, яка зайнята відходами виробництва.

У зв'язку з цим отримання кольорових металів з відходів виробництва та споживання вже достатньо давно стало другим способом цілком конкурентноздатним і ефективним. Спостерігається по-

стійне збільшення частки отримання кольорових металів з вторинної сировини. Так, у промислово розвинених країнах приріст виробництва кольорових металів за 90-і роки минулого сторіччя склав, %: алюмінію – 16 (з вторинної сировини – 13); міді – 6 (з вторинної сировини – 30); свинцю – 8 (з вторинної сировини – 15); цинку – 9 (з вторинної сировини – 8). З вказаного вище об'єму споживання алюмінію 50 млн. т/рік, при цьому 26...28 млн. т отримано з первинної сировини, а 22...24 млн. т – з вторинної.

Для України шлях отримання кольорових металів з лому та відходів їх виробництва став після 1991 р. надзвичайно актуальним. Це пояснюється тим, що в Україні відсутня промисловий видобуток руд алюмінію, міді, цинку, свинцю та ряду інших кольорових металів. Крім того розвіданих запасів бокситів для виробництва алюмінію немає. А переробка невеликих запасів нефелінових руд вимагає застосування нових технологій.

Видове сортування. Сортування слід починати з моменту вивантаження лому. Основну частину нероздроблених кускових відходів на основі алюмінію піддають ручному сортуванню на сортувальних конвеєрах і столах. Лом, розсортований при вивантаженні за видовими ознаками, складають окремо та піддають подальшій обробці залежно від його індивідуальних особливостей.

Відмінними ознаками при цьому виді сортування є: колір, щільність, твердість, характер зламу, магнітні властивості, форма виробів тощо. Оскільки поверхня металу часто має захисні покриття (фарба, анодування, лакування та ін.), то колір металу слід визначати за зрізом або зломом металу. У табл. 6.4. наведені відмінні ознаки металів і їх сплавів.

Таблиця 6.4 – Відмінні ознаки алюмінію та його сплавів

| Найменування лому | Колір поверхні | Характерні відмітні ознаки |
|--------------------------------------|------------------------|--|
| Алюміній і алюмінієві сплави | | |
| Алюміній чистий | Сріблясто-білий | М'який, легко дряпається, стружка в'юноподібна |
| Сплави алюмінієво-мідні (дюралюміні) | Світло-сірий | Пружний, стружка в'юноподібна, голкова |
| Сплави алюмінієво-кремнієві | Сірий | М'який, від удару молотком прогинається, стружка сипка |
| Сплави алюміній-цинк | Темно-сірий з блакиттю | Важкий, крихкий, стружка сипка |

Лом ливарних сплавів сортують за ливарними ознаками: ливарні приливи, ребра жорсткості, сліди ліній роз'ємну форм, складність конфігурації виробів. Маркування. Марку сплаву визначають за маркуванням, виконаним у вигляді відлитої цифри або нанесеною фарбою на деталях і заготовках згідно з ГОСТ 2171-90.

Краплинний метод. Спосіб заснований на реакції між елементами сплаву та реактивами, що наносяться у вигляді крапель. При цьому утворюється пляма або осад з певним забарвленням, вказуючий на наявність у сплаві того або іншого компонента. Для відділення алюмінієвих сплавів від магнієвих і цинкових сплавів використовують реактив: $\text{CdSO}_4 + \text{NaCl} + \text{HCl}$. На алюмінієвих сплавах, після нанесення краплі вказаного розчину, фарбування поверхні не відбувається, а на магнієвих і цинкових сплавах – з'являється чорне забарвлення. Основними недоліками ручного сортування лому та відходів кольорових металів є значна трудомісткість, низька продуктивність процесу, неможливість сортування за візуальними ознаками близькими за складом груп сплавів. Найбільшу складність представляють якісне сортування дрібнокускового лому і відходів величиною менше 100 мм, кількість якого в сировині досягає 50...55 %. Основна запорука якісного, надійного сортування відходів – висока кваліфікація та досвід сортувальника, а також максимальне застосування різних приладів і спеціальних інструментів і пристосувань.

6.3 Теоретичні основи плавки алюмінієвого лому та відходів

Основна мета плавки — отримання сплавів, які відповідають за хімічним складом, фізико-хімічними та механічними властивостями вимогам стандартів. Сучасна технологія плавки забезпечує мінімальні втрати тепла і металу при оптимальних енергетичних і трудових витратах. Плавка ведеться в печах при атмосферному тиску. Нагріваючи, розплавлення, перегрів супроводжуються супутніми металургійними процесами: окисленням алюмінію і легуючих елементів, газонасиченням розплавів, розчиненням, випаровуванням компонентів, взаємодією рідкого металу з флюсами та футеро-

вкою печі. Деякі перераховані процеси необхідні і корисні, інші – небажані, негативно впливають на якість отримуваних сплавів.

Взаємне розташування атомів у кристалічній решітці твердого металу абсолютно однаково у всіх трьох вимірюваннях. Таку постійність розташування атомів у кристалічних речовинах називають дальнім порядком. При розплавленні значно зростає амплітуда коливань кожного атома кристалічної решітки, атоми набувають можливості поступальної ходи. У результаті відбувається порушення дальнього порядку. Розташування атомів у розплавленому металі, недуже перегрітому від температури плавлення, характерне для кристалічного стану, зберігається тільки в мікрооб'ємах розплаву. Ці ділянки називають «кластерами». Розташування атомів у цих об'ємах називають ближнім порядком. При подальшому підвищенні температури залишки кристалоподібної будови повністю руйнуються. Зникає ближній порядок і розплав переходить у безструктурний стан.

Деякі властивості металевих розплавів. У виробничих умовах у більшості випадків працюють не з чистим алюмінієм, а з алюмінієвими сплавами, що кристалізуються в певному інтервалі температур. При плавці вторинної сировини, що складається з різних марок алюмінієвих сплавів, протікають процеси, які визначаються теплофізичними та фізико-хімічними властивостями алюмінію. Це теплота плавлення, температура плавлення й питома теплоємність, що визначають кількість тепла, необхідну для розплавлення даного металу. Алюміній має порівняно високу теплоту плавлення, нарівні 385,2 Дж/г, і вищу, ніж у багатьох інших металів, теплоємність, яка при температурі плавлення складає 1,143 Дж/(г·К). Значення питомої теплоємності для більшості металів у рідкому стані розраховуються за формулою: $C=7,15/A$, Дж/(кг·град). Питома теплоємність деяких металів наведена в табл. 6.5. Легуючі компоненти трохи змінюють згадані вище характеристики в порівнянні з чистим алюмінієм, тому їх присутність у сплаві не враховують при виборі конструкції та потужності плавильної печі, для визначення її продуктивності, режиму нагріву, допустимого перегріву сплаву. Ці ха-

рактики дуже відрізняються від аналогічних для інших чистих металів.

Таблиця 6.5 – Теплоємність металів

| Метал | T, °C | C _p , Дж/(кг·град) | Метал | T, °C | C _p , Дж/(кг·град) |
|-------|---------|----------------------------------|-------|---------|----------------------------------|
| Al | 0...100 | 0,87 | Mn | 0...100 | 0,51 |
| Fe | 0...100 | 0,457 | Cu | 0...100 | 0,378 |
| Si | 0...100 | 0,760 | Ni | 0...100 | 0,445 |
| Mg | 0...100 | 1,03 | Zn | 0...100 | 0,385 |

Висока теплоємність алюмінію та алюмінієвих сплавів забезпечує певні технологічні переваги. Наприклад, технологам не доводиться особливо піклуватися про швидкість розливання по виливницях з 6 або 10 т ковша. Метал у ковші зберігається в рідкому стані 1...2 години. Але для деяких інших технологічних процесів, де потрібно забезпечити підвищену швидкість охолодження, ця властивість алюмінієвих сплавів створює певні виробничі труднощі. Залежність температури рідкого алюмінію від тривалості вистоювання в ковшах ємністю 3 т і температури навколишнього повітря наведена в табл. 6.6. При безперервному режимі розливання металу з печі середня тривалість вистоювання визначається ємністю печі, а продуктивність ливарної машини визначається за формулою:

$$t=Q/P,$$

де t – середній час вистоювання, хв;

Q – ємність печі, т;

P – продуктивність ливарної машини, т/хв.

Таблиця 6.6 – Тривалість охолодження рідкого алюмінію

| t _{поч.Ме} , °C | Тривалість охолодження, хв, при температурі навколишнього повітря, °C | | | | |
|--------------------------|--|--------|---------|---------|---------|
| | -10...10 | 0...10 | 10...20 | 20...30 | 30...40 |
| 900 | 70 | 74 | 84 | 97 | 100 |
| 880 | 61 | 64 | 68 | 75 | 80 |
| 860 | 52 | 54 | 59 | 63 | 68 |
| 840 | 43 | 46 | 48 | 52 | 57 |
| 820 | 34 | 36 | 38 | 52 | 46 |

Проте при проведенні різних технологічних операцій: розливання металу у виливниці, переливу його з однієї ємності в іншу, відстоювання для забезпечення спливання домішок необхідно, щоб розплави мали певне значення тепловмісту. Для цього їх перегрівають вище за температуру плавлення на 10...20 %. При плавці у відбивних печах необхідно враховувати нерівномірність розподілу температур у об'ємі розплаву. Не зважаючи на велику теплопровідність алюмінію в твердому та рідкому станах, у ваннах відбивних печей на поверхні розплаву спостерігається перепад температур у середньому 30 °С, а по глибині на 70...80 °С. Така нерівномірність нагріву, особливо після тривалого вистоювання, зумовлює необхідність перемішування розплаву.

Випаровування компонентів сплавів при плавці. Метали випаровуються при всіх температурах вище за абсолютний нуль. Випаровування протікає до настання рівноваги між парою і рідиною, тобто до отримання насиченої пари. Втрата компонентів алюмінієвих сплавів у результаті випаровування залежать від різних чинників: тиск пари чистого компонента, його активністю в розплаві, загальним тиском над розплавом. Впливають також деякі кінетичні чинники: дифузійна рухливість компонента, наявність оксидної плівки або шару флюсу на поверхні розплаву та ін. Чим вищий тиск пари металу, тим більше втрачається його при плавленні. Тиск пари металу залежно від температури доволі точно визначається рівнянням:

$$\lg P = -A/T + B + C \lg T + DT. \quad (6.1)$$

Значення постійних А, В, С і D для деяких металів наведені в табл. 6.7.

Таблиця 6.7 – Значення коефіцієнтів у рівнянні тиску пари

| Метал | A | B | C | D | Інтервал температур, °С |
|-------|-------|--------|----------------------|---|-------------------------|
| Zn | 66070 | 12,00 | 1,126 | – | 419...727 |
| Ni | 22107 | 7,869 | 131·10 ⁻⁶ | – | 1027...1427 |
| Sn | 17370 | 9,28 | – | – | 1027...2527 |
| Al | 16450 | 12,36 | 1,023 | – | 927...1527 |
| Be | 11700 | 6/60 | – | – | 1427...2927 |
| Pb | 10280 | 11,43 | 1,05 | – | 527...1827 |
| Bi | 10050 | 12,70 | 1,325 | – | 727...1627 |
| Mn | 7610 | 11,60 | 1,020 | – | 651...1127 |
| Cd | 5815 | 12,287 | 1,257 | – | 321...777 |
| Cu | 1770 | 13,51 | 1,275 | – | 1083...2127 |

Температури кипіння не пов'язані з температурами плавлення металів. Наприклад, у галію: $t_{\text{пл}} = 29,8 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 2070 \text{ }^\circ\text{C}$; у олова $t_{\text{пл}} = 232 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 2600 \text{ }^\circ\text{C}$.

Температури кипіння різних металів дуже відрізняються (табл. 6.8). Ця характеристика має велике практичне значення при розробці режимів плавки, приготування сплавів, рафінування від металевих домішок.

Таблиця 6.8 – Температура плавлення та кипіння металів

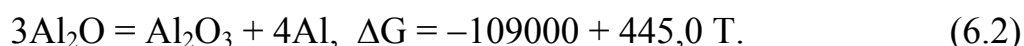
| Метал | $t_{\text{пл}}, \text{ }^\circ\text{C}$ | $t_{\text{кип}}, \text{ }^\circ\text{C}$ | Метал | $t_{\text{пл}}, \text{ }^\circ\text{C}$ | $t_{\text{кип}}, \text{ }^\circ\text{C}$ |
|-------|---|--|-------|---|--|
| Co | 1492 | 2900 | Al | 660 | 2400 |
| Si | 1410 | 2480 | Mg | 651 | 1100 |
| Be | 1280 | 2450 | Zn | 420 | 970 |
| Mn | 1250 | 2100 | Cd | 321 | 767 |
| Cu | 1083 | 2480 | Li | 180 | 1330 |
| Au | 1063 | 2660 | Na | 97,8 | 883 |
| Ca | 850 | 2900 | K | 63 | 767 |

При плавці сплавів з високим вмістом магнію або цинку для зменшення втрат при випаровуванні цих компонентів не допускається перегрів розплаву, інтенсивне його перемішування, тривале перебування металу в печі. Якщо магній, цинк та інші легколетючі компоненти за стандартом містяться в домішках, то при перегрівові, перемішування та інші технологічні операції цілком допустимі й бажані.

Окислення алюмінієвих сплавів. Алюміній – хімічно активний елемент, що інтенсивно взаємодіє з киснем: $\text{CO}_{2,\text{газ}} + 4\text{Al}_{\text{жид}} = 2\text{Al}_2\text{O}_{3\text{ТВ}}$, $\Delta G_{1073\text{K}} = -904,6 \text{ кДж}$, і утворює міцний оксид, що не розчиняється і не розкладається навіть при достатньо високих температурах. При 1000 К реакція взаємодії Al та O_2 з утворенням $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (кубічна решітка) йде при дуже малому парціальному тиску кисню $P_{\text{O}_2} = 4,06 \cdot 10^{-40} \text{ Па}$. З підвищенням температури розплаву до 1273 К модифікація $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ переходить в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ з ромбоєдричною решіткою. Оксидна плівка на алюмінії має малу товщину, але високі захисні властивості. Нижче наведені значення товщини плівки, залежної від температури окислення після годинної витримки:

| | | | | | |
|--------|-------|------|-----|-----|-----|
| T, °C | 20 | 300 | 500 | 700 | 800 |
| h, мкм | 0,002 | 0,02 | 0,2 | 0,9 | 2,0 |

Але результатами термодинамічних розрахунків і рентгеноструктурного аналізу встановлено, що окислення алюмінію до вищого оксиду протікає послідовно, через утворення нижчих оксидів: $Al \rightarrow Al_2O \rightarrow AlO \rightarrow Al_2O_3$. При низьких температурах субоксид Al_2O переходить у оксид алюмінію і далі в алюміній за реакцією:



При $T > 2240$ К в системі Al- Al_2O_3 утворюється Al_2O за реакцією:



Температура плавлення Al_2O_3 дорівнює 2303 К. Al_2O і Al_2O не плавляться і переходять у пароподібний стан при $T > 1773$ К.

Температурна залежність коефіцієнта дифузії (D_O) кисню в Al_2O_3 описується рівнянням:

$$D_O = 2,5 \cdot 10^{-6} \exp 136000/RT. \quad (6.4)$$

Величина коефіцієнта дифузії D_{Al} алюмінію в Al_2O_3 на порядок вища, ніж кисню:

$$D_{Al} = 1,3 \cdot 10^{-5} \exp 129000/RT. \quad (6.5)$$

Значення величин D_O і D_{Al} свідчать про переважне переміщення іонів Al в глибину плівки порівняно з іонами кисню. Тому зона зростання плівки розташована поблизу поверхні, що контактує з атмосферою. До 800 °C на плівці виявляється текстурований алюміній, тобто виявляється структурний зв'язок кристалів алюмінію з плівкою Al_2O_3 . Цим пояснюється хороша змочуваність «свіжої» оксидної плівки та міцний зв'язок її з розплавом. При завантаженні шихти в результаті перемішування метал інтенсивно рухається під впливом конвекції або електродинамічних сил. Плівка в цей час руйнується на крупні та тонкодисперговані частинки й розподіляється відносно рівномірно в об'ємі розплаву. Найбільшу шкоду завдають крупні шматки плівок. У місцях їх розташування ослаблюється перетин відливів, знижуються пластичні й міцнісні властиво-

сті та опір стомлення. З'являються вогнища посиленої корозії, виникають тріщини через концентрації напруги. Включення мають підвищену твердість, і це призводить до швидкого зносу ріжучого інструменту. Плівки знижують рідкотекучість і погіршують формозаповнення. Тонкодисперсні включення також негативно впливають на рідкотекучість сплавів, пластичність. Менш шкідливий вплив вони завдають на міцнісним властивостям. Високою активністю тонкодисперсних включень пояснюється виникнення навколо них скупчень атомів окремих компонентів сплаву, які при охолодженні кристалізуються в самостійні фази. Зокрема, цим механізмом пояснена поява в структурах доевтектичного силуміну кристалів первинного кремнію. Синтетичний оксид алюмінію γ - і α -модифікацій не змочується алюмінієм. Встановлено, що структурний перехід поверхневої оксидної плівки з γ - у α -модифікацію погіршує її захисні властивості. Відомо також, що легуючі елементи та домішки впливають на склад плівки й кінетику окислення сплаву. Захисні властивості оксидних плівок оцінюються за правилом Піллінга-Бедворса:

$$w = V_{\text{MeOкс}} / (m \cdot v_{\text{Me}}), \quad (6.6)$$

де $V_{\text{MeOкс}}$ - об'єм моля оксиду;
 v_{Me} - атомний об'єм металу;
 m - маса металу.

Здатність окислюватися алюмінію і його сплавів збільшують елементи із співвідношенням Поллінга-Бедворса $v_{\text{окс}}/v_{\text{ме}} < 1$. Особливо це помітно виявляється, якщо елемент є поверхнево-активним, має високий тиск пари й велику спорідненість до кисню. На склад оксидної плівки дуже впливають метали з вільною енергією утворення оксидів, більшої відповідній енергії оксиду алюмінію, віднесеній до моля кисню (табл. 6.9). До таких металів належать літій, натрій, калій, магній, лужноземельні елементи, які мають співвідношення Піллінга-Бедворса < 1 і є поверхнево-активними, маючи високий тиск пари:

| Метал | Na | Li | Mg | Ca |
|-------------------|------|------|------|------|
| Р при 700 °С, кПа | 20,0 | 0,11 | 1,33 | 0,03 |

Таблиця 6.9 – Ентальпія, ентропія, енергія Гіббса, співвідношення Поллінга-Бедворса оксидів деяких металів

| Оксид | ΔH_{298} , кДж/моль | ΔS_{298} , кДж/моль | ΔG_{300} , кДж/моль | ΔH_{1000} , кДж/моль | w, $v_{\text{окс}}/v_{\text{Me}}$ |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|
| Li ₂ O | -596,6 | 37,98 | -560,2 | -467,7 | 0,57 |
| Na ₂ O | -427,6 | 71,2 | -381,4 | -283 | 0,59 |
| K ₂ O | -361,7 | - | -320,7 | -229,4 | 0,48 |
| MgO | -601,6 | 27,4 | -571,1 | -498,6 | 0,79 |
| ZnO | -349,3 | 43,5 | -318,2 | -251,0 | 1,59 |
| Al ₂ O ₃ | 1674 | 51,1 | 1580,5 | -1360 | -453 ^{*)} |

^{*)} З розрахунку на моль кисню

Домішки літію, навіть якщо вони присутні в малих кількостях, наприклад 0,002 %, різко (майже в 2 рази) підвищують алюміній, що окисляється, оскільки Li має велику спорідненість з киснем, порівняно з Al. Упроваджуючись у оксидну плівку, спочатку плавлення що складається з γ -Al₂O₃, літій, відновлює оксид алюмінію, замішуючи його на Li₂O, який при показникові Поллінга-Бедворса менше 1 гірше захищає алюміній від окислення. Для цього процесу достатня кількість літію в поверхневому шарі забезпечується високою швидкістю дифузії Li у рідкому алюмінії. Оксидна плівка, що утворюється на поверхні рідких алюмінієвих сплавів, майже завжди містить оксид магнію, оскільки магній має велику спорідненість з киснем, порівняно алюмінієм. Збагачення плівки оксидом магнію залежить від концентрації магнію в сплаві. Встановлено, що при вмісті в сплаві 0,01...0,02 % Mg структура оксидної плівки являє собою твердий розчин MgO в γ -Al₂O₃; при збільшенні вмісту Mg від 0,02 до 1,0 % плівка перетворюється на суміш MgO+Al₂O₃. При вмісті й сплаві Mg>1 % плівка повністю складається з MgO. Присутність магнію у складі алюмінієвих сплавів підсилює окислюваність. Це добре узгоджується з невисоким значенням для магнію відношення $v_{\text{MgO}}/v_{\text{Mg}}=0,79$. Для запобігання окисленню Al-Mg сплавів або істотному її зменшенню в склад вводять до 0,001 % Be, який, має більшу спорідненість з киснем, ніж Al і Mg, утворює на поверхні Al-Mg сплавів оксидну плівку з $v_{\text{BeO}}/v_{\text{Be}} = 1,68$. Цинк, так само як і магній, майже завжди входить до складу алюмінієвих сплавів, із збільшенням вмісту його дія негативна на окислення

сплавів. Оксид цинку при невеликій вільній енергії утворення не створює самостійної фази в оксидній плівці на поверхні рідкого алюмінієвого сплаву. Плівка розпушуватиметься струменями пари цинку, знижуючи її захисні властивості. Аналогічно впливає на плівку алюмінієвого розплаву натрій, що утворюється при взаємодії алюмінію з флюсом за реакціями:



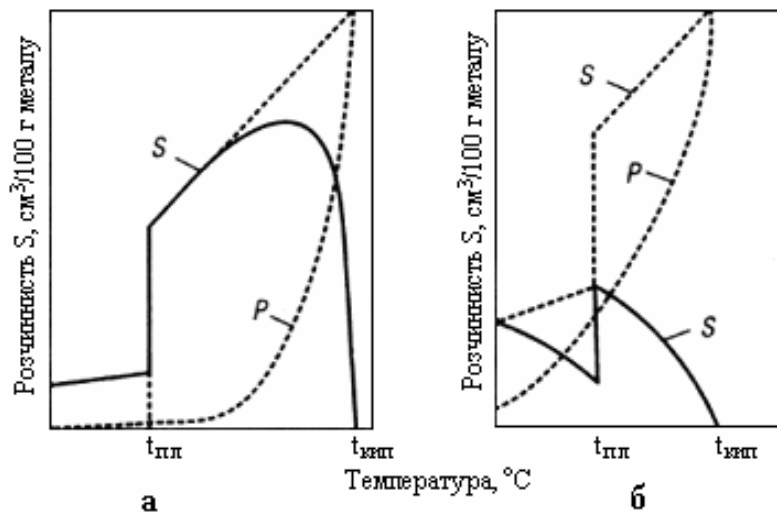
При робочих температурах ($\sim 700^\circ\text{C}$) пари натрію розпушують оксидну плівку. Оксид натрію з невеликою вільною енергією утворення створить на поверхні затверділого металу тонкий шар з тьмяно-сірим відтінком. Оксидна плівка на чушках сплавів, збагачена оксидами поверхнево-активних елементів (літію, кальцію та ін.) набуває голубуватого відтінку. На Al-Mg сплавах, що містять берилій, може з'явитися золотистий відтінок. Такі компоненти, як свинець, олово, мідь, марганець, кремній, мало впливають на окислення алюмінієвих сплавів.

Взаємодія алюмінієвих сплавів з газами та футерівкою печей.

Алюмінієві сплави виплавляють у відкритих печах. При цьому основні компоненти й домішки, що входять до складу сплавів, взаємодіють з газами навколишньої атмосфери. Це пари води, водень, кисень, азот, оксид і двооксид вуглецю, а також фтор, хлор (продукти взаємодії металу з флюсом). Найбільшу розчинність в алюмінію має водень, атоми якого більше рухомі в металі в порівняно з іншими газами. Водень не утворює з рідким алюмінієм хімічних сполук і розчиняється з поглинанням тепла. Розчинність водню в алюмінії вивчалася багатьма дослідниками, результати яких близькі. Із збільшенням тиску і температури розчинність водню збільшується (рис. 6.2)

При утворенні хімічних сполук, що супроводжується виділенням тепла, розчинність газу знижується (погіршується) з підвищенням температури (наприклад, при утворенні гідридів деяких металів). Легуючі компоненти та домішки в металах і сплавах впливають на розчинність газів. Причина цих явищ обумовлена, мабуть,

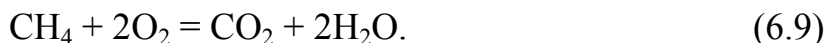
утворенням нових фаз, а також виникненням на поверхні металів плівок з хімічних сполук газів з легуючими металами.



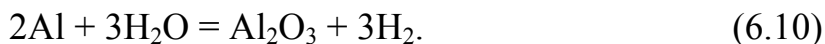
а – метал з високою температурою кипіння; б – метал з низькою температурою кипіння; S – вміст газу в 100 г металу, см³

Рисунок 6.2 – Загальний вигляд кривих розчинності газів в металах залежно від температури та тиску пари металу (P)

Вміст молекулярного водню в навколишньому метал середовищі при плавлі такий невеликий (~0,01 % об'ємн.), що наводнення алюмінієвих сплавів практично не відбувається. Основне джерело газонасичення – волога, як атмосферна, так та, що утворюється при згоранні палива, наприклад:



Концентрація пари вологи в печі на багато вища за концентрацію водню. Газонасичення відбувається за реакцією:



Розчиняється в алюмінії атомарний водень у момент його виникнення. Встановлено, що при пропусканні над розплавленим алюмінієм «вологого» водню при 700 °C ($P_{\text{H}_2\text{O}}=3242$ Па) досягається газонасичення металу до концентрації 3,89 см³/100г, а при пропусканні «сухого» водню 0,9 см³/100г. Розчинність водню в алюмінії, як зазначено вище, збільшується з підвищенням температури. Нижче показана розчинність водню в твердому й рідкому алюмінії при різних температурах і при $P_{\text{H}_2\text{O}}=1,01 \cdot 10^5$ Па.

| | | | | | | |
|------------------------------------|-------|-------|--------|-------|-------|------|
| У твердому металі: | | | | | | |
| Температура, °С | 300 | 400 | 500 | 600 | 650 | |
| Вміст водню, см ³ /100г | 0,001 | 0,005 | 0,0125 | 0,026 | 0,036 | |
| Температура, °С | 670 | 700 | 725 | 750 | 800 | 850 |
| Вміст водню, см ³ /100г | 0,69 | 0,92 | 1,07 | 1,23 | 1,67 | 2,15 |

Залежність розчинності водню від тиску описується рівнянням:

$$S = K_P \cdot P_{H_2} \quad (6.11)$$

де P_{H_2} – тиск водню;

K – постійна, залежна від температури й складу сплаву;

S – вміст газу в металі.

Зміна енергії Гіббса реакції (6.9) може бути розраховане за рівнянням:

$$\Delta G = 8,67 \cdot 10^5 + 2,67 \cdot 10^2 T,$$

при $t=500$ °С $\Delta G=6,57 \cdot 10^5$ Дж/моль. (6.12)

На підставі закону мас, що діють

$$\lg K_P = - \Delta G / (RT) = 102,5, \quad (6.13)$$

де K_P - константа рівноваги реакції;

R - універсальна газова постійна;

$$\lg K_P = 44,6; \quad K_P = P_{H_2} / P_{H_2O} = 3,97 \cdot 10^{44} \quad \text{або} \quad P_{H_2} / P_{H_2O} = 7,3 \cdot 10^{14}.$$

Отже, навіть при незначному парціальному тиску водяної пари слід очікувати великого поглинання водню металом. У разі взаємодії алюмінієво-магнієвого сплаву з парами води можлива реакція між магнієм і водяною парою:



Зміна енергії Гіббса реакції може бути розраховане за рівнянням:

$$\Delta G = -3,7 \cdot 10^5 + 9,33 \cdot 10^2 T,$$

при 500 °С $\Delta G = 2,97 \cdot 10^5$ Дж/моль. (6.15)

Відповідно до наведеного вище розрахунку $P_{H_2} : P_{H_2O} = 1,2 \cdot 10^{20}$.

Таким чином, при взаємодії алюмінієво-магнієвих сплавів з парами води створюються сприятливі умови для їх газонасичення. Відомо, що розчинність водню в алюмінії при 700 °С складає $\sim 0,9$ см³/100 г; у сплаві алюмінію з 4 % Mg – 1,6 см³/100 г, з 6 % Mg – 2 см³/100 г. Вплив інших легуючих елементів і домішок алюмінієвих сплавів на рівноважну розчинність водню вивчений недостатньо.

Встановлено, що мідь і кремній зменшують розчинність водню. Підвищує розчинність водню Ni (до 1 %), марганець (до 1,5 %) знижує її. Додавання 0,02 % натрію підвищує розчинність водню в алюмінії до 3,0 см³/100 г.

Газонасичення алюмінію відбувається також унаслідок взаємодії рідкого алюмінію з адсорбованою на поверхні шихти водою. Оксидна плівка на поверхні завантажуваної шихти складається на 30...60 % з Al(OH)₃, Al₂O₃·3H₂O, Mg(OH)₂; і на 15...30 % з γ -Al₂O₃. Товщина плівки залежить від типу матеріалу: на литих виробках, чушках, зливках складає ~ 20 мкм, а на стружці значно вище. Нагрівання та плавлення шихти супроводжується виділенням газоподібних продуктів дегідратації, взаємодія з якими протікає на поверхні розплаву. Шихту занурюють під дзеркало розплавленого металу, де дегідратація продовжується й закінчується при 900 °С. Тобто газонасичення продовжується в результаті взаємодії з тими групами OH, що залишилися навіть при таких високих температурах усередині розплаву.

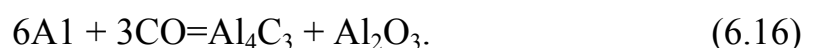
Взаємодія оксидів алюмінію з воднем. Результати численних експериментів і металургійна практика плавки показують зв'язок рівня газонасичення та окисленості сплавів, який підтверджуються багатьма непрямими чинниками. Наприклад, багато дослідників наводять непорівнювані показники газонасичення за однакових умов експериментів. Це може бути пояснено неоднаковим рівнем чистоти алюмінію за Al₂O₃ в досліджуваних пробах. Із збільшенням змісту Al₂O₃ в алюмінії зазвичай підвищується і газонасиченість. При дегазації розплавів одночасно знижується вміст Al₂O₃, який при відстоюванні поступово осідає, і на дні ємності виявляється більше кількості водню, ніж у поверхневих шарах. Оксиди алюмінію

частково осідають на дно, хоча щільність Al_2O_3 близько 3900 кг/м^3 , а щільність рідкого алюмінію – 2290 кг/м^3 . Значна кількість оксидів рівномірно розподіляється у ванні або навіть спливає. Положення частинки в розплаві визначається кількістю адсорбованого на ній водню (незначна кількість водню тоне, багато – спливає або перебуває в зваженому стані). Із збільшенням змісту Al_2O_3 в алюмінії зменшується швидкість дегазації. Збільшення кількості Al_2O_3 в розплаві від 0,004 до 0,0122 % зменшує дегазацію через дифузію у декілька разів. Заздалегідь рафінований від Al_2O_3 розплав практично не газосичується. Так, розчинність водню в алюмінії, що не містить Al_2O_3 при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ складає всього $0,05 \dots 0,06 \text{ см}^3/100 \text{ г}$.

Повна дегідратація гідроксиду алюмінію ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) відбувається при $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Отже, в нерафінованих розплавах при звичайних технологічних температурах водень присутній у розчиненому стані й адсорбованому, утворюючи, ймовірно, сполуки типу $(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot x\text{H}$ або $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) \cdot y\text{H}$.

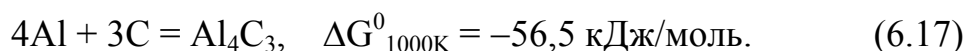
Взаємодія алюмінієвих сплавом з азотом. Рідкий алюміній взаємодіє з азотом і утворює нітрид алюмінію, який не розчиняється в алюмінії й присутній у ньому в вигляді твердих крапель. При $700 \text{ }^\circ\text{C}$ утворюється $0,0038 \dots 0,007 \text{ } \%$ нітриду. З азотом повітря компоненти алюмінієвих сплавів не взаємодіють, цьому перешкоджає оксидна плівка. Автори не мають в своєму розпорядженні даних про рівноважну розчинність азоту в магнії. Проте при продуванні Al-Mg сплавів азотом можливе утворення Mg_3N_2 , тому для дегазації сплавів типу АМгб продуванням інертними газами рекомендується застосовувати аргон. Використання для цих цілей азоту в сплавах із вмістом $\text{Mg} < 2 \text{ } \%$ не приводить до помітного насичення розплаву нітридами магнію.

Взаємодія рідкого алюмінію із CO , CO_2 і вуглецем. При плавці в атмосфері CO алюміній окислюється при звичайних температурах плавки, оскільки ΔG його оксиду значно негативніше, ніж ΔG^0 оксиду вуглецю. Взаємодія протікає за реакцією

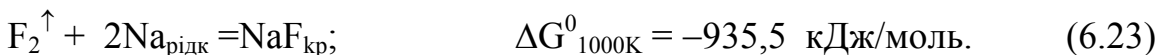
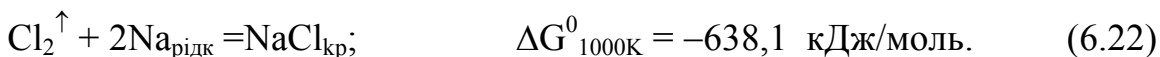
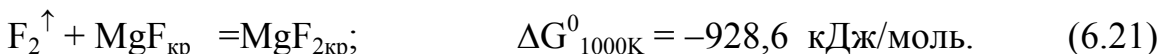
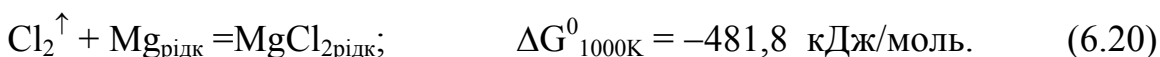
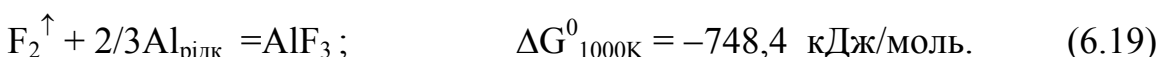
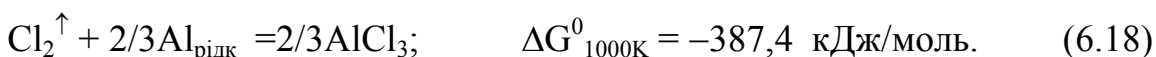


Для рідкого алюмінію CO - окислювальний газ. При плавці алюмінію в атмосфері CO₂ і в присутності пари води, кисню окислення алюмінію вуглекислою не відбувається, оскільки термодинамічний потенціал цієї реакції – значна позитивна величина.

Алюміній з вуглецем взаємодіє за реакцією



Взаємодія алюмінієвих сплавів з хлором і фтором. Хлор і фтор активно взаємодіють з алюмінієм, натрієм, утворюючи хлориди або фториди. Високе негативне значення зміни енергії Гіббса цих реакцій останнім часом добре узгоджується з практичними результатами рафінування алюмінієвих сплавів від магнію, натрію, літію продуванням їх фтором, хлором або азотом з домішкою хлору.



Взаємодія з домішкою магнію, більше 0,5 %, відбувається достатньо активно. При меншому вмісті магнію хлор переважно взаємодіє з алюмінієм. Перераховані процеси з фтором йдуть енергійніше, ніж з хлором. Рекомендують їх проводити газами, добре очищеними від пари води і кисню.

Взаємодія алюмінієвих сплавів і оксидів з флюсами. У металургії вторинного алюмінію застосовують покривні флюси (для захисту металу від окислення) і рафінуючі флюси (для очищення металу від домішок).

Покривний флюс повинен мати такі властивості:

- низьку температуру плавлення, при якій на поверхні завантажуваної шихти (до її розплавлення) утворюється рідкий сольовий шар, непроникний для кисню;

- меншу, ніж у сплаву щільність: інертність по відношенню до футерівки; нелетючість;
- негігроскопічність;
- нетоксичність.

Ефективність захисту алюмінію від взаємодії з навколишнім середовищем визначається, крім того, поверхневими властивостями флюсу, хорошою змочуваністю флюсом твердого й рідкого металу. У вітчизняній металургії як покривний флюс використовують суміш солей NaCl+KCl (1:1), яка має (рис. 6.3) доволі низьку температуру плавлення. Інші її властивості також добре узгоджуються з наведеними вище вимогами.

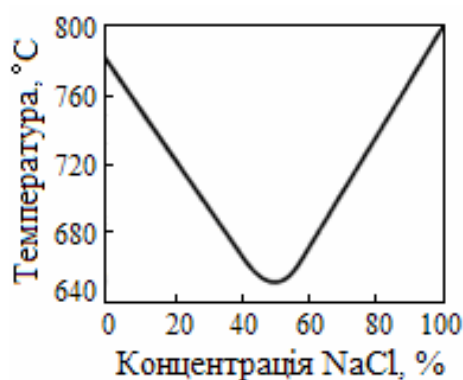


Рисунок 6.3 – Ліквідус системи NaCl-KCl

При плавці алюмінієво-магнієвих сплавів застосовують флюс, що складається з хлоридів магнію і калію. У цьому випадку виключається вірогідність втрат магнію через взаємодії з покривними солями. При цьому потрібно враховувати підвищену гігроскопічність і летючість $MgCl_2$, схильність до гідролізу ($MgCl_2 + H_2O = MgO + 2HCl$). Хлоридні покривні флюси також частково очищають сплави від твердих вкраплень.

Комплекс властивостей флюсу, необхідного для даного конкретного процесу може бути створений на основі застосування багатоконпонентних сольових систем. При цьому можуть вирішуватися такі завдання: захист від окислення; рафінування; введення якось компонента в розплав за рахунок реакцій заміщення між металом і сіллю.

Деякі фізико-хімічні властивості найбільш поширених флюсів, наведені в табл. 6.10.

Таблиця 6.10 – Фізико-хімічні й термодинамічні властивості хлоридів і фторидів

| Сполуки | ΔH_{298}^0 , кДж/моль | $t_{пл}$, °C | $t_{кип}$, °C | Щільність при 20 °C, г/см ³ | Щільність при $t_{пл}$, г/см ³ |
|----------------------------------|----------------------------------|---------------|----------------|--|--|
| Na ₃ AlF ₆ | 3300 | 1010 | – | 2,95 | 2,10 |
| KCl | 435 | 790 | 1500 | 1,99 | 1,54 |
| K ₃ AlF ₆ | – | 997 | – | – | 1,90 |
| AlF ₃ | 1490 | 1040 | – | 3,07 | – |
| AlCl ₃ | 700 | 177,8 | 2440 | 1,31 | – |
| MgCl ₂ | 640 | 708 | 1412 | 2,32 | 1,69 |

Взаємодія алюмінієвих сплавів з футерівкою печей. Печі для плавки алюмінієвих сплавів футерують шамотом складу, %: ≥ 28 – Al₂O₃; 65...85 – SiO₂. Інші складові, наприклад: 3,5 % (TiO₂+K₂O+Na₂O); 0,75 % CaO; 0,75 % MnO – відіграють роль зв'язки, які виявляються при випаленні цегли й виробів.

Алюміній добре змочує шамот. Під дією атмосферного й гідростатичного тиску, проникаючи в пори й тріщини футерівки, при $t=700$ °C він відновлює кремній, частина якого залишається в матеріалі вогнетрива, інша переходить до складу алюмінію. Алюміній проникає в шамот і взаємодіє з його складовими. Продукти цих алюмотермічних реакцій створюють внутрішню напругу в футерівці та руйнують її поверхневий шар. Уламки шамоту й оксид алюмінію, що утворився, у вигляді нерозчинних частинок потрапляють у розплав і забруднюють його. Оксидні включення і шлак також взаємодіють з футерівкою

У результаті процесів адгезії, утворюючи нарости і натилі. Настиль – міцний, щільний конгломерат оксидів Al₂O₃, що спікся, MgO, SiO₂, який зміцнює поверхневий шар футерівки й запобігає подальшому проникненню алюмінію вглиб. Об'єм настилів поступово збільшується, зменшуючи робочий простір ванни. Для збереження початкової ємності печі їх періодично сколюють. Футерівку індукційних печей тиглів приблизно такого ж якісного складу виконують методом набивання за шаблоном, що забезпечує більшу щільність, ніж у шамотних цеглах. При плавці алюмінію оксиди та інші не електропровідні частинки по описаному нижче механізму налипають на внутрішній стінці футерівки тигля. Для збереження

початкового об'єму тигля, а головне, товщина його стінки налиплий оксидний шар при кожній плавці сколюють сталевими списами та іншими інструментами. Метал взаємодіє з футерівкою шахти каналної індукційної печі так само, як і в печі тигля, і тому канали заростають оксидами складного складу. У результаті взаємодії алюмінію й оксидів, складових футерівки каналів, деякі метали (Si, Fe) відновлюються і, контактуючи з іншими оксидами футеровки, утворюють міцний моноліт. Нарости, основна складова яких Al_2O_3 , зменшують перетини каналів і виводять піч з ладу.

Через заростання каналів і зупинки печі для їх чищення, тривалість якого 2...2,5 години, продуктивність печі знижується. Футерівка каналів охолоджується з 800 до 400 °С, що приводить до виникнення термічної напруги й тріщин, тому печі ремонтують кожні 9...11 місяців. У даний час череневий камінь виконують з жаростійкого бетону такого складу:

| | |
|---|-----------|
| Тонкомолотий магнезит, % | 20...25 |
| Шамотний заповнювач з розмірами частинок, мм: | |
| 3...5 | 15...20 |
| 2...3 | 20...25 |
| 0,5...2 | 30...40 |
| 0,15...0,5 | 15...20 |
| -0,15 | 5...10 |
| Рідке скло (щільність 1,36...1,38 г/см ³) | 11...15 |
| Кремнефтористий натрій, % | 0,9...1,5 |

Ремонт печі проводять за 1...2 добу. Тривалість роботи цієї ділянки печі між ремонтами збільшується до 2,5...3 років.

6.4 Пічні агрегати для плавки лому й відходів алюмінію

Для плавки алюмінієвмісного лому і відходів застосовують печі різноманітних конструкцій: полум'яні відбивні, шахтні - що обертаються, поворотні - що обертаються, електричні індукційні, а також комбінації перерахованих типів. Вибір печі обумовлений технічною та економічною доцільністю для плавки певного виду сировини. Наприклад, для плавки чистих відходів (висікання, стружки) й лому без залізних припрацювань підходять індукційні

або такі, що обертаються печі тиглів. Вогняні відбивні печі пристосовані для плавки великогабаритного лому із залізними приробленнями. При виборі печей велике значення має місткість печі, яка повинна відповідати об'ємам виробництва, що гарантує безперебійну роботу агрегату, а також способи нагріву. Особлива увага приділяється вартості джерел енергії в районі будівництва цеху (заводу).

Вторинна сировина у багатьох випадках містить високий відсоток засміченості, до складу якого входять оксиди, неметалічні матеріали, механічно пов'язані з алюмінієм предмети з інших металів (чавуну, сталі, титану та ін.). Використовувані методи підготовки шихти до плавки не забезпечують повне очищення сировини від домішок. Для такої сировини використовують печі, конструкції яких дозволяють просто, економічно, ефективно проводити відділення цих домішок від алюмінію в період плавки. Велике значення має вартість і терміни окупності встановлюваних плавильних агрегатів. І, нарешті, враховуються розміри збитку навколишньому середовищу, заподіяного в тією чи іншою мірою роботою печей. Заводи, розташовані в межі крупних населених пунктів, варто переважно обладнувати електричними печами. Вогняні відбивні печі слід встановлювати за умови ефективної газоочистки. При виборі плавильного агрегату, окрім зазначених характеристик, беруть до уваги величину теплового ККД печі.

Після попередньої підготовки лом і відходи алюмінію переробляють у плавильних агрегатах. За методом нагріву плавильні агрегати можна розділити на дві основні групи: паливні і електричні. До першої групи відносяться печі, що обігриваються газом або рідким паливом, до другої – що обігриваються за рахунок електроенергії. Приблизно 2/3 об'єму алюмінієвих сплавів проводять у вогняних відбивних печах, які за конструкцією та принципом дії аналогічні мартенівським печам.

Вогняні відбивні печі. Найбільшого поширення набули універсальні вогняні відбивні печі, у яких плавлять будь-яку сировину: стружку, обріз, літаковий і кусковий лом із залізними припрацюваннями тощо. Вони мають високу продуктивність і прості в обслуговуванні. Металева шихта відбивних печей для плавки вторинної алюмінієвої сировини різноманітна й складається з обрізів, лому й

відходів ливарних і деформованих сплавів, брикетів, стружки, шлаків і відходів власного виробництва, сухої роздробленої стружки, підготовчих сплавів і ін. Використання того або іншого виду металевої шихти в плавці залежить від пічного агрегату, заданої марки сплаву.

Для доведення розплавленої шихти до заданого складу сплаву застосовують металевий кремній, мідь, цинк і первинний алюміній. На користь економії первинних матеріалів частину їх іноді замінюють ломом або відходами відомого складу. Для отримання сплавів високої якості початкова металева сировина перед формуванням шихти повинна пройти певну підготовку, що є найважливішим етапом у переробці вторинної сировини. До завдань підготовки сировини до відбивної плавки входять сортування за видами та групами марок сплавів, збагачення й видалення шкідливих домішок (вологи, неметалічних вкраплень, залізовмісних припрацювань тощо.), підвищення насипної маси й зменшення розмірів шматків до зручних за умовами завантаження при різанні, дробленні або пресуванні й брикетуванні. Подрібнення сировини полегшує відділення інших матеріалів, а також деталей з різних алюмінієвих сплавів. Фрагментація сировини за умовами теплопередачі переважно пресування й брикетування. Окрім металевої частини, до складу шихти відбивних печей входять: покривні флюси – хлориди калію (хлор-калій електроліт), натрію (сильвініт) і кріоліт. Найширше застосування отримали флюси, в яких відпрацьовані хлор-калій електроліт і сильвініт беруть участь порівну. Іноді до складу флюсів включають до 10 % кріоліту або до 1,2 % плавикового шпату, заміщаючи рівні частини NaCl і KCl. Флюси служать для ошлаковування домішок металу й захисту його поверхні від окислення в процесі плавки. Особливо велика роль флюсів при плавці дрібних алюмінієвих відходів (стружки тощо), що мають розвинену поверхню. Флюси, призначені для плавки алюмінієвої сировини, повинні не тільки захищати рідкий метал від окислення пічними газами, але й сприяти коагуляції крапель розплаву, вміщених у міцні оболонки Al_2O_3 . Руйнуванню оксидної оболонки сприяє розклинююча дія капілярного тиску флюсу, проникаючого між металом і оксидною плівкою через її пори, а також що утворюються при реакції рідкого алюмінію з

солями флюсу газоподібні субгалогіди натрію та калію. Вказаним вимогам, що висуваються до якості флюсів, найбільшою мірою відповідають еквімолярні суміші NaCl і KCl. Температура плавлення такої суміші в межах 40...60 % (за масою) одного з компонентів близька до температури плавлення алюмінію (650 °C).

Як і металева сировина, флюси потребують підготовки до плавки, що полягає в сушці, дробленні й видаленні випадкових предметів. Від рівня підготовки флюсів до плавки залежать якість готових сплавів, об'єм втрат металу з шлаками, вміст пилу в газах, що виділяються, кількість відкладень у ванні печі й газогонах, витрата палива. Якнайкращі результати дає застосування плавлених гранульованих флюсів і суміші технічно чистих солей.

Шихта у вітчизняні відбивні печі зазвичай завантажується мульдозавалочною машиною, продуктивність якої складає 5,0...20,0 т/год. і залежить від ступеня готовності шихти до плавки, організації виробництва, теплового навантаження печі. За допомогою цієї машини проводять також всі операції обслуговування печі: зняття шлаку, вигріб припрацювань, чищення ванни від відкладень, перемішування металу. Залежно від операції, що проводиться, на хобот машини за допомогою спеціального замку надягають відповідний інструмент-скребок, лопаткову мішалку, фрезу або мульду. Сьогодні замість мульдозавалочних машин застосовують спеціальний підлоговий транспорт-автонавантажувач з револьверним пристроєм, на який навішується необхідний інструмент, у т.ч. і мульда з шихтою.

Мульда – це металева коробка у формі усіченої чотиригранної піраміди, верхня прямокутна основа якої більша від нижньої. На одній з малих граней мульди встановлений замок. Нижня основа мульди перфорована круглими отворами діаметром 15...20 мм для стікання вологи завантажуваної в неї шихти. Місткість мульд залежно від маси плавки обслуговуваної печі дорівнює 0,3...1,5 м³. Після розплавлення завантаженої шихти, перемішування рідкого металу і флюсів з ванни вигрібають через поріг робочого вікна припрацювання й знімають шлаки в шлаківницю, що має таку ж форму, як і мульда. Місткість шлаківниць повинна забезпечувати повне приймання відходів виробництва за плавку, при одноразовій

установці їх під робочі вікна. У робочому просторі відбивних печей при переробці алюмінієвої сировини відбуваються різні фізико-хімічні процеси: горіння палива, рух газів, нагрівання й плавлення металу, взаємодія його з флюсом тощо. Подібність цих процесів у геометрично подібних печах неможлива, але при створенні умов, що забезпечують однакову питому напруженість процесів тепло- і масообміну, можливо лише подібність печей за їх питомою продуктивністю.

Основною змінною величиною при аналізі печей є місткість металеві частини шихти за масою. В основу вибору розмірів ізоформних ванн і робочих просторів покладений критерій форми А.Г. Темкіна; цей критерій (E_{FB}) стосовно ванн відбивних печей має такий вигляд:

$$E_{FB} = F^{0,5} / V_B^{0,33} . \quad (6.24)$$

Для оцінки форми простору над ванною можна використовувати критерій форми E_{FP} .

$$E_{FP} = F^{0,5} / V_P^{0,33} ,$$

де V – об'єм робочого простору над ванною.

Значенням E_{FB} і E_{FP} відповідає безліч печей різних розмірів, що володіють подібністю форми.

Конкретні значення критеріїв форми печей ізоформного ряду для плавки вторинної алюмінієвої сировини отримані на основі аналізу розмірів ефективно й надійно працюючих відбивних печей декількох заводів:

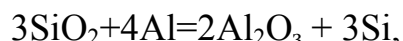
| Завод | E_{FB} | E_{FP} |
|----------------|----------|----------|
| № 1 | 2,40 | 1,27 |
| № 2 | 2,07 | 1,36 |
| № 3 | 2,13 | 1,31 |
| Ізоформний ряд | 2,20 | 1,30 |

Оскільки об'єм ванни V пропорційний номінальній масі плавки $m=V_{Pm}$, а лінійні розміри ванни та робочого простору із зміною маси плавки змінюються в першому наближенні рівномірно, неважко встановити зв'язок між параметрами й місткістю печі: $F \sim m^{2/3}$;

$L \sim m^{1/3}$; $b \sim m^{1/3}$; $h \sim m^{1/3}$; $H \sim m^{1/3}$. Якщо аналогічно ввести критерії форми, що характеризують умови подібності нагріву й охолодження кладки, то в геометрично подібних печах поверхня охолодження F пропорційна площі дзеркала ванни, тобто $F_{\text{охл}} \sim m^{2/3}$.

Приймаючи, що поверхня опромінювання у всі періоди плавки в першому наближенні змінюється так само, як і площа дзеркала ванни, можна стверджувати, що абсолютна швидкість завалення, теплова навантаження, тривалість періодів і плавки в цілому повинні змінюватися пропорційно номінальній масі плавки.

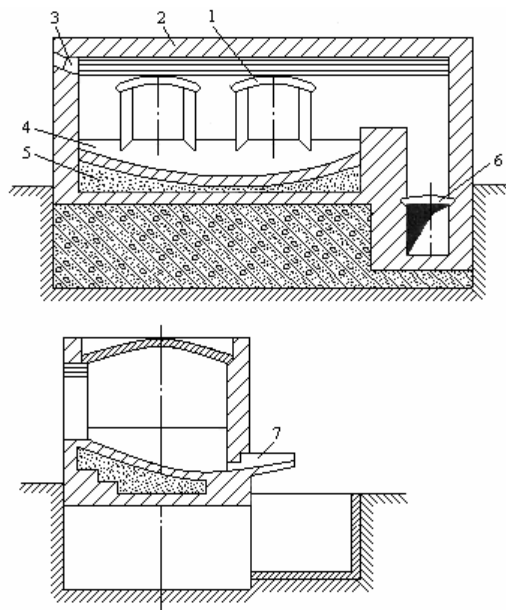
Для футерівки вогняних відбивних печей, як і для плавильних агрегатів інших конструкцій, застосовують шамот, який характеризується низькою теплопровідністю, не взаємодіє з флюсами, з пічною атмосферою, а також має відносно високі механічні властивості в робочих умовах і задовільну стійкість до зміни температур. До складу шамоту входять оксиди кремнію, алюмінію, хрому, кальцію, магнію, цирконію. Оксид кремнію взаємодіє з алюмінієм по реакції



рівновага якої при робочих температурах (660...1000 °C) зміщена вправо. Після тривалої експлуатації на внутрішній поверхні футерівки печі утворюється шар Al_2O_3 завтовшки декілька сантиметрів, він індиферентний до розплавленого алюмінію й флюсів. Відновлений кремній протягом декількох плавок переходить до складу шихти, що розплавляється. При приготуванні алюмінієво-кремнієвих сплавів цей процес безпечний. якщо плавити сплав, присутність кремнію в якому неприпустима, то це слід проводити, коли процеси заміщення кремнію пройшли на достатню глибину. У деяких джерелах рекомендується пічну футерівку з перших днів експлуатації печі обробляти протягом декількох годин при 950 °C сольовим розчином (80 % хлориду натрію й 20 % кріоліту), щоб вся поверхня ванни змочувалася цим розчином. Унаслідок малого поверхневого натягнення сольового розплаву останній проникає в найдрібніші пори футерівки, а шлаки, що утворюються при цьому, створюють міцний шар глазури, який незначною мірою взаємодіє з розплавленим алюмінієм і флюсом.

Для футерівки стін печі використовують шамотну цеглу з сумарною пористістю 20...23 % і щільністю 2000...2100 кг/м³; межею міцності при стисненні в холодному стані 30...50 МПа. Шамотна цегла, дотична з розплавленим алюмінієм повинні володіти підвищеною щільністю, а утворюючі зведення – великою пористістю, що забезпечує низьку теплопровідність. Магнезит, що практично не взаємодіє з розплавленим алюмінієм, іноді застосовують для футерівки плавильних печей. Проте в порівнянні з шамотом він більш теплопровідний, тому при однаковій товщині стінки втрати тепла вищі. Збільшення товщини стінок важливе особливо для поворотних печей, які через високий об'єм щільності магнезиту доводиться конструювати важчими.

Вогняні відбивні печі бувають таких типів; одно-, дво- і рідко трикамерні. Однокамерні печі (рис. 6.4) мають певні переваги перед двокамерними. Вони компактніші, їх споруда й ремонт дешевші, але продуктивність нижча, ніж двокамерних на 25... 30 %, а витрата палива вища. При меншому використанні тепла газів, що виділяються, тепловий ККД печей помітно нижчий двокамерних, але ефективніше регулювання теплового режиму, а розплав, що утворився у ванні, менш забруднюється пилом газів, що виділяються.

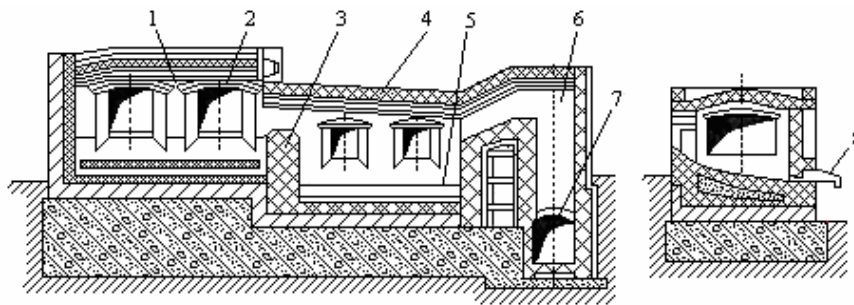


1- завантажувальне вікно; 2- зведення печі; 3- гнізда для пальника; 4- плавильна камера; 5- подина; 6- свині; 7- льотки

Рисунок 6.4 – Схема однокамерної відбивної печі

На сучасному стані, коли з'явилася велика кількість малопродуктивних підприємств з переробки алюмінієвих відходів і лому, де плавку ведуть невеликими за масою порціями, однокамерні печі ємністю 5...15 т для них переважніше.

На великих заводах застосовують двокамерні печі, що поєднують функції плавильного агрегату (одна камера) і копильника-міксеру (інша камера) для коректування хімічного складу, рафінування та зберігання металу на період розливання. Обидві камери розміщуються в одному корпусі. Під плавильною камерою (рис. 6.5) розташований вище за черинь копильника, в який метал переливається з плавильного простору самопливом. Така конструкція порівняно з однокамерними печами істотно збільшує продуктивність, тепловий ККД печі та дозволяє вести безперервний процес плавки.



1 – плавильна камера; 2 – завантажувальне вікно; 3 – поріг; 4 – зведення; 5 – копильник; 6 – аптеїк; 7 – свині; 8 – льотки

Рисунок 6.5 – Двокамерна відбивна піч

Двокамерні печі діляться на прямохідні та протитічні. У прямохідних печах газу, що виділяються, і полум'я пальників переміщуються в напрямку руху металу з плавильного простору в копильник. У протитічних печах навпаки – газу з копильника потрапляють у плавильний простір. Таке розташування камер, пальників, свині, запропоноване (ДОННІПЦМ, Україна), виключає недоліки прямохідної печі. Тому регулювати тепловий режим копильника просто. Усувається вірогідність забруднення металу копильника пилоподібної складової газів, що виділяються. Наголошується, що протитічні печі працюють з вищим тепловим ККД, а приготовані сплави менше забруднені неметалічними домішками.

Під у обох камерах має ухил від завантажувальних вікон до задньої стінки печі. Це найважливіша перевага порівняно з іншими плавильними печами, оскільки можна легко видаляти з розплаву залізні припрацювання й шлак через завантажувальні вікна. Кожна камера має в своєму розпорядженні два завантажувальні вікна, закриті дверці, які опускаються або піднімаються механізмом, закріпленим на каркасі печі. Пороги вікон знаходяться на висоті 1000...1100 мм від рівня підлоги цеху. Металевий каркас укріплює кладку й на ній встановлюються всі елементи гарнітури печі. Кладка череня печі спирається на рамну металеву конструкцію, що створює зазор між черенем і фундаментом печі, що забезпечує природну вентиляцію, для збільшення терміну служби печі. Пальники розміщують на торцевій стінці кладки, на протилежному торці – димар, що з'єднується зі свинею – каналом, що йде до газоочисних пристроїв і витяжної труби. Тепловий ККД відбивних полум'яних печей складає ~25 %, продуктивність печі ємністю 20 т складає 2,6 т/год.

Недолік вогняних відбивних печей – порівняно низький тепловий ККД, відносно високі безповоротні втрати металу, що виникають при плавці. Газы, що виділяються, сильно забруднені пилоподібною фракцією (хлориди, оксиди), що вимагає значних витрат на газоочистку. Для поліпшення показників роботи печей зараз упроваджені або готуються до впровадження вдосконалені конструкції. Наприклад, при глибокій ванні важко перемішувати метал, рис. 6.6.



Рисунок 6.6 – Процес перемішування розплаву (викачування шлаку) у відбивній печі

Цю операцію протягом плавки проводять кілька разів для вирівнювання хімічного складу й температури в об'ємі ванни, збільшення площі зіткнення з рафінуючими флюсами, підвищення швидкості розчинення тугоплавких легуючих добавок, ліквідації місцевого перегріву. Тому перспективним є газодинамічне перемішування. Принципова схема цього методу полягає в тому, що в канал, який сполучається з ванною, подають під тиском азот, який відтісняє метал у каналі на деяку глибину, потім при різкому зниженні тиску метал у трубці займає колишній рівень. Коливання всього об'єму металу, що створюються, забезпечує його інтенсивне перемішування у всій ванні.

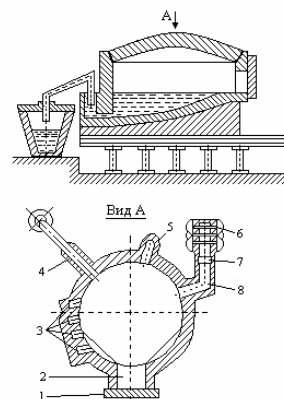
Значна кількість тепла втрачається з газами, що виділяються, температура яких на виході з печі досягає 800...1000 °С. Тепловий ККД печі підвищують установкою на шляху руху гарячих газів рекуператора для підігріву дуттьового повітря гарячими газами, що виділяються, до 350...400 °С. Вирішення цієї проблеми зазвичай ускладнене через відсутність стійких при високих температурах у газових агресивних середовищах матеріалів для рекуператорів. Це завдання вирішується подачею в рекуператори газів, що виділяються, при нижчих температурах, наприклад при 500 °С, за рахунок охолодження гарячих газів підсосом холодного повітря. Агресивність охолоджених таким чином газів, що виділяються, різко знижується, і, отже, збільшується термін служби рекуператорів, але при цьому знижується теплий ККД печі. Запилення газів знижується, а витрати на очищення теплообмінників від пилу зменшуються. Проте пропорційно зростає об'єм газів і розміри газоочисних пристроїв. Крім того, застосування підігрітого повітря в сучасних блокових пальниках неможливе.

Додатковий ефект отримують при раціональній організації виробництва, тобто скороченням тривалості завантаження шихти, її нагріву, рафінування та розливання металу. Перераховані заходи дозволяють знизити питому витрату палива на 35...40 %.

Дуття з добавкою кисню в кількості 5...7 % застосовують на деяких зарубіжних заводах. Рідкий кисень послідовно подають у випарник, фільтр. Потім через редуктор і витратомір – в повітрехід. Питома витрата кисню (приведена до нормальних умов) 0,0264

м³/кг. Застосування добавки кисню сприяє збільшенню температури полум'я на ~200 °С. Факел при цьому стає коротшим, не омиває зведення, що продовжує термін його служби, підвищується тепловий ККД і продуктивність печі, знижується чад металу й витрата дуттьового повітря. Органічні домішки шихти (масла, пластмаса, фарби) згорають практично повністю. Це зменшує витрати на газоочистку. Застосування кисню за наведеною вище схемою дає істотний економічний ефект при незначних капітальних витратах.

На Мценському заводі «Вторкольор» (Росія) – одному з найбільшому підприємстві в Європі з переробки вторинної алюмінієвої сировини вже декілька десятиліть працюють двованні вогняні відбивні печі круглого перетину. Обидві камери, сполучені газоходом і опалюються природним газом за протитічним принципом. Це гнучко регулює температурний режим у копильнику та зменшує вірогідність забруднення розплаву пилоподібною фракцією газів, що виділяються. Ванни діаметром 6 м мають кожна місткість 27...30 т. Завантаження шихти, чищення череня, перемішування розплаву, викачування шлаку проводяться мульдозавалочною машиною. Продуктивність печі 60 т/добу. Камера служить для переплавлення сировини. Після заповнення ванни металом його переливають у копильник по зовнішньому перетічному жолобу. Випуск металу проводиться з копильника по жолобу на конвеєрну розливну машину. Циліндрова форма корпусу має зовнішню поверхню меншу, ніж у аналогічної за місткістю печі прямокутного перетину, і, отже, нижчі теплові втрати через кладку, рис. 6.7.

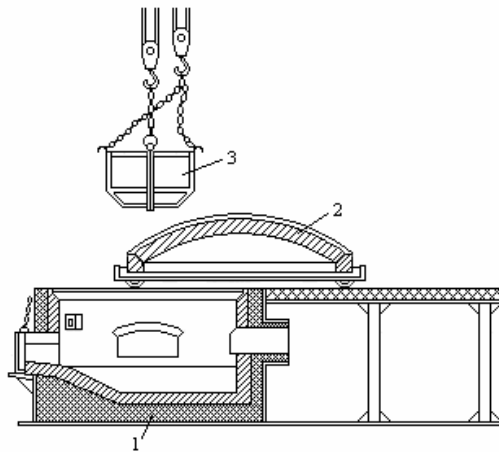


1 – кришка; 2 – вікно завалення; 3 – пальники; 4,5 – зумпф для випуску металу й викачування шлаку, відповідно; 6 – рекуператора; 7 – шибер; 8 – газохід

Рисунок 6.7 – Кругла відбивна піч

Циліндрова форма ванни дозволяє ефективніше перемішувати метал. Великий розмір завантажувальних вікон створює певні зручності при завантаженні великогабаритної шихти, знижує вірогідність пошкодження елементів їх конструкції. Перелив металу по протяжному відкритому жолобу приводить до теплових втрат. Жолоб зазвичай вкривають по всій довжині залізним коробом.

Завантажувати шихту великими порціями або великогабаритними, нерозрізаними шматками можна, використовуючи конструкції вогняних відбивних печей із знімними або зрушуваними зведеннями (рис. 6.8). Короткочасність операції завантаження підвищує ККД і продуктивність печі.



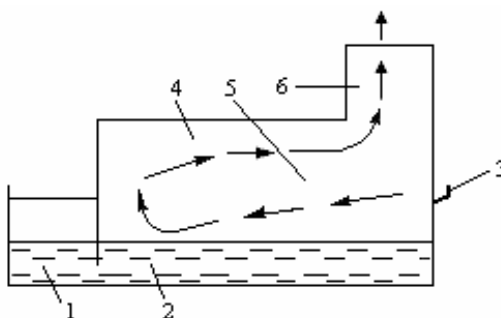
1 – ванна печі; 2 – зведення; 3 – завантажувальний короб

Рисунок 6.8 – Схема печі із знімним зведенням

Двованна піч, запропонована Ступінським металургійним комбінатом, Росія, складається з двох ванн місткістю по 21,2 т кожна. Піч працює в безперервному режимі: у одну ванну завантажують шихту, в іншій закінчують плавлення й доведення розплаву. Після зливу металу приступають до завантаження сировини для наступної плавки, запалюючи пальники з торця завантажуваною шихтою камери й перемикаючи шибером тягу в свинях на протилежний напрям. Такий спосіб нагріву печі дає підвищення теплового ККД печі, а безперервність процесу забезпечує високу продуктивність агрегату.

Печі з виносною камерою зарекомендували себе при плавці стружки та іншого аналогічного дрібного лому й відходів. Піч з'єднуються із закритої камери, що обігрівается, де встановлені паль-

ники, і відкритої виносної ванни, яка повідомляються через вікно, рис. 6.9. У опалювальній печі нагрівають і рафінують сплав, коректують хімічний склад. Шихту завантажують у частину, що обігривається, де вона плавиться при зануренні в рідкий метал, циркулюючий під дією насосу. При плавці в таких печах відсутня пряма дія полум'я пальників на поверхню матеріалу, що розплавляється, тому чад сплаву мінімальний. Контакт рідкого металу із завантаженою твердою шихтою забезпечує максимально ефективну теплопередачу а, отже, високу швидкість плавлення. Недолік печі – великі втрати тепла через відкриту камеру.



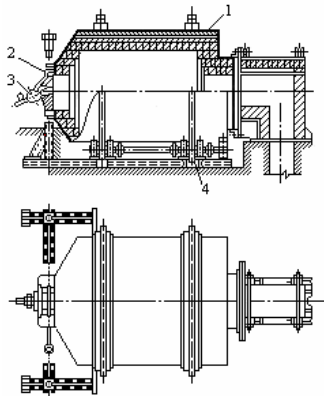
1 – виносна камера-металоприймач; 2 – закрита частина ванни; 3 – горілки; 4 – закрита камера; 5 – траєкторія руху газів; 6 – газохід

Рисунок 6.9 – Відбивна піч з виносною камерою

Зараз основними агрегатами для плавки алюмінієвих відходів є вогняні відбивні печі. Проте прагнення скоротити втрати металу при переплавці шихти з розгалуженою, забрудненою поверхнею (лом, стружка, шлак і тому подібне) послужило основною причиною для розробки роторних печей з горизонтальною віссю обертання, а згодом і розробки роторних печей з похилою віссю обертання.

Короткобарабанні печі, що обертаються. Для плавки дрібної шихти, головним чином стружки, висікання, мілкошматкових знімань тощо, які не містить залізних припрацювань застосовують короткобарабанні печі, що обертаються (рис. 6.10, 6.11). Піч складається із сталевого футерованого барабана, встановленого на опорних роликах, швидкість обертання якого регулюється в діапазоні $1 \dots 8 \text{ хв.}^{-1}$. Футерівка – набивна або викладена спеціальною фасонною цеглою. Для посилення перемішуючого ефекту при обертанні печі поперечний перетин футерівки виконують у вигляді багатоку-

тника. Піч опалюють газом або мазутом. Шихту завантажують через отвір у одному з торців печі. Льотка розташовується на бічній стороні барабану.



1 – корпус; 2 – горілочне вікно; 3 – пальник; 4 – привід обертання печі
Рисунок 6.10 – Короткобарабанна роторна піч

Полум'я пальника спрямоване на зведення. Метал і флюс нагріваються відображеним теплом і унаслідок конвекції, а також від прямого контакту з футерівкою зведення, коли при обертанні печі зведення переміщається під дзеркало розплаву.

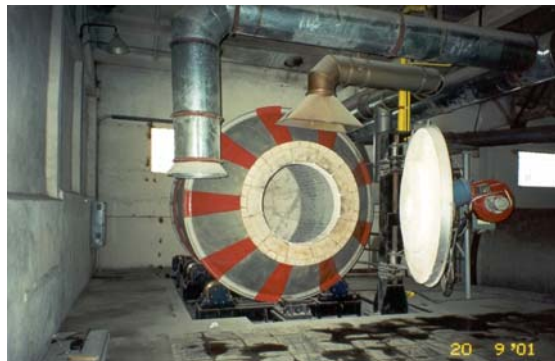


Рисунок 6.11 – Короткобарабанна роторна піч (вигляд з боку завантажувально-розвантажувального вікна. Пальник розташований на кришці)

Шихту завантажують пластинчастим транспортером або навантажувачем з револьверним механізмом при відкритій кришці. При такому способі теплопередачі можна нагрівати плавильну камеру в форсованому режимі й досягати високої продуктивності агрегату. Плавка в печі, що обертається, забезпечує малий чад металу, оскільки завантажена шихта унаслідок обертання барабану відразу покривається розплавом і не окислюється. Короткобарабанні печі мають місткість від 0,5 до 20 т. Їх середня продуктивність залежно

від місткості складає 4 т/год. Піч обслуговують 3 особи в зміну. Вироблення на одного робітника-плавильника 20 т/добу.

У короткобарабанних печах, що обертаються, ефективно рафінують метал від магнію, оскільки при інтенсивному перемішуванні розплавлений метал контактує з флюсом у великому об'ємі. При роботі печі не утворюється шар гарнісажу, який руйнується рухомим металом і шихтою. Проте відбувається порівняно швидкий знос футеровки через стирання її шихтою. Тому футерівка вимагає капітального ремонту через 10...12 місяців роботи, але кладка її значно простіша, ніж у відбивної печі. Недолік печі – підбір шихти для плавки, що не містить залізних припрацювань, оскільки їх неможливо видалити з рідкої ванни, що утворилася.

ДОННІПЦМ, (Донецьк) розробили технологічний ряд пічних агрегатів роторних печей з горизонтальною і похилою віссю обертання, різною місткістю до 20 т алюмінію, рис. 6.12, 6.13, табл. 6.11, 6.12.



Рисунок 6.12 – Роторна піч місткістю 16 т алюмінію (вигляд з боку газоходу)

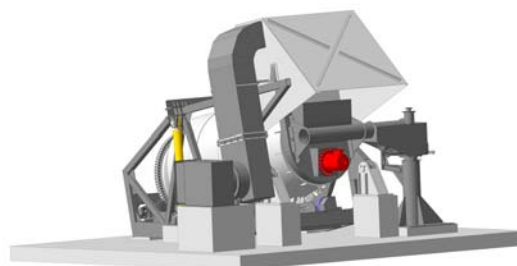


Рисунок 6.13 – Роторна піч з похилою віссю обертання, місткістю 5т для алюмінію (комп'ютерна збірка)

Таблиця 6.11 – Характеристики роторних печей з горизонтальною віссю обертання

| № п/п | Найменування технічної характеристики | Одиниця виміру | Тип агрегатів | | |
|-------|---------------------------------------|----------------|---------------|--------------|------------|
| | | | Піч ПРА-8 | Міксер ППА-9 | Піч ПРА-18 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1 | Продуктивність за алюмінієм | кг/год. | 875 | 1125 | 1600 |
| | Місткість печі | т | 8,0 | 9,0 | 18,0 |
| | Вид палива | | | | |
| | Пальниковий пристрій | тип | ГБФ-2,2 | ГБФ-1,7 | ГГБ-3,0 |

Продовження табл. 6.11

| | | | | | |
|--|--|----------------------|------------|-------------|-----------|
| | Теплова потужність – номінальна – мінімальна | МВт | 2,2 | 1,7 | 3,0 |
| | | | 0,9 | 0,6 | 1,2 |
| | Витрата газу – максимум – мінімум | м ³ /год. | 220 | 170 | 310 |
| | | | 90 | 60 | 125 |
| | Тиск газу | кПа | 4,5 | 4,0 | 4,0 |
| | Розміри робочих отворів печі – з боку завантаження – з боку газовідходу | м | 0...0,87 | 1500...1020 | 0...0,9 |
| | | | 0...0,62 | 460...437 | 0...0,6 |
| | Встановлена потужність приводу печі | кВт | 6,4/10,6 | 22,2 | 11,0 |
| | Габаритні розміри – довжина – ширина (діаметр банда- жу) | м | 7,0 | 5,45 | 8,2 |
| | | | 5,35 (3,2) | 4,5 | 5,3 (3,5) |
| | Маса печі, в т.ч. • металевих конструкцій • футеровки | т | 49,28 | 52,0 | 8,65 |
| | | | 12,7 | 16,2 | 18,3 |
| | | | 36,6 | 36,7 | 53,2 |

Таблиця 6.12 – Технічні характеристики роторних печей з похилою віс-сю обертання для алюмінію

| № п/п | Найменування показників | Одиниця вимірюван- ня | Тип печі | |
|----------|---|-----------------------------|-----------------------|-------------------------|
| | | | ПРНА-0,54 | ПРНА-5 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | Місткість печі при нахилі корпусу 200 °С | т | 0,54 | 5,0 |
| 2 | Максимальна глибина ванни | мм | 500 | 1040 |
| 3 | Вид палива | | Природний газ | |
| 4 | Теплота згорання | кДж/м | 35600 | |
| 5 | Паливний пристрій | Тип | ГБФ-0,45 | ГБФ-2,2 |
| 6 | Теплова потужність: • мінімальна • номінальна | МВт | 0,19 | 0,9 |
| | | | 0,45 | 2,2 |
| 7 | Розмір завантажувального вікна | м | 0,68 | 1,40 |
| 8 | Привід обертання печі | Тип | Відкрита фрикційна | Відкрита ланцю- гова |
| 9 | Потужність приводу обертання печі | кВт | 4,0 | 15,0 |
| 10 | Частота обертання корпусу печі | хв-1 | Регульована 2 10 2 | |
| 11 | Привід нахилу печі | Тип | Гідравлічний | |

Продовження табл. 6.12

| | | | | |
|----|---------------------------------|-----|--------|--------------|
| 12 | Привід повороту заслінки | Тип | Ручний | Гидравлічний |
| | Маса без запчастин | т | 5,665 | 40,0 |
| 13 | у т.ч.: | | | |
| | • металевих конструкцій | | 2,215 | 24,15 |
| | • футерівки | | 3,45 | 15,85 |
| | Габаритні розміри: | | | |
| | • довжина | | 3,37 | 6,20 |
| 14 | • ширина | м | 1,97 | 4,00 |
| | • діаметр бандажу | | 1,43 | 2,50 |
| | • висота при завантаженні шихти | | 2,51 | 3,71 |
| | • при зливові металу | | 3,27 | 4,71 |

Цей тип печей має значні переваги над всіма типами печей, які експлуатуються в даний час для плавки лому кольорових металів і в першу чергу для плавки шлаків і забруднених відходів. Переваги роторних печей з похилою віссю обертання полягають у такому:

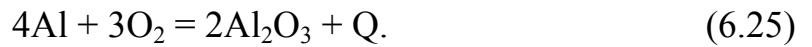
- скорочення витрат флюсу (солі) на 50 %;
- збільшення продуктивності печі на 70 %;
- збільшення завантажувального вікна;
- відсутність додаткових випускних вікон для зливу шлаку.

Однією з останніх розробок у технології переробки алюмінієвого лому є агрегат гарячої обробки шлаку. Перед металургами впродовж багатьох років стояло завдання: максимально очистити розплав від оксидів при цьому отримати мінімальну кількість шлаку з мінімальним вмістом у ньому металеві складові.

Переробка гарячих шлаків. При переплаві лому та відходів алюмінію, а також при литві відливач, коли плавку ведуть з невеликими добавками покривно-рафінуючих і модифікуючих флюсів, на поверхні розплаву в обов'язковому порядку утворюється шлакова фаза. Шлакова фаза складається з суміші оксидів, хлоридів, нітридів основних компонентів сплаву, кремнеземних складових шихти, компонентів флюсу, матеріалу футеровочної маси. Шлакова фаза алюмінієвих сплавів просякнута металом і при видаленні її з поверхні розплаву утворюється сильно металізований продукт, який містить окрім оксидної частини до 50 % металеві складові.

Впродовж багатьох років перед переробниками стояло завдання не тільки зменшити утворення шлаку, але головне й збільшити витягування металу з нього. При цьому за законами термодинаміки окислення металевого алюмінію відбувається постійно, поки ки-

сень присутній біля відкритої алюмінієвої поверхні. При цьому алюміній згорає за реакцією (6.25) і внаслідок чого в оксид переходить порядку 1 % алюмінію за хвилину.



Така ситуація вимагає розробки повного комплексу заходів, починаючи від зниження до мінімуму утворення шлаку в печі, до максимального витягання з шлаку алюмінію. При цьому найбільший ефект досягається, якщо витягування металу відбуватиметься в перші 5...10 хвилин після видалення шлаку з печі.

Сьогодні відомо багато способів переробки алюмінієвих шлаків, але більшість це “холодні способи”, які застосовуються після охолодження й передачі шлаку на спеціальні підприємства (цехи). При цьому використовуються традиційні схеми збагачення: дроблення, класифікація, сепарація. Відомі також відцентрова обробка шлаків фірми “Рейнольдс”, а також використання центрифуг погрузного типу. Проте ці розробки не здобули широкого застосування через велику складність технологічного устаткування. Набула поширення технологія пресування гарячого шлаку, що має значні переваги, як з погляду конструктивного виконання, так і ефективності процесу.

Інститут ДОННІПЦМ (м. Донецьк, Україна) зробив теплофізичні та конструктивні розрахунки установки для переробки гарячого алюмінієвого шлаку. У загальному випадку температура шлаку t змінюється в просторі та в часі

$$t = f(x, y, z, \tau). \quad (6.26)$$

При цьому передача тепла (теплообмін) – мимовільний процес передачі внутрішньої енергії, здійснюваний за рахунок теплопровідності, конвенції тепла та теплового випромінювання.

Щільність теплового потоку згідно із законом Біо–Фурьє пропорційна градієнту температури й представлена таким співвідношенням:

$$q = -\lambda \frac{\partial t}{\partial n}, \quad (6.27)$$

де λ – фізичний параметр, який називають коефіцієнтом теплопровідності, ккал/(м·год·град).

Функціональна залежність між зміною температури в просторі та в часі розрахована на основі 1-го і 2-го законів термодинаміки та закону Біо-Фурьє і дається диференціальним рівнянням теплопровідності:

$$\frac{dt}{d\tau} = \text{div}(\lambda \text{ grad } t) + \frac{qv}{c\gamma}, \quad (6.28)$$

якщо λ – величина постійна, то

$$\frac{dt}{d\tau} = a\nabla^2 t + \frac{qv}{c\gamma}, \quad (6.29)$$

де $a = \frac{\lambda}{c\gamma}$ – коефіцієнт температуропровідності в м²/год. Він характеризує швидкість вирівнювання температури в нерівномірно нагрітому тілі.

c – теплоємність, ккал/(кг·град)

γ – питома маса тіла, кг/дм³

qv – об'ємна продуктивність джерел тепла, ккал/(м³·год). Фізично qv дорівнює кількості тепла, що виділяється джерелами в одиниці об'єму тіла в одиницю часу;

$\nabla^2 t$ – диференціальний оператор другого порядку (оператор Лапласа).

У прямокутних координатах

$$\nabla^2 t = \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2}. \quad (6.30)$$

Для стаціонарного режиму, тобто температури стінки t_{c_1} і t_{c_2} постійні, причому $t_{c_1} > t_{c_2}$, рівняння теплопровідності має вигляд

$$\nabla^2 t + \frac{qv}{\lambda} = 0. \quad (6.31)$$

Як співвідношення, що позв'язує щільність теплового потоку на межі тіла, температури поверхні тіла t_c і навколишнього середовища, тобто рідини або газу t_p прийнятий закон Ньютона-Ріхмана:

$$q_c = \beta(t_c - t_p), \quad (6.32)$$

де β – коефіцієнт тепловіддачі, ккал/(м²·год·град) і чисельно зарівнює q_c при $t_c - t_p = 1$ °С.

Фізично коефіцієнт β характеризує інтенсивність теплообміну між поверхнею тіла та рідиною, що оточує його, або газом.

Як бачимо з рівняння, β не залежить від координат і часу та від різниці ($t_c - t_p$). Отже, те, що тепло віддається нагрітим шлаком Q_1 витрачається на нагрів холоднішого тіла – пуансона Q_2 і на компенсацію втрат тепла в навколишнє середовище, які не перевищують 5...7 % від запасеного тепла шлаком і ним можна нехтувати.

Тоді тепловий баланс буде представлений як:

$$Q = Q_1 = Q_2, \quad (6.33)$$

де, Q – теплове навантаження апарату.

Якщо теплообмін протікає без зміни агрегатного стану теплоносіїв, то рівняння (6.33) можна записати у вигляді

$$Q = G_1 (\dot{I}_{1н} - \dot{I}_{1к}) = G_2 (\dot{I}_{2н} - \dot{I}_{2к}), \quad (6.34)$$

де $\dot{I}_{1н}$, $\dot{I}_{1к}$ – ентальпія гарячого теплоносія на вході й виході апарату;

$\dot{I}_{2н}$, $\dot{I}_{2к}$ – початкова й кінцева ентальпія холодного теплоносія.

Значення ентальпії запишемо у вигляді

$$I_p = C_{1н} \cdot t_{1н}, \quad (6.35)$$

тоді рівняння (6.34) набуває такого виразу:

$$Q = G_1 (C_{1н} \cdot t_{1н} - C_{1к} \cdot t_{1к}) = G_2 (C_{2к} \cdot t_{2к} - C_{2н} \cdot t_{2н}), \quad (6.36)$$

де G_1, G_2 – масова витрата нагрітого й холодного теплоносія відповідно;

$C_{1н}, C_{1к}$ – середні питомі теплоємності нагрітого теплоносія в діапазоні зміни температур ($0 \dots t_{1н}$) на вході в апарат і ($0 \dots t_{1к}$) на виході з апарату, відповідно;

$C_{2н}, C_{2к}$ – середні питомі теплоємності холодного теплоносія в діапазоні ($0 \dots t_{2н}$) і ($0 \dots t_{2к}$), відповідно.

Загальна кінетична залежність для процесів теплопередачі, що виражає зв'язок між тепловим потоком Q' і поверхнею теплообміну F , є основним рівнянням теплопередачі:

$$Q' = K \cdot F \cdot \Delta t_{сеп} \cdot \tau, \quad (6.37)$$

де K – коефіцієнт теплопередачі, що визначає середню швидкість передачі тепла уздовж всієї поверхні теплообміну;

$\Delta t_{\text{сер}}$ – середня різниця температур між теплоносіями, що визначає середню рушійну силу процесу теплопередачі або температурний натиск;

τ – час;

F – розрахункова поверхня теплообміну в м^2 .

Тепловий розрахунок виконаний при спільному розв'язуванні таких основних рівнянь, як рівняння теплового балансу (6.33) і рівняння теплопередачі (6.27).

За початкові значення прийнято:

- маса охолоджуваного алюмінієвого шлаку, 200 кг;
- склад флюсу - 50 % NaCl і 50 % KCl.

Після рішення рівнянь, маємо

$$Q = 82832 \text{ кДж} = 19768,7 \text{ ккал.}$$

З рівняння теплопередачі знаходимо тепловий потік Q_1 :

$$Q_1 = K \cdot F \cdot \Delta t_{\text{сер}} \cdot \tau .$$

Отримуємо такі конструктивні значення:

$F=3,13 \text{ м}^2$ - поверхня теплообміну; $\Delta t_{\text{сер}}=200 \text{ }^\circ\text{C}$

$K = \frac{\lambda}{\delta}$ - коефіцієнт теплопередачі, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$

Де $\lambda=45 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$; $\delta = 120 \text{ мм}$ – товщина стінки.

$K = \frac{45}{0,2} = 375 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$; $\tau = 1 \text{ с.}$

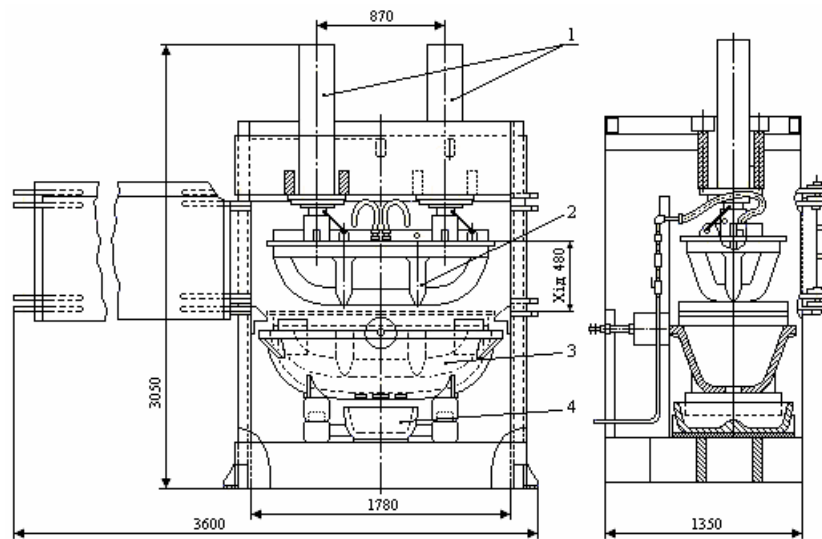
$Q_1 = 234750 \text{ Вт} \cdot \text{с} = 234750 \text{ Дж} = 234,75 \text{ кДж}$

Час охолодження гарячого алюмінієвого шлаку до температури $400 \text{ }^\circ\text{C}$ складає

$$\tau = \frac{Q}{Q_1} = \frac{82832 \text{ кДж}}{234,75 \text{ кДж/с}} = 352,85 \text{ с} = 5,88 \text{ хв.}$$

Охолоджуючим агентом є оборотна вода (або тосол) з початковою температурою до $+20 \text{ }^\circ\text{C}$. За умови, що кінцева температура води на виході з апарату буде не більш $40 \text{ }^\circ\text{C}$, тоді витрата її складає $175 \text{ м}^3/\text{год}$. На підставі теплового розрахунку розроблена конструкція пресу (рис. 6.14) із силою пресування 80 т . Використовується два гідроциліндри із зусиллям по 40 т кожен, з робочим тис-

ком у гідравлічній системі 160 кгс/см², ходом штоку 500 мм і об'ємом шлаківниці 0,27 м³).



1-гідроциліндр; 2-пуансон; 3-шлаківниця; 4- виливниці

Рисунок 6.14 – Установа для витягування металу з алюмінієвого шлаку

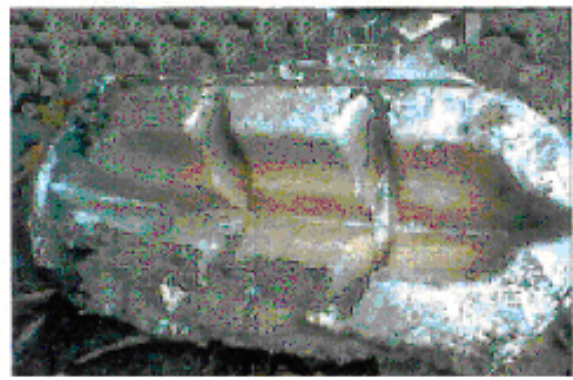
У табл. 6.13 представлена технічна характеристика установки для витягування металу з гарячого алюмінієвого шлаку. На рис. 6.15 показані фрагменти пресування та реальний шлаковий «пресзалишок», який містить 3 % алюмінію, при початковому вмісті 52 %.

Таблиця 6.13 – Технічна характеристика установки з переробки алюмінієвих гарячих шлаків

| Характеристика | Величина |
|--|-------------|
| 1. Номінальне зусилля пресування, тс | 80 |
| 2. Номінальний тиск робочої рідини в гідросистемі, кгс/см ² | 160 |
| 3. Максимальний хід штоку гідроциліндра, мм | 500 |
| 4. Розміри камери пресування, м | |
| • довжина | 1,78 |
| • ширина | 0,86 |
| 5. Об'єм шлаківниці, дм ³ | 270 |
| 6. Час циклу охолодження, хв. | 5 15 |
| 7. Встановлена потужність електроустаткування, кВт | 30 |
| 8. Маса пресу без оснащення і мастилостанції, т | 6,98 |
| 9. Габаритні розміри, м | |
| • довжина (при відкритих дверях) | 2,41 (4,18) |
| • ширина | 1,68 |
| • висота | 3,05 |



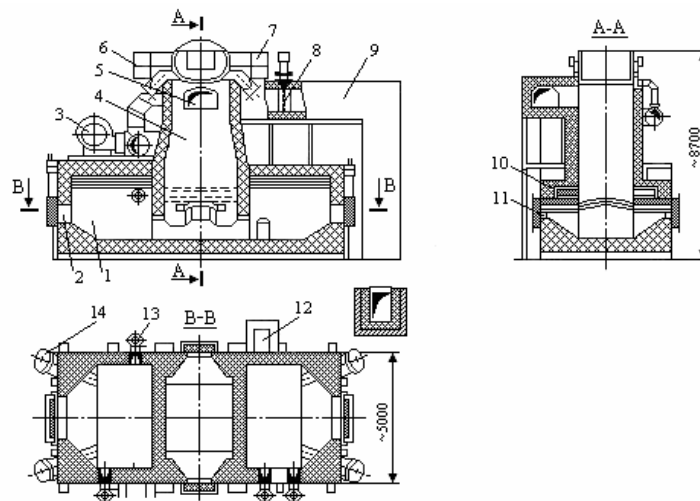
перед пресуванням



після пресування

Рисунок 6.15 – Фрагменти процесу переробки алюмінієвого шлаку

Шахтні печі. Необроблений великогабаритний лом, забруднений механічно зв'язаним залізом, доцільно переплавляти в шахтних печах. Ці печі працюють з вищим тепловим ККД (~ 60 %), оскільки завантажувана й рухома зверху вниз шихта прогрівається назустрічними гарячими газами, що виділяються. У піч можна завантажувати майже не оброблену шихту без підсушки (вологу) об'ємом до 10м³ за одне завалення, що підвищує продуктивність печі та праці обслуговуючого персоналу. Існує декілька різновидів шахтних печей. Один з варіантів конструкції представлений на рис. 6.16.



1- нагрівальна камера; 2- робоче вікно; 3- вентилятори; 4- шахти; 5- отвір для виведення газів у свині; 7- пневмоциліндр; 8- шибер; 9- свині; 10- вікна для виведення димових газів; 11- робоче вікно в шахті; 12- кишені; 13- форсунки; 14- газодинамічний насос.

Рисунок 6.16 – Схема шахтної печі безперервного плавлення

Піч складається з шахти і двох ванн-копильників місткістю по 4т кожна, які сполучаються з шахтою подовжніми й поперечними жолобами. Шахта з похилим убік копильників подом відділя-

ється решітками, що запобігають попаданню в копильники залізних припрацювань, що скупчуються на поду шихти неоплавлені елементи шихти періодично видаляють через бічні вікна.

Шихта нагрівається швидкісними, високонапірними пальниками, розташованими на різних рівнях по висоті шахти. При цьому проводять диференційований нагрів площі печі: зменшують або збільшують нагрів шихти, що міститься на черені або на якомусь іншому рівні шахти печі. Найбільший ефект досягається, коли шахтні печі працюють як оплавочні. Проте при експлуатації таких печей у комбінації з іншими плавильними печами отримують ще більшу економічну ефективність.

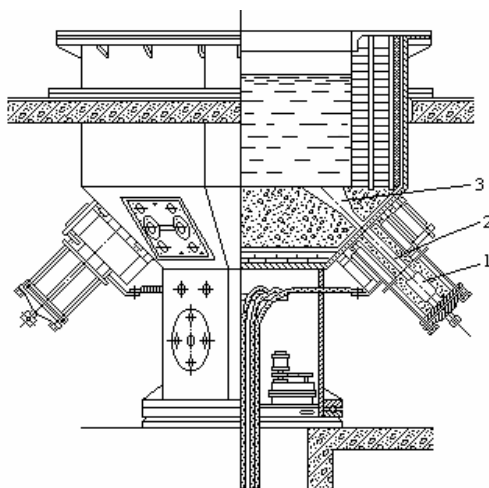
Електричні плавильні печі. На виробництві найчастіше застосовують індукційні електричні печі тиглів і каналних промислової частоти. На вітчизняних заводах з переробки вторинної алюмінієвої сировини каналні індукційні печі не застосовують. За кордоном використовують такі печі місткістю 3...20 т.

Принцип індукційного нагріву полягає в перетворенні енергії електричного поля, що поглинається електропровідним об'єктом і нагрівається, в теплову. У такий спосіб нагріву можна:

- 1) передати електричну енергію індуктора в матеріал, що нагрівається, не вдаючись до контактів;
- 2) виділити тепло безпосередньо в об'єкті, що нагрівається. У результаті теплову енергію використовують більш ефективно, збільшуючи швидкість плавлення металу.

Канальна індукційна піч (рис. 6.17) за принципом дії представляє своєрідний трансформатор, вторинною обмоткою якого служить U-подібний канал у футерівці череневого каменя, заповнений металом. Первинна обмотка - мідна трубка у вигляді спіралі, що охолоджується проточною водою. U-подібний канал охоплює спіраль первинної обмотки, усередині спіралі розміщується магнітопровід.

Змінний струм, проходячи первинною обмоткою, утворює навколо себе та вторинної обмотки змінне магнітне поле, що створює в каналі ЕРС індукції. Струм, що виник в каналі, нагріває метал, який перебуває в ньому, і внаслідок його циркуляції нагріває весь металу в печі.



1, 2 – горизонтальний і вертикальний канал, відповідно; 3 – ванни донної індукційної одиниці

Рисунок 6.17 – Пристрій алюмінієвої каналної печі ІАК-25К

Електричні каналні печі складаються з двох основних частин: шахти та індукційної нагрівальної системи (подовий камінь з каналом). Кожух печі виготовляють з листової сталі, шахту футерують вогнетривкою цеглиною. Кожух подового каменя виготовляють з немагнітних сплавів і футерують методом набивання вогнетривкою крихтою з кріпильним. Канали, що охоплюють первинну котушку й розташовані в камені, виконують при набиванні футерівки за шаблоном. Піч ремонтують, коли метал повністю злився.

Індукційні каналні печі мають такі переваги:

- 1) невисокі втрати металу на чад;
- 2) можливість плавки без флюсу;
- 3) високі тепловий ККД (70 %) і велику продуктивність.

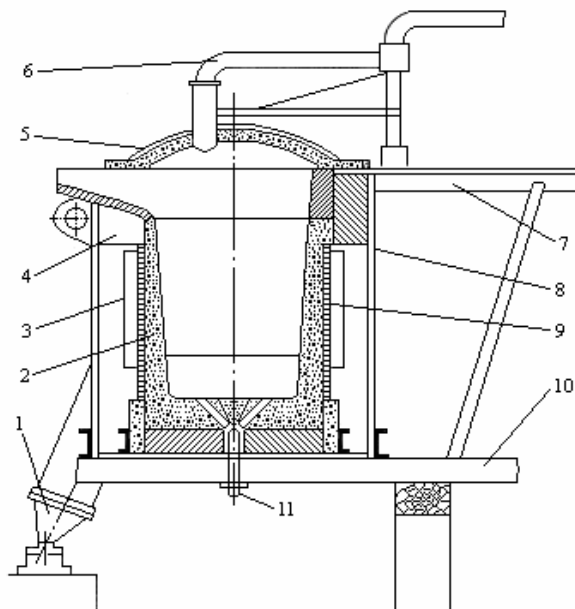
До недоліків слід віднести:

- 1) необхідність залишку в печі металу від попередньої плавки, що ускладнює перехід на плавку сплаву, відмінного за хімічним складом від попереднього;
- 2) заборона па плавку лому із залізними припрацюваннями;
- 3) заростання каналів унаслідок осадження оксидів алюмінію на їх внутрішніх стінках і тому - зниження інтенсивності циркуляції металу у ванні.

Індукційні тигельні печі промислової частоти також працюють за принципом трансформатора. Первинною обмоткою є трубчастий охолоджуваний проточною водою індуктор, навколишній тигель печі. Вторинна обмотка - метал у тиглі.

Первинна котушка із зовнішнього боку укріплена системою колон-магнітопроводів, які концентрують індуковане магнітне поле. Магнітопроводи запобігають неконтрольованому нагріву кожуха печі вихровими струмами. Піч гідравлічним циліндром повертається навколо осі й метал зливають у ківш. Для компенсації індуктивного реактивного струму між обома пічними фазами встановлюють батарею конденсаторів для підвищення і вирівнювання $\cos\phi$, що коливається під час роботи печі. Індукційні печі промислової частоти мають місткість 3...10 т, продуктивністю до 50 т/добу, з витратою електроенергії - 500 кВт·ч/т.

Тигель пічі ІАТ-6 (рис. 6.18) має таку технічну характеристику: споживана потужність 1100 кВт, потужність живлячого трансформатора 1300 кВт, місткість 6,0 т, частота живлячого струму 50 Гц, напруга в індукторі (номінальна) 1052В, температура нагріву 750 °С, час розплавлення та перегріву 30 години, питома витрата електроенергії 550...600 кВт·ч/т, добова продуктивність 30 т/добу, витрата води на охолодження індуктора до 17 м³/год, маса металоконструкцій електропечі 21,6 т, загальна маса електропечі з розплавленим металом 39,6 т.



1-гідроциліндр повороту печі; 2- тигля; 3- магнітопроводи; 4- кришки осі повороту печі; 5- кришки; 6- газохід; 7- робочий майданчик; 8- кожух; 9- індуктор; 10- рами; 11- електрод контролю футерівки

Рисунок 6.18 – Індукційний тигель алюмінієвої печі ІАТ-6М

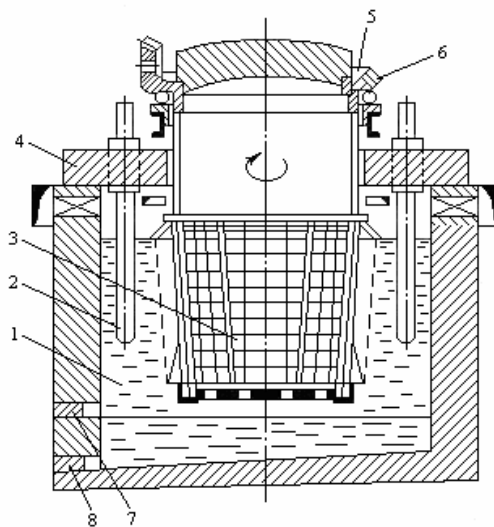
Індукційні печі тиглів промислової частоти мають такі переваги:

- 1) низькі втрати металу на чад;
- 2) високий тепловий ККД;
- 3) проведення плавки без флюсу або з мінімальною його кількістю.

До недоліків можна віднести:

- 1) заборона на плавку сировини із залізними припрацюваннями;
- 2) необхідність наявності в тиглі залишку (болото) металу від попередньої плавки.

Слід зазначити, що в печах цього типу мають місце два концентричні провідники: зовнішній - індуктор і внутрішній - розплавлений метал. Оскільки струми в них йдуть у різних напрямках, вони повинні відштовхуватися. У результаті відбувається підняття середньої частини ванни, що зумовлює енергійне перемішування металу, яке прискорює процеси розчинення й вирівнювання хімічного складу сплавів. Цей ефект інтенсифікує окислення металу. Захист флюсом складний, оскільки він стікає до стінок тигля. Плавку лому з великою кількістю залізних припрацювань рекомендується проводити в циліндровій сольовій ванні (рис. 6.19), у якій розплав (45 % NaCl; 45 % KCl; 10% Na₃AlF₆) служить гріючим опором. Змінний струм, що підводиться до трьох занурених сталевих електродів, нагріває розплав до 800...850 °С. Решітчасту корзину, заповнену шихтою, опускають у сольовий розчин і обертають у процесі нагріву.



1 – ванна; 2 – електроди; 3 – корзини; 4 – кришки; 5 – зубчатий вінець; 6 – куль;
7 – лійки для зливу флюсу; 8 – шпуровий отвір

Рисунок 6.19 – Електрична сольова оплав очна піч

Оплавлений алюміній стікає на дно футерованої шамотом ємності. Залізні припрацювання залишаються в корзині, яку витягують з печі, спорожняють і завантажують наступною порцією алюмінієвої кускової сировини. Алюмінієвий сплав зливають через донну лютку у виливниці. Металургійний вихід при такій плавці складав 99 %, витрата флюсів 100 кг/т, витрата електроенергії 400 кВт·год/т.

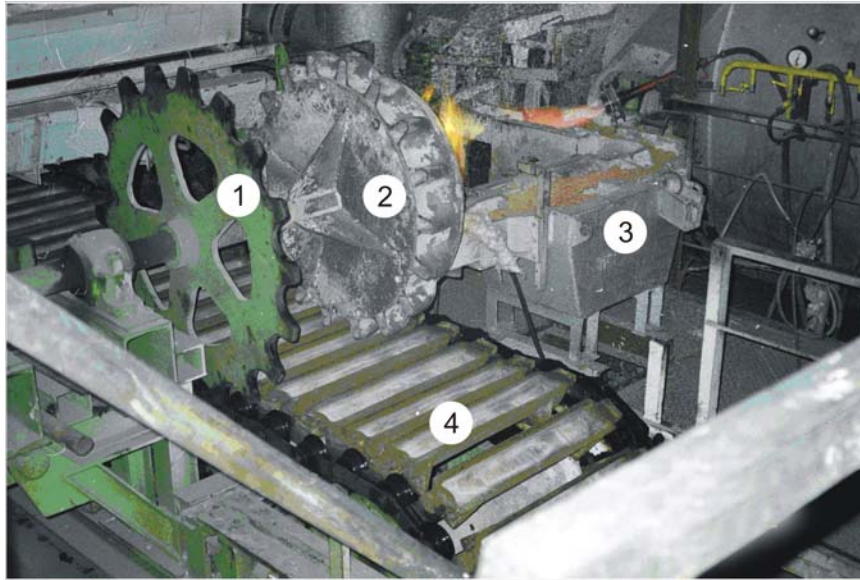
6.5 Розливання та обробка сплавів

На більшості підприємств вторинної кольорової металургії розливання металів проводять у виливниці розливної машини конвеєрного типу для отримання чушок масою до 15 кг. У тих випадках, коли вторинні сплави за хімічним складом близькі або відповідають сплавам, що готуються з первинного металу, їх відливають не тільки в чушки, але і в заготівку круглого, або прямокутного, суцільного або порожнього перетинів.

Круглі зливки використовують для отримання профілів, прутків, поковок і штампувань, труб і дроту. За зовнішнім діаметром сортамент відливних злинок умовно поділити на чотири групи: до 200; 200...400; 400...800 і більше 800мм. Довжину відливних злинок прагнуть довести до максимально можливої для підвищення придатного виходу. Плоскі зливки-сляби використовують переважно для плющення листів. Товщина слябів найчастіше 200... 400 мм і ширина 900...2100 мм.

Для розкислювання сталі застосовують алюмінієві сплави, які розливають у гранули. У цьому випадку потік рідкого алюмінію направляють у воду, а потім гранули сушать і відправляють споживачам. Можливо отримати гранули шляхом розпилювання рідкого металу повітрям або інертним газом.

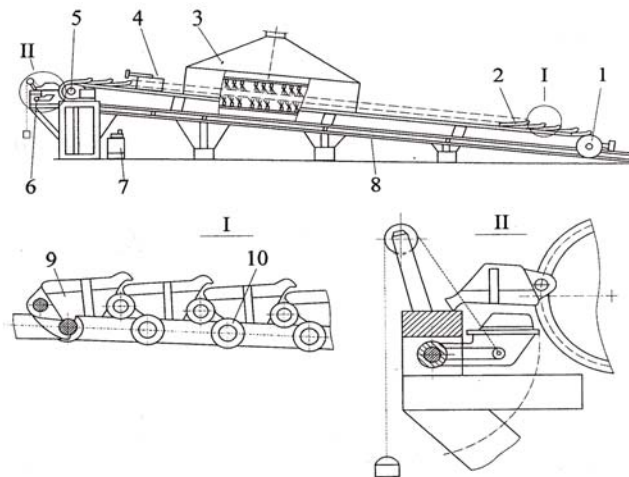
Алюмінієві чушки масою до 15 кг отримують на технологічних лініях, що складаються з мікзера (печі), пристрою фільтрації й безокислювального розливання металу (рис. 6.20) у виливниці ливарного конвеєра, установки для охолодження чушок, чушкоукладчика та ділянки обв'язування пакетів.



1-синхронізатор, 2-блок безокислювального розливу, 3-блок фільтрування, 4-конвейер розливний.

Рисунок 6.20 – Пристрій фільтрації та безокислювального розливання металу у виливниці

Ливарний конвеєр (рис. 6.21) є зварною рамою, на якій встановлені приводний вал з провідними зірочками, натяжна станція, ланцюг з виливницями, маркувальний пристрій і система охолодження.



1 – натяжна станція; 2 – ланцюг з виливницями; 3 – система охолодження; 4 – клеймувач; 5 – привід ливарного конвеєра; 6 – кантує чушок; 7 – пристрій мастила ланцюга; 8 – рама конвеєра; 9 – виливниця; 10 – ролик ланцюга

Рисунок 6.21 – Ливарний конвеєр

З переднього кінця до рами кріплять кант чушок з приймальним транспортером для передачі чушок на установку струменевого охолодження і укладальник чушок, рис. 6.22.

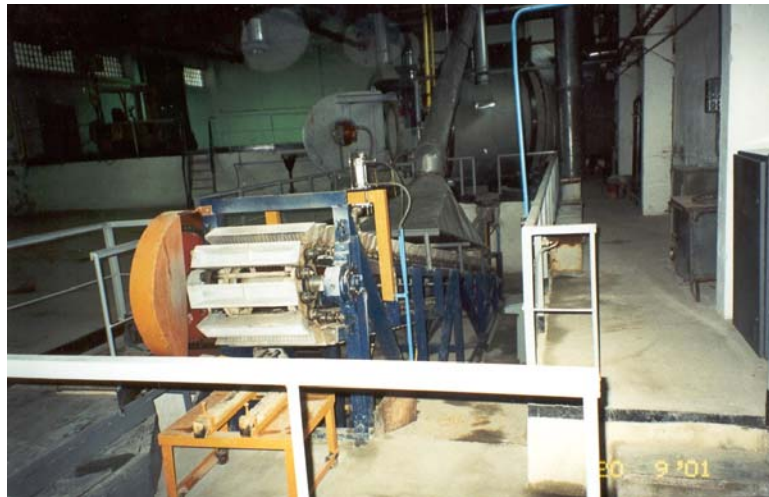
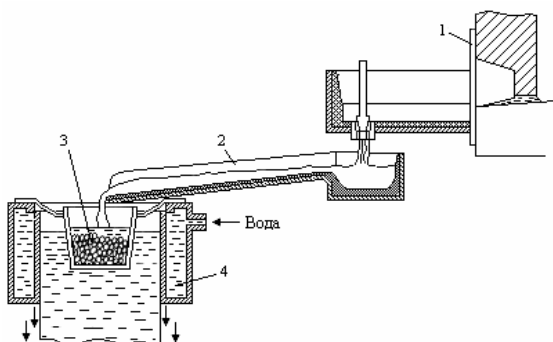


Рисунок 6.22 – Ливарний конвеєр (головка конвеєра), маса чушки бкг

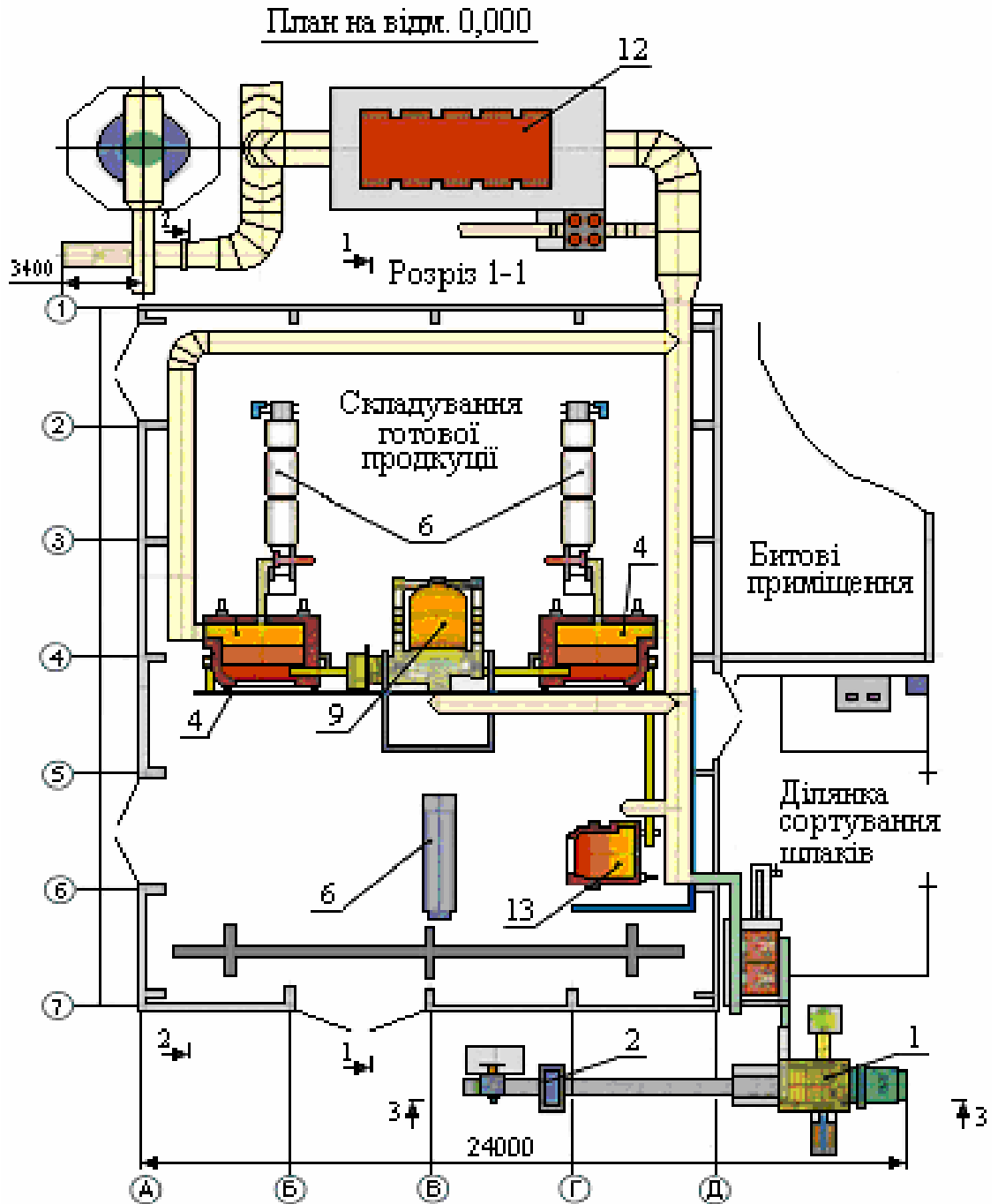
Зливки різних перетинів (порожнисті й суцільні круглі, прямокутні) відливають методом напівбезперервного або безперервного литва, суть якого полягає в безперервній подачі рідкого металу в спеціальний водоохолоджуваний кристалізатор. При відливанні круглих і плоских злиwkів широко застосовують кристалізатори різних конструкцій, що складаються з корпусу охолоджувача та гільзи-кристалізатора, що виготовляються з алюмінієвих сплавів, рис. 6.23. Застосовують також відливання злиwkів у електромагнітні кристалізатори. Литво з формуванням злитка електромагнітним полем дозволяє повністю виключити механічну взаємодію між злитком і кристалізатором, що забезпечує високу якість поверхні. Все більше в світі набувають поширення суміщені процеси безперервного литва та плющення металів. Роботи в цьому напрямку були розпочаті в 30-х роках минулого століття в США і СРСР як для кольорових металів, так і їх сплавів.



1- піч; 2- жолоби; 3- кусковий фільтр;
4- кристалізатор.

Рисунок 6.23 – Схема безперервного вертикального литва алюмінієвих злиwkів

На рис. 6.24. представлений аванпроект цеху з переробки алюмінієвого лому потужністю 12,0 тис.т/рік. Слід звернути увагу, що час плавки менше часу розливання, при литві чушок менше 10 кг до однієї печі встановлюють два поворотні міксери зі своїми розливними конвеєрами.



1-дробилка лому; 2,3-магнітний сепаратор; 4-міксер; 5-дозатор; 6-конвейер; 7-пульт; 8-вібраційний завантажувач; 9-піч роторна, похила; 10-циклон; 11-рукавний фільтр; 12-котел утилізатор; 13-міксер

Рисунок 6.24 – Цех з переробки алюмінієвого лому виробничою потужністю 12000 т/рік

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Лёгкие цветные металлы и сплавы. Справочник. Т2. Подвишенский С.Н., Теслицкая М.В. – М.: ЦНИИЭИцветмет, 1999. – 256 с.
2. World Metal Statistics. 1998. October
3. Сергеев В.В., Галицкий Н.В., Киселев В.П., Козлов В.М. Металлургия титана. – М.: Металлургия, 1971. – 320 с.
4. Уткин Н.И. Металлургия цветных металлов. – М.: Металлургия, 1986. – 438 с.
5. Уткин Н.И. Производство цветных металлов. – М.: «Интермет Инжиниринг», 2000. – 442 с.
6. Осинцев О.Е. Структура и свойства тугоплавких металлов и сплавов на их основе. – М.: МГАТУ им. К.Э.Циалковского, 1997. – 236 с.
7. Гудима Н.В., Шейн Я.П. Краткий справочник по металлургии цветных металлов. М.: Металлургия, 1975.
8. Севрюков Н.Н. и др. Общая металлургия. 3-е изд. – М.: Металлургия. – 1976.
9. Неустроев А.А. Основы металлургического производства (цветная металлургия). – М.: Металлургия. – 1984.
10. Koch U., Thomson M.S. and Nardone V.C. Structure and properties of industrial aluminum forms // The 4-th International Conference on Aluminum Alloys, USA, 1995. – P. 387-394.
11. Harte A.M., Nichol S. Scale-up issues related to producing Cymat stabilized aluminum foam // Cellular metal foaming technology, MIT Verlag. Bremen, Germany, 2001. – p.49-55.
12. Макаров С.Г. Производство алюминиевых сплавов: состояние и перспективы // Металлург. – 2002. – №11. – С. 36-38.
13. Paterson A.E. Aluminium word. – 2002. – V.1. – №2. – P. – 112-113.
14. Колобов Г.А., Бредихин В.Н., Чернобаев В.М. Сбор и обработка вторичного сырья цветных металлов. – М.: Металлургия, 1992. – 228 с.
15. Paschen P., Altenpohe D.G. // Aluminium. – 2001. – №1-2. – P. 8-13.
16. Макаров Г. Актуальные проблемы рециклирования алюминия в России // Металлоснабжение и сбыт. – 2003. – №12. – С. 61-63.
17. Металлургия вторичных цветных металлов и сплавов. Попов В.А., Золотухин В.А., Болденков В.И. и др. – Севастополь: «Вебер», 2003. – 347с.
18. Кожанов В.А., Чернобаев В.М., Попов В.А. Металлургия вторичных металлов на вторичных ролях // Металлургический компас. Украина-Мир. – 2006. – №5. – С. 20-24.
19. Углубленное нормирование качества поставок лома и отходов – залог повышения конкурентоспособности алюминиевого литья / В.М. Чернобаев, В.А. Попов, Л.Г. Скребина и др. // Металл и литье Украины. – 2005. – №11. – С. 31-37.
20. Шевелев А.И. Применение алюминиевых сплавов // Металл и литье Украины. – 2004. – №11. – С. 39-42.
21. Гасик М.И., Погребняк А.И., Овчарук А.Н. Электротехнический алюминий – альтернатива вторичному алюминию для раскисления стали // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2002. – №5. – С. 21-24.
22. Серов А.И., Ярославцев Ю.Г., Смоляков В.В. Комплексный алюминиевый сплав из вторичных материалов для раскисления стали // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2003. – №2. – С. 37- 38.
23. Серов А.И., Ярославцев Ю.Г. Разработка и опробование нового алюминиевого раскислителя на выпуске стали в ковш // Сталь. – 2003. – №1. – С. 45-47.
24. Процессы блокирования алюминием реакционной зоны при вдувании в металл порошкообразных реагентов / Г.А. Исаев, В.А. Кудрин, Н.А. Смирнов, И.А. Магидсон // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 2002. – №9. – С. 17-19.
25. Стасовский Ю.Н. Перспективы развития производства полуфабрикатов из цветных металлов с использованием действующих и новых мощностей // Металл и литье Украины. – 2000. – №9-10. – С. 39-45.
26. Кайбаш В.А., Резняков А.А. Оборудование предприятий вторичной цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1980. – 408 с.
27. Целиков А.И. Металлургические машины и агрегаты: настоящее и будущее. – М.: Металлургия, 1979. – 144с.
28. Бережной В.Л. Проекты переоборудования традиционных процессов под скоростное прессование с активно действующим трением // Кузнечно - штамповочное производство. – 2001. –

№10. – С. 44-46.

29. Шевелев А.И., Сынков С.Г., Крымов В.Н. Холодное гидропрессование вторичных алюминиевых сплавов // *Металл и литье Украины*. – 2002. – №7-8. – С. 61-64.
30. Бейгельзимер Я.Е., Варюхин В.Н. Эфрос Б.М. Физическая механика гидростатической обработки материалов. – Донецк: ДонФТИ НАНУ, 2000. – 196 с.
31. Бейгельзимер Я.Е., Шевелев А.И. К вопросу о развитии моделей разрушения при обработке металлов давлением // *Металлы*. – 2003. – №5. – С. 81-86.
1. Шевелев А.И. Методы обработки давлением в переработке вторичных цветных металлов // Удосконалення процесів і обладнання обробки тиском в металургії і машинобудуванні: Темат. зб. наук. праць. – Краматорськ, 2006. – С. 395-398.
32. Бейгельзимер Я.Е., Шевелев А.И., Сынков С.Г. Возможности уплотнения образцов из алюминиевой стружки методом винтовой экструзии // *Порошковая металлургия*. – 2004. – №11-12. – С. 1-5.
33. Шевелев А.И., Сынков С.Г. Особенности прессования оловянно - свинцовых сплавов с высокими степенями вытяжки // *Наукові праці Донецького національного технічного університету: Серія «Металургія»*.-Донецьк, 2004. – Вип.73. – С. 100-105.
34. Шевелев А.И., Бейгельзимер Я.Е. Технологическая пластичность вторичных алюминиевых сплавов при обработке давлением // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2003. – №3. – С. 45-48.
35. Шевелев А.И. Создание комплекса по переработке лома и отходов цветных металлов // *Металл и литье Украины*. – 2004. – №3-4. – С. 45-46.
36. Шевелев А.И. Участок для прессования вторичных цветных металлов // Удосконалення процесів і обладнання обробки тиском в металургії і машинобудуванні: Темат. зб. наук. праць.-Краматорськ, 2005. – С. 618-623.
37. Шевелев А.И., Крымов В.Н. Гидропрессование вторичных алюминиевых сплавов // *Физика и техника высоких давлений*. – 2002. – Т.12. – №4. – С. 106-109.
38. Шевелев А.И., Сынков С.Г., Бейгельзимер Я.Е. Гидропрессование высокоточной трубной заготовки конструкционного назначения из вторичных алюминиевых сплавов // *Металл и литье Украины*. – 2005. – №1-2. – С. 38-42.
39. Бейгельзимер Я.Е., Шевелев А.И., Сынков С.Г., Прессование вторичных алюминиевых сплавов полунепрерывным методом// *Металл и литье Украины*. – 2006. – №3-4. – С. 51-53.
40. Шевелев А.И., Сынков С.Г. Вторичные алюминиевые сплавы электротехнического назначения // *Металл и литье Украины*. – 2003. – №6. – С. 44-46.
41. Винтовая экструзия – процесс накопления информации / Я.Е. Бейгель-зимер, В.Н. Варюхин, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков. – Донецк: Фирма ТЕАН, 2003. – 87 с.
42. Шевелев А.И., Бейгельзимер Я.Е., Сынков С.Г. Обработка литых вторичных алюминиевых сплавов методом винтовой экструзии // *Известия Вузов. Цветная металлургия*. – 2004. – №4. – С. 54-57.
43. Новые пути практического применения винтовой экструзии / Я.Е. Бейгельзимер, А.В. Решетов, С.Г. Сынков и др. // *Совершенствование процессов и оборудования обработки давлением в металлургии и машиностроении: Тематич. сб. научн. трудов.-Краматорск, 2004. – С. 358-363.*
44. Сынков С.Г., Бейгельзимер Я.Е., Шевелев А.И. Прессование прутков из стружки алюминиевых сплавов // *Металл и литье Украины*. – 2003. – №9-10. – С. 48-50.
45. Осинцев О.Е., Фёдоров В.Н. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки. Справочник. -М.: Машиностроение. – 2004. – 336 с.
46. Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Теория пирометаллургических процессов. – М.: Металлургия, 1993. – 384 с.
47. Козлов В.А., Набойченко С.С., Смирнов Б.Н. Рафинирование меди. – М.: Металлургия, 1992. – 268 с.
48. Металлургический комплекс стран СНГ экономический аспект. Романцев В.А., Юзов О.В., Рубинштейн Т.Б. и др. М., МИСИС. – 2003. – 208 с.
49. Переработка лома аккумуляторов в Италии и США. Экспрессинформация. М.: ЦНИИЭИЦМ, 1987. – Вып. 10; Вып. 22.
50. Разработка технологии переработки аккумуляторного лома, НИР № Р-004460, ВНИИЦВЕТ-МЕТ, Усть-Каменогорск, 1973. – 75 с.

51. Карл Ф. Ламм. Metallургический завод по производству свинца и серебра Браубах Гмбх, III Международный симпозиум "Вторичные металлы", М., 1999.
52. Смирнов В.И. Шахтная плавка в металлургии цветных металлов, Metallургиздат, Свердловск, 1955. – 368 с.
53. Шиврин Г.Н. Metallургия свинца и цинка, М.: Metallургия, 1982. – 206 с.
54. Лоскутов Ф.М. Metallургия свинца. – М.: Metallургия, 1965. – 528 с.
55. Воган Д., Крейг Дш. Химия сульфидных минералов. – М: Мир, 1981. – 575 с.
56. Ловчиков В.С. Щелочное рафинирование свинца. – М.: Metallургия, 1964. –148 с.
57. Физико-химические основы сульфидирования мышьяксодежащих соединений // Исабаев. С.М., Пашинкин А.С., Мильке Э.Г. – Алма-Ата; Наука, 1986. – 84 с.
58. Тарасов А.В., Бессер А.Д., Мальцев В.И., Сорокина В.С., Metallургическая переработка вторичного свинцового сырья. – М: ГИНЦВЕТМЕТ, 2003. – 224 с.
59. Макаров С.Г. Производство алюминиевых сплавов: состояние и перспективы // Metallург. – 2002. – №11. – С. 36-38.
60. Колобов Г.А., Бредихин В.Н., Чернобаев В.М. Сбор и обработка вторичного сырья цветных металлов. – М.: Metallургия, 1992. – 228с.
61. Купряков Ю.П., Радзиховский В.А. Сбор и заготовка лома и отходов цветных металлов. – М.: Metallургия, 1988. – 158с.
62. Metallургия вторичных цветных металлов и сплавов. В.А. Попов, В.А. Золотухин, В.И. Болденков и др.-Севастополь: «Вебер», 2003. – 347с.
63. Кожанов В.А., Чернобаев В.М., Попов В.А. Metallургия вторичных металлов на вторичных ролях // Metallургический компас. Украина-Мир. – 2006. – №5. – С. 20-24.
64. А.с.1625528, МКИ В 02 С 18/22. Ножевая дробилка стержнеобразных материалов / В.Н. Бредихин, А.И. Шевелев, В.А. Булкин и Б.Г. Зиновьев (СССР). – №4668974/33. Заявлено 30.03.89. Оpubл. 07.02.91. Бюл. №5. – 3 с.
65. А.с.1502098, МКИ В 02 С 18/22. Способ переработки кабельного лома и установка для его осуществления / В.Н. Бредихин, А.И. Шевелев и В.М. Чернобаев (СССР). – №4296077/23-33. Заявлено 12.08.87. Оpubл. 23.08.89. Бюл. №31. – 5 с.
66. Шевелев А.И., Бредихин В.Н., Старчик Л.П. Радиометрическая сепарация лома и отходов цветных металлов // Обзорная информация: ЦНИИЭ и ИЦМ.-Москва, 1990.-Вып.5.-48с.
67. Бредихин В.Н., Шевелев А.И. Разделение лома и отходов цветных металлов по электропроводности // Обзорная информация: ЦНИИЭ и ИЦМ. – Москва, 1987. – Вып.1. – 48 с.
68. Шевелев А.И., Бредихин В.Н., Старчик Л.П. Комплекс оборудования радиометрической сепарации низкокачественных кусковых отходов медных сплавов // Цветные металлы. – 1993. – №7. – С. 56-59.
69. Бредихин В.Н., Шевелев А.И., Старчик Л.П. Автоматизированная сортировка отходов цветных металлов // Цветная metallургия. – 1990. – №8. – С. 77-79.
70. Бейгельзимер Я.Е., Варюхин В.Н. Эфрос Б.М. Физическая механика гидростатической обработки материалов. – Донецк: ДонФТИ НАНУ, 2000. – 196 с.
71. Высокие давления в современных технологиях обработки материалов / Б.И. Береснев, К.И. Езерский, Е.В. Трушин, Б.И. Каменецкий. – М.: Наука, 1988. – 245 с.
72. Шевелев А.И. Новые технологии получения изделий из вторичных цветных металлов // Metall и литье Украины. – 2004. – №6 – С. 32-36.
73. Шевелев А.И. Разработка и реализация технологии извлечения алюминия из шлама, образующегося при переработке алюминиевого лома // Metall и литье Украины. – 2005. – №11-12. – С. 42-47.
74. Шевелев А.И. Совершенствование технологии изготовления оловянно-свинцовых прутков малого диаметра // Metallургическая и горнорудная промышленность. – 2005. – №1. – С. 54-57.