

1157
Cu

Ni

Co

МЕТАЛЛУРГИЯ
МЕДИ
НИКЕЛЯ
И КОБАЛЬТА

1

МЕТАЛЛУРГИЯ МЕДИ, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА

1

МЕТАЛЛУРГИЯ МЕДИ

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

Допущено Министерством высшего и среднего
специального образования СССР в качестве
учебного пособия для студентов вузов,
обучающихся по специальности «Металлургия
цветных металлов»



И. Ф. ХУДЯКОВ, А. И. ТИХОНОВ,
В. И. ДЕЕВ, С. С. НАБОЙЧЕНКО

АННОТАЦИЯ

Учебное пособие для студентов металлургических вузов. Может быть полезно для инженерно-технических работников промышленных предприятий, а также проектных и научно-исследовательских институтов цветной металлургии.

Состоит из двух частей: 1 — «Металлургия меди» и 2 — «Металлургия никеля и кобальта». В первой части изложены теория и практика производства меди. Даны технологические схемы переработки сырья и промежуточных продуктов, применяемые в настоящее время. Особое внимание уделено вопросам усовершенствования существующих и применения новых процессов переработки сырья, предусматривающих комплексное его использование, интенсификацию производства и охрану воздушного и водного бассейнов.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	5
Глава I. Подготовка медных руд и концентратов к металлургической переработке	17
§ 1. Усреднение и шихтовка	17
§ 2. Сутка мелких материалов	25
§ 3. Окускование мелких материалов	30
Глава II. Окислительный и сульфатизирующий обжиг медных руд и концентратов	45
§ 1. Термодинамика и кинетика реакций окисления сульфидов	45
§ 2. Теоретические основы процесса обжига в кипящем слое	53
§ 3. Обжиг в кипящем слое и его технико-экономические показатели	55
§ 4. Технический контроль и автоматика процесса обжига в кипящем слое	63
§ 5. Перспективы развития процесса обжига и его усовершенствование	65
Глава III. Отражательная плавка медных руд и концентратов	68
§ 1. Поведение отдельных составляющих шихты при отражательной плавке	70
§ 2. Характеристика различных видов топлива	76
§ 3. Приготовление топлива к сжиганию	79
§ 4. Производительность отражательной печи	82
§ 5. Некоторые конструктивные изменения отражательных печей	85
§ 6. Утилизация тепла отходящих газов	88
§ 7. Отражательная плавка и ее технико-экономические показатели	91
§ 8. Новые процессы плавки медных руд и концентратов	99
Глава IV. Электроплавка медных руд и концентратов	114
§ 1. Тепловая работа электрической печи	115
§ 2. Современные конструкции руднотермических электропечей и технология электроплавки	122
§ 3. Технологический контроль и автоматизация процесса электроплавки	135
§ 4. Перспективы развития процесса электроплавки	137
Глава V. Шахтная плавка медьсодержащих материалов	139
§ 1. Значение шахтной плавки и ее разновидности в современной медной промышленности	139
§ 2. Некоторые вопросы теории процессов окислительной шахтной плавки сульфидных медных руд	141
§ 3. Шахтная плавка вторичного медьсодержащего сырья	144
§ 4. Конструкция шахтных печей и технико-экономические показатели процесса плавки	147
§ 5. Технический контроль процесса	157
§ 6. Перспективы дальнейшего применения и усовершенствования шахтной плавки	158

Глава VI. Конвертирование полиметаллических штейнов и черной меди	159
§ 1. Термодинамика реакций конвертирования	159
§ 2. Поведение примесей при конвертировании полиметаллических штейнов и черной меди	167
§ 3. Некоторые сведения о закономерностях движения газов и тепловой работе конвертера	170
§ 4. Конструкция конвертеров для переработки медных и полиметаллических штейнов	173
§ 5. Процесс конвертирования и его технико-экономические показатели	178
§ 6. Переработка медных концентратов в конвертерах	187
§ 7. Контроль и автоматизация процесса конвертирования	191
§ 8. Перспективы дальнейшего усовершенствования процесса конвертирования	195
Глава VII. Переработка отвальных и конвертерных шлаков медеплавильных заводов с целью их комплексного использования	197
§ 1. Значение комплексной переработки шлаков	197
§ 2. Теоретические основы обезжелезивания шлаков и извлечения из них летучих компонентов и железа	200
§ 3. Основные способы обеднения шлаков и их переработки	207
§ 4. Использование обедненных шлаков для производства строительных материалов	215
§ 5. Переработка конвертерных шлаков способом флотации	216
Глава VIII. Огневое рафинирование меди	219
§ 1. Теоретические основы процесса огневого рафинирования меди	219
§ 2. Огневое рафинирование черновой меди и его технико-экономические показатели	226
§ 3. Особенности рафинирования вторичной черновой меди	239
§ 4. Переплавка катодной меди на вайербарсы. Получение бескислородной меди	241
§ 5. Плавка медных катодов в вакууме	246
§ 6. Полунепрерывная и непрерывная отливка медных слитков	248
Глава IX. Электролитическое рафинирование меди	252
§ 1. Теоретические основы процесса	252
§ 2. Оборудование электролизных цехов	267
§ 3. Обслуживание электролитных ванн	270
§ 4. Регенерация электролита	274
§ 5. Пути совершенствования электролиза меди	280
§ 6. Электролизное производство медного порошка	282
§ 7. Электролитическое получение фольги	285
Глава X. Перспективы развития металлургии меди	288
Список рекомендуемой литературы	293

ПРЕДИСЛОВИЕ

В создании материально-технической базы коммунизма большая роль отводится цветной металлургии. В решениях XXV съезда КПСС предусматривается в десятой пятилетке увеличение производства таких цветных металлов, как медь и никель, в 1,2—1,3 раза, увеличение производительности труда на 23—25%. За годы десятой пятилетки будет улучшено качество и расширен ассортимент металлопродукции, снижены затраты на ее производство. Увеличится производство новых экономических профилей проката цветных металлов, медной катанки, фольги и т. д.

Для выполнения задач, поставленных перед цветной металлургией XXV съездом КПСС, потребуется строительство новых предприятий, а также расширение и реконструкция действующих заводов. В медной и никелевой промышленности для переработки сульфидного сырья будут внедряться автогенные процессы плавки, обеспечивающие высокую комплексность использования рудного сырья, повышение производительности труда и снижение затрат на производство. Будут осваиваться конвертеры с боковым отводом газа, вертикальные конвертеры с верхним кислородным дутьем, вакуумное рафинирование анодного металла.

Дальнейшее развитие получают гидрометаллургические способы переработки металлургического сырья и полупродуктов. Все шире будут внедряться способы бактериального и автоклавного выщелачивания, сорбционного и экстракционного выделения металлов из пульп и растворов, высокопроизводительные способы разделения пульп. Широкое развитие получит большая и малая механизация трудоемких процессов, будут разработаны и внедрены непрерывные пиро- и гидрометаллургические процессы, оснащенные современными средствами автоматизации и ЭВМ. Активно будут внедряться АСУ ТП.

Техническая революция в промышленности возможна только при высокой подготовке специалистов, выпускаемых высшими учебными заведениями нашей страны. Для повышения их знаний необходимы новые учебники и учебные пособия.

В 1964 г. было издано первое учебное пособие по металлургии меди. Материал, изложенный в нем, в значительной степени устарел, так как появились новые теоретические разработки и технологические процессы, существенно изменились основные технико-экономические показатели основных металлургических переделов. Кроме того, в последние годы вышло в свет несколько

учебных пособий по теории металлургических процессов: «Теория металлургических процессов» А. Д. Погорелого, «Теория пиро-металлургических процессов» А. В. Ванюкова и В. Я. Зайцева, «Шлаки и штейны цветной металлургии» А. В. Ванюкова и В. Я. Зайцева и т. д. Появление этих книг несколько изменило содержание данного учебного пособия, так как отпала необходимость в описании общих теоретических вопросов, которым в прошлом пособии было уделено значительное внимание.

Основная цель, которая была поставлена авторами настоящего пособия, состояла в том, чтобы дать студентам дополнительные сведения по избранной ими специальности, углубить общие представления о процессах, известных из общего курса металлургии, познакомить с новыми процессами, которые экспериментируются, проверяются в полупромышленных условиях и внедряются в практику в Советском Союзе и за рубежом.

Авторы сочли также необходимым уделить в книге определенное внимание вопросам извлечения из отходов основного производства некоторых металлов-спутников, в том числе редких металлов — молибдена, рения, селена, теллура, а также вопросам очистки воздушного и водного бассейнов. Уделено внимание и второй металлургии.

Главы I, III книги написаны И. Ф. Худяковым, главы II, IV, V — А. И. Тихоновым, главы VI, VII, VIII — В. И. Деевым, глава IX — С. С. Набойченко, введение и глава X — И. Ф. Худяковым и С. С. Набойченко.

Приведенные в книге значения величин выражены в единицах системы СИ. При пересчете на метрическую систему единиц следует пользоваться следующими переводными коэффициентами: $1 \text{ кгс} = 9,80665 \text{ Н}$; $1 \text{ ат} = 98066,5 \text{ Н/м}^2$; $1 \text{ мм вод. ст.} = 9,806 \text{ Н/м}^2$, $1 \text{ мм рт. ст.} = 133,2 \text{ Н/м}^2$, $1 \text{ ккал} = 4,1868 \text{ Дж}$.

Авторы надеются, что выход данного учебного пособия в свет будет способствовать улучшению подготовки специалистов в области металлургии меди.

Авторы выражают глубокую благодарность докт. техн. наук А. А. Цейдлеру, докт. техн. наук А. В. Ванюкову, докт. техн. наук В. Я. Зайцеву, канд. техн. наук Н. И. Уткину и канд. техн. наук Л. Н. Стрижко за ценные рекомендации и критические замечания, сделанные ими при рецензировании книги.

ВВЕДЕНИЕ

Краткие сведения о развитии производства меди, никеля, кобальта

Производство меди. Получение меди и, особенно, сплавов меди с оловом (бронзы) известно с доисторических времен и неразрывно связано с развитием человеческого общества. В древнейшие времена медь добывали на территории Урала, Сибири, нынешнего Казахстана, Кипра, Испании, Японии. В средние века ведущее место в производстве меди принадлежало Европе (Германии, Испании, позже Англии и России). Создание медных промыслов в России относят к XVI в. Сооружение медных заводов на Урале, Кавказе, Казахстане вывело Россию к концу XVIII в. на первое место в мире по выплавке меди.

XIX в. характеризуется началом разработки крупных месторождений и увеличением выплавки меди в США; с 1900 г. США по производству и потреблению меди занимает первое место в мире.

Особенно быстро начало возрастать производство меди в первой трети XX в. в связи с непрерывно расширяющейся электрификацией. Темпы роста выплавки черновой меди в капиталистических странах за последние 70 лет характеризуются следующими данными: в начале столетия — 0,5 млн. т; перед первой мировой войной — 1,0 млн. т; в конце 20-х годов — 2,0 млн. т; в годы второй мировой войны — около 2,5 млн. т; в 1960 г. — 3,6 млн. т; в настоящее время — около 4,3—4,7 млн. т.

На производство меди в капиталистических странах влияет внешняя и внутренняя обстановка.

Утратили ведущие позиции Испания, Португалия, Мексика, Австралия. Удельный вес США по выпуску меди снизился с 50 до 30—35%, возросла доля выпуска меди в Чили, Африке, Канаде. Особенно быстрыми темпами растет производство меди в Японии и ФРГ, утроивших выпуск меди за последние десять лет.

В табл. 1 приведены данные о производстве меди в некоторых капиталистических и развивающихся странах. Как следует из этих данных, самый высокий уровень производства черновой меди достигнут в 1973 г. (5,78 млн. т) и рафинированной меди, включая вторичную медь, в 1973 г. (6,59 млн. т).

Россия занимала к началу текущего столетия пятое — шестое место в мире по выплавке меди. К 1914 г. производительность заводов резко уменьшилась, а к 1918 г. в связи с разрухой работа их прекратилась.

Осуществление программы электрификации Советского государства способствовало восстановлению и расширению производства

Производство черновой и рафинированной меди в капиталистических и развивающихся странах, тыс. т

Страна	Годы										
	1963 г.	1964 г.	1965 г.	1966 г.	1967 г.	1968 г.	1969 г.	1970 г.	1971 г.	1972 г.	1973 г.
США	1176 (1722)	1214 (1820)	1301 (1957)	1330 (1997)	864 (1397)	1449 (1682)	1438 (2034)	1489 (2059)	1370 (1780)	1551 (2049)	1590 (2066)
Канада	328 (345)	366 (370)	385 (394)	386 (394)	425 (454)	451 (476)	388 (409)	466 (488)	462 (477)	474 (496)	495 (498)
Чили	558 (259)	585 (278)	558 (289)	605 (357)	630 (386)	623 (399)	647 (453)	647 (442)	625 (468)	631 (461)	610 (402)
ФРГ	67 (303)	67 (336)	76 (342)	70 (352)	73 (382)	96 (407)	93 (402)	86 (407)	85 (400)	159 (399)	235 (407)
Япония	249 (295)	282 (342)	260 (366)	268 (405)	316 (470)	364 (548)	391 (629)	528 (705)	501 (713)	646 (810)	813 (951)
Заир	270 (132)	275 (141)	289 (153)	317 (158)	322 (161)	326 (167)	363 (182)	390 (190)	408 (208)	428 (216)	450 (224)
Замбия	578 (439)	639 (497)	696 (522)	596 (494)	633 (535)	680 (551)	704 (603)	690 (577)	644 (534)	697 (615)	689 (638)
Австралия	90 (103)	81 (109)	80 (95)	97 (115)	79 (97)	102 (121)	123 (138)	145 (146)	155 (162)	149 (174)	166 (178)
Итого	3783 (4202)	3987 (4739)	4206 (5141)	4310 (5558)	3855 (4783)	4324 (5302)	4754 (5794)	5018 (6120)	4922 (5823)	5471 (6369)	5784 (6594)

Примечание. Цифры, заключенные в скобки, означают количество рафинированной меди.

меди. В двадцатые годы все старые заводы были восстановлены, а в тридцатые годы медная промышленность Советского Союза производила меди в несколько раз больше, чем в дореволюционные годы. Великая Отечественная война несколько задержала развитие медного производства; вскоре после войны темпы развития были восстановлены и выплавка металла резко повысилась.

Среди цветных металлов медь уступает по уровню потребления только алюминию. Основными потребителями меди и ее соединений в развитых странах являются:

а) электротехника и электроника (обмотки в электромашинках, провода, кабели¹, шины, детали в телеграф-телефонных, радио-телевизионных аппаратах, печатные схемы);

б) машиностроение (теплообменники, криогенные установки, сварочная проволока, опреснительные установки);

в) транспорт (детали и узлы вагонов², тепловозов, судов, самолетов, сигнальных устройств);

г) бытовая техника и изделия (стиральные машины, кондиционеры, часы, посуда, утварь, скобяные товары);

д) строительные материалы³ (кровельные листы, фитинговая арматура, декоративные украшения);

е) химическая промышленность (катализаторы, краски, производство солей);

ж) сельское хозяйство (ядохимикаты).

В последние годы снижается потребление меди в электротехнике (за счет применения алюминия) и возрастает использование ее в виде сплавов и легирующих добавок (дуралюмин, стали с повышенной коррозионной стойкостью, литейные, подшипниковые, типографские, ювелирные и монетные сплавы, электроконтакты, твердые припои). Возросло применение особо чистой меди, медного порошка, монель-металла, мельхиора для изготовления аппаратуры в химической, фармацевтической, пищевой промышленности и бытовой техники, константана — для изготовления электросопротивлений, а также новых сплавов для литья под давлением, работы в условиях низких температур и повышенной эрозии.

В 1971 г. США, ФРГ, Япония, Франция использовали почти 75% меди от мирового ее потребления, в то время как развивающиеся страны, производящие почти половину всей меди, потребляли только 5—7% меди (табл. 2). Особенно сильно отличаются показатели потребления меди на душу населения: 8—12 кг в развитых странах и 0,2—2,0 кг — в странах Ближнего Востока, Индии, Африке, Центральной и Юго-Восточной Азии.

¹ Особенно для подземных линий высокого напряжения.

² В среднем для изготовления одного железнодорожного вагона расходуется до 900 кг меди.

³ В связи с успехами в изыскании составов для защиты поверхности меди от коррозии.

Таблица 2

Потребление рафинированной меди в капиталистических и развивающихся странах, тыс. т.

Страна	Годы										
	1963 г.	1964 г.	1965 г.	1966 г.	1967 г.	1968 г.	1969 г.	1970 г.	1971 г.	1972 г.	1973 г.
США	1582	1656	1819	2119	1756	1701	1943	1871	1883	2028	2179
Канада	154	183	209	238	208	232	235	216	221	224	248
Чили	16	64	73	40	17	23	20	21	24	36	34
Англия	558	633	650	593	514	539	547	548	510	525	546
Франция	250	292	287	291	271	293	335	337	336	390	415
ФРГ	493	573	549	477	516	609	656	695	671	672	719
Япония	352	457	427	482	616	695	807	815	820	954	1188
ЮАР	30	33	32	28	28	29	35	35	42	47	63
Австралия	84	99	102	106	92	103	99	111	105	102	122
Итого	4289	4791	4932	5175	4892	5120	5590	5755	5691	6201	6807

В структуре потребления роль США заметно снижается за счет увеличения доли развивающихся стран и, особенно, ФРГ и Японии. Последняя вышла на третье место в мире, имея средние темпы роста почти 12% (за 1961—1969 гг.).

В среднем потребление меди в капиталистических странах увеличивается на 3—5%, а в отдельные годы — на 7,5% (1968 г.) и 9,25% (1969 г.) и в настоящее время лимитируется ее производством.

Производство никеля и кобальта. О применении в доисторические времена никеля в сплавах с медью и цинком, а также соединений кобальта — для окраски стекла и глазури — свидетельствуют раскопки центров античной культуры. Однако только к середине XVIII в. были выделены в чистом виде кобальт (1735 г., Брандт) и никель (1751 г., Кронштедт). Открытие легирующих свойств никеля и кобальта и разработка сплавов на их основе послужили толчком для ускоренного строительства заводов по производству этих металлов.

Основной сырьевой базой для производства никеля явились крупнейшие месторождения сульфидных медно-никелевых руд Канады. Однако в последние годы все большее значение приобретают окисленные никелевые руды, огромные месторождения которых, помимо Новой Каледонии, имеются на Кубе в Филиппинах, Австралии, Индонезии. Добыча этих руд осуществляется более дешевым и производительным открытым способом.

Сырьем для производства кобальта служат медно-кобальтовые руды (Катанга и Замбия), мышьяково-кобальтовые руды (Марок-

ко, Канада), пиритные концентраты и огарки (США, ФРГ, Финляндия), кобальтовые кеки никелевого и цинкового производств.

В конце XIX столетия кобальт в основном извлекали из богатых руд Новой Каледонии; в 1906 г. ведущее место перешло к Канаде (кобальт-серебряные руды провинции Онтарио), в 1926 г. — к Конго, в 1934 г. — к Замбии.

Месторождения мышьяково-кобальтовых руд в Бу-Азере (Марокко) к 1970 г. выработались; однако недавно здесь обнаружили

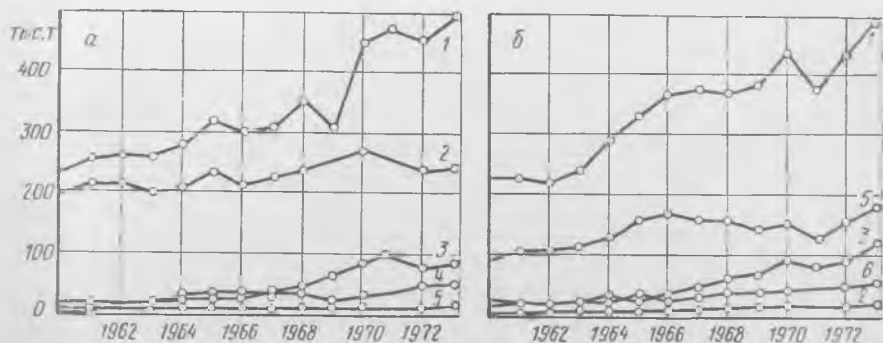


Рис. 1. Производство (а) и потребление (б) никеля в капиталистических странах: 1 — суммарное; 2 — Канада; 3 — Япония; 4 — Новая Каледония; 5 — США; 6 — ФРГ

новые месторождения этих руд, в связи с чем был построен горно-обогащительный комбинат.

В сороковых годах XX столетия были разработаны и внедрены процессы Карона (США) и карбонилирования (Англия), что существенно расширило сырьевую базу производства кобальта.

В шестидесятых годах в США закрылся ряд специализированных предприятий, что уменьшило роль этой страны как крупного производителя кобальта.

В настоящее время до 62—65% мирового производства кобальта поставляет республика Заир (заводы «Шитуру», «Луилу»); крупными поставщиками кобальта являются предприятия Канады, ФРГ, Финляндии, Бельгии.

В 1971 г. никель производили в 18 странах, однако наибольшая роль принадлежала Канаде, Японии, Новой Каледонии, Австралии. В структуре мирового производства никеля на долю Канады в 1960 г. приходилось 73%, в 1970 г. — 62%, а к 1980 г. ожидается около 40%. До 85% выпуска никеля в Канаде производится фирмой «Интернейшнл Никель Компани» (ИНК).

Несмотря на временные спады, производство никеля в капиталистических странах непрерывно возрастает (рис. 1). Постоянный дефицит никеля и его соединений (кроме периодов кризиса) объясняется расширяющимся их потреблением в новых областях промышленности (ракетостроении, телевизионных, счетно-реша-

Структура потребления никеля в капиталистических странах, %

Вид потребления	Годы						
	1961	1963	1965	1967	1969	1971	1980 *1
Нержавеющие стали	34,0	31,0	33,3	37,2	39,0	41,0	54,0
Конструкционные стали	14,0	14,0	12,5	10,8	11,0	10,0	5,4
Медно-никелевые сплавы	4,0	4,0	4,3	3,9	3,0	3,0	7,3
Сплавы с высоким содержанием никеля	15,0	14,0	13,6	14,3	16,0	12,0	11,6
Никелирование	14,0	17,0	15,6	15,8	14,0	16,0	8,4
Чугунное и стальное литье	11,0	12,0	10,5	9,3	9,0	9,0	3,8
Прочие	8,0	8,0	10,2	8,7	8,0	9,0	9,5 *2

*1 По прогнозным данным.

*2 В том числе 2,8% на электронику и электротехнику.

ющих устройствах, нефтехимии, атомных электростанциях¹, строительных несущих конструкциях, емкостях для хранения и транспортировки сжиженного газа), в производстве мартенситно-старееющих сталей и в архитектуре. Для производства ковких сплавов и нержавеющей сталей предпочитают применять спеченную закись никеля (75—90% Ni) или ферроникель.

Данные о структуре потребления никеля (табл. 3) свидетельствуют о возрастании его расхода на производство нержавеющей сталей, медноникелевых сплавов и снижении расхода на никелирование и приготовление литейных конструкционных сталей.

С того момента, как началось промышленное производство кобальта (1910 г.), выпуск его стал быстро увеличиваться и достиг к 1940 г. 4,1 тыс. т., к 1950 г. 7,0 тыс. т., к 1960 г. 12,9 тыс. т., к 1970 г. 21,4 тыс. т (табл. 4). Средний прирост производства кобальта за 1950—1970 гг. составил 5,5%. Максимальное мировое потребление кобальта достигнуто в 1969 г. (27,2 тыс. т), что обусловлено дефицитом никеля и вынужденной его заменой кобальтом. В последующие годы наблюдался спад потребления кобальта в связи с депрессией в экономике ряда ведущих капиталистических стран.

Основные области применения кобальта следующие:

а) изготовление постоянных магнитов, особенно магнитов с высокой удельной мощностью (сплавы с железом, платиной, сплавы, легированные алюминием, никелем, медью, титаном, самарием, лантаном, церием);

б) изготовление жаростойких сплавов с повышенной эрозийной стойкостью (сплавов с никелем, хромом, железом, вольфрамом);

¹ Около 590 кг на 1 МВт мощности; в 1968 г. на эти нужды в США израсходовано 1770 т металла.

Производство и потребление кобальта и его соединений в капиталистических странах, т

Страна	Годы											
	1962	1963	1964	1965	1966	1967	1968	1969	1970	1971	1972	1973
Производство												
Марокко	—	1 600	—	1 898	2 031	2 014	1 520	1 510	664	1 312	1 529	1 378
Замбия	—	—	1 362	1 531	1 618	1 457	1 343	1 842	2 100	2 080	2 053	1 944
ФРГ	1 647	1 508	1 446	1 256	1 045	819	850	850	826	601	457	370
Канада	892	1 758	—	2 115	2 059	1 761	1 960	2 299	2 181	2 060	1 520	1 790
США	—	225	—	270	290	270	240	210	147	140	—	73
Республика Заир	9 072	6 822	7 000	8 388	11 297	9 700	10 562	10 596	13 958	14 018	13 043	15 052
Всего	12 300	12 300	15 100	15 480	18 300	16 150	17 060	17 690	21 350	21 800	24 769	27 495
Потребление												
США	5 111	4 776	4 840	6 167	6 443	6 340	5 384	7 000	6 060	5 670	6 411	8 526
ФРГ	997	1 050	1 100	1 407	1 395	1 275	2 089	1 835	1 427	1 670	2 020	—
Япония	1 000	1 100	1 300	1 287	2 031	2 420	1 914	2 028	2 129	1 750	2 000	—
Канада	174	136	150	116	127	135	162	179	148	150	150	—
Франция	391	567	447	586	634	632	650	900	1 000	800	710	—
Всего	—	—	—	12 485	14 255	13 933	16 780	27 200	20 200	16 000	22 800	27 000

в) изготовление быстрорежущих сталей и сталей с повышенной стойкостью;

г) изготовление сплавов специального назначения (с низким коэффициентом теплового расширения, для электрических сопротивлений, для электродов, применяемых для наплавки поверхностей, сплавов с высокой отражательной способностью).

Кобальт используют в лакокрасочной (пигменты, гнаты, покрытия, краски, чернила, лаки) и химической (катализаторы гидrogenизации, десульфурации, оксонации, фторирования, полимеризации) промышленности, в медицине (изотоп C^{60} , фармакология),

Таблица 5

Структура потребления кобальта в США, %

Вид потребления	Годы			
	1960	1962	1963	1964
В виде металла	76,5	81,0	75,2	75,2
В том числе:				
для быстрорежущих сталей . .	1,7	3,1	3,9	2,9
для легирования	7,1	4,8	6,2	6,7
для магнитных сплавов	26,8	25,4	22,4	20,8
для режущего и износостойкого инструмента	2,9	2,8	2,6	3,2
для жаропрочных сплавов . . .	22,7	26,8	23,4	23,1
для твердых сплавов	5,0	5,8	5,8	7,5
карбиды	3,6	5,4	3,9	4,1
прочие	6,7	6,9	7,4	7,1
В виде соединений	10,4	10,4	13,4	12,8
Для получения солей, лаков, красок	13,1	8,6	11,4	12,0
Всего потребление, тыс. т . . .	4050,0	5111,0	4776,0	4840,0

Вид потребления	Годы			
	1965	1966	1967	1968
В виде металла	76,8	80,0	80,2	76,4
В том числе:				
для быстрорежущих сталей . .	2,2	2,9	2,7)	9,3
для легирования	4,6	6,4	7,3)	
для магнитных сплавов	20,1	19,0	17,8	21,1
для режущего и износостойкого инструмента	3,1	2,5	2,3	3,1
для жаропрочных сплавов . . .	24,0	25,6	24,7	16,0
для твердых сплавов	7,8	7,0	6,2	7,0
карбиды	3,9	3,8	3,5	4,0
прочие	9,1	12,0	17,3	15,1
В виде соединений	10,9	8,6	8,4)	23,6
Для получения солей, лаков, красок	12,3	11,4	11,4)	
Всего потребление, тыс. т . . .	6167,0	6443,0	6340,0	5384,0

в сельском хозяйстве (микроэлементы для удобрения почвы и подготовки кормов), при изготовлении аккумуляторных батарей (в соединении с серебром), для поверхностного упрочнения сталей и повышения их антикоррозионной стойкости.

В табл. 5 приведены данные о структуре потребления кобальта в США за 1960—1968 гг.; эта страна потребляет до 35—40% кобальта, производимого в капиталистическом мире. В основном кобальт применяют для производства сплавов (до 76—80%), в том числе сплавов с магнитными (20—25%) и с жаропрочными (23—26%) свойствами. Наблюдается увеличение потребления кобальта в производстве твердых сплавов и для специальных целей (см. графу «прочие») и некоторое снижение его потребления в производстве магнитных сплавов.

Кобальт получают попутно при переработке сульфидных, окисленных никелевых, смешанных мышьяково-никель-кобальтовых руд и пиритных концентратов, месторождения которых представлены в Советском Союзе районами Заполярья, Средним и Южным Уралом, Украиной.

Еще в 70-х годах XIX в. были проведены опыты по выделению никеля из окисленных руд Урала, в результате чего получили некоторое количество богатого ферроникеля. До революции небольшое количество кобальта извлекали в виде штейна из богатых мышьяково-кобальтовых руд Дашкесанского месторождения, однако в 1914 г. это производство было законсервировано.

С полным основанием можно считать, что никель-кобальтовое производство в нашей стране было создано в годы первых пятилеток: на базе окисленных руд Урала в 1933 г. был построен Уфалейский и в 1936 г. — Режевской заводы, а в 1938 г. Южно-Уральский комбинат; в 1939 г. на базе сульфидных руд Заполярья вырос комбинат «Североникель», в 1942 г. — Норильский ГМК, в 1946 г. — завод «Печенганикель».

В конце 1972 г. был пущен в эксплуатацию Побужский никелевый завод, перерабатывающий окисленные руды на ферроникель.

Современное состояние производства меди, никеля, кобальта

Развитие металлургии меди, никеля, кобальта в последние годы характеризуется повышением комплексности использования сырья, возрастающими масштабами применения кислорода в пирометаллургии гидрометаллургических процессов, создания механизированных и автоматизированных непрерывных производств.

Медная промышленность ведущих капиталистических стран по-прежнему развивается на основе сырья, поступающего из экономически слабо развитых стран. Япония, ФРГ, Франция, Бельгия ежегодно ввозят сотни тысяч тонн концентратов и, особенно, черновую медь из Канады, Чили, Замбии, Заира.

Производственные мощности в капиталистических странах загружены в среднем на 93% (в США — на 85—88%, в Канаде, Чили, Перу, Заире, Замбии — на 97%).

Основное количество меди за рубежом и в Советском Союзе получают по стандартной пирометаллургической схеме плавка — конвертирование — рафинирование; на долю гидрометаллургического способа приходится 12—16%.

В последние годы в ряде стран (США, Мексика, Австралия, Замбия, Югославия и др.) возросло внимание к гидрометаллургическим способам извлечения меди из потеряннго и забалансового сырья (кучное, подземное выщелачивание), богатых окисленных руд (кучное, перколяционное и агитационное выщелачивание).

Смешанные руды перерабатывают по схеме выщелачивание — цементация — флотация (за рубежом работают по этой схеме свыше 20 обогатительных фабрик, а в Советском Союзе — фабрики Средней Азии) или сегрегацией (Мавритания, Замбия, Индия, Япония, ЮАР) с последующей пирометаллургической переработкой получаемых концентратов.

Проводятся изыскания гидрометаллургической переработки сульфидных медьсодержащих материалов с использованием автоклавного способа, солевого выщелачивания, сульфатизации, однако большинство методов не вышли за рамки полупромышленных испытаний. Автоклавный способ успешно используют для получения медного порошка из аммиачных растворов от выщелачивания вторичных материалов и цементной меди в Канзас-Сити США.

Сульфидные медно-никелевые руды подвергают флотационному обогащению с получением качественных одноименных концентратов. Окисленные никелевые руды направляют непосредственно в плавку или на гидрометаллургическую переработку. Предлагаемые способы обогащения окисленных руд не получили пока промышленного внедрения.

Характерными особенностями современного состояния никель-кобальтовой промышленности зарубежных стран являются:

- а) большое разнообразие схем переработки сульфидных медно-никелевых руд;
- б) тщательная подготовка сырья и стремление переработать в металлургическом цикле богатые материалы;
- в) рациональное использование физического тепла термически подготавливаемых концентратов и руд, а также тепла, выделяемого при окислении сульфидов в процессе плавки;
- г) развитое производство никеля и использование его в виде ферроникеля и спеченной закиси (до 30—32%), рациональное применение электролитного металла, получаемого, как правило, из сульфидного сырья;
- д) производство никеля и кобальта преимущественно с использованием пиро-гидрометаллургических (60%), гидрометаллургических (10%) и карбонильных (14%) схем;

е) невысокая разница в стоимости кобальта и никеля (соотношение цен $\text{Co} : \text{Ni} \approx 2$).

Развитие отечественной медной и никель-кобальтовой промышленности в последние годы характеризуется модернизацией и расширением существующих предприятий на базе новой техники.

Наметилась тенденция к организации крупных объединений («Никель», «Южуралникель») и комбинатов (Балхашский, Алмалыкский, Джезказганский, Норильский), включающих полный цикл производства — от добычи руды до получения готового металла и его дальнейшей обработки (получение медной катанки, проката и т. д.).

Значительные успехи достигнуты по повышению комплексности использования сырья за счет расширения ассортимента выпускаемой продукции, организации пылеулавливания, более полного использования серусодержащих газов, а также использования вторичных энергоресурсов.

Полученные достижения во многом связаны с широким внедрением в металлургию кислорода и природного газа. Так, за последние годы выпуск меди с использованием кислорода возрос более чем в семь раз.

Отличительной особенностью работы отечественных медеплавильных предприятий (по сравнению с зарубежными) является использование большего объема бедных (15—34%) комплексных концентратов.

В отечественной практике до 65—70% меди выплавляют в отражательных печах. Шахтные печи применяют только на старых заводах для переработки богатых руд (полуширитных) и сернистых руд (усовершенствованных пиритных), а также для некондиционного вторичного сырья.

В области конвертирования штейнов и рафинирования меди показатели работы отечественной медной промышленности находятся на уровне передовых зарубежных фирм. Освоены производство и непрерывное литье бескислородной меди, получение медной катанки.

В настоящее время при производстве меди извлекается из сырья более 12 компонентов и производится более 20 наименований продукции.

По производству никеля и кобальта Советский Союз занимает одно из первых мест в мире, а по темпам роста превосходит капиталистические страны, большая часть этих металлов производится из сульфидных руд.

К числу достижений отечественной никель-кобальтовой промышленности за последние годы можно отнести повышение извлечения металлов, особенно кобальта и платиноидов; применение автоклавного выщелачивания для переработки мышьяково-кобальтовых руд, никелевых концентратов и файнштейна с целью пополнения дефицита никеля при электролизе; использование

все в большей степени титана и синтетических материалов для аппаратуры; внедрение сорбционной очистки электролита от цинка.

Вместе с тем следует отметить, что внедрение новых технологических процессов и схем осуществляется относительно медленно. Причиной этому является, с одной стороны, существенное отставание уровня аппаратного оформления схем от уровня технологических разработок, с другой — неблагоприятная экономика этих крайне необходимых процессов из-за все еще высокой стоимости новых растворителей, сорбентов, экстрагентов вследствие отсутствия промышленного производства этих реагентов.

Успешное развитие медной и никель-кобальтовой промышленности позволило Советскому Союзу отказаться от импорта меди из капиталистических стран и совместно с Болгарией, Кубой, Чехословакией и Польшей обеспечить потребность стран социалистического содружества в меди, никеле, кобальте.

Дальнейшая все возрастающая интеграция народного хозяйства стран—участников СЭВ является объективной предпосылкой для совершенствования цветной металлургии, в частности, для повышения комплексности использования сырья, улучшения качества металлов и всемерного ограничения токсичных выбросов в окружающую среду.

Глава I

ПОДГОТОВКА МЕДНЫХ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ К МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ

В металлургии черных и цветных металлов вопросам подготовки шихты к плавке всегда уделялось и будет уделяться в дальнейшем большое внимание. Это объясняется тем, что от качества подготовки шихты к металлургической переработке существенно зависят показатели технологических процессов.

Подготовка шихты включает в себя ряд элементов. Основными из них являются:

- 1) усреднение по химическому и вещественному составу металлосодержащих материалов, поступающих в переработку;
- 2) подготовка металлосодержащих материалов и флюсов по гранулометрическому составу: в случае использования для плавки печей шахтного типа — окускование мелких материалов, при использовании пламенных печей или печей для плавки в пылевидном состоянии — дробление и измельчение крупных материалов;
- 3) перемешивание шихтовых компонентов с целью получения однородной по химическому, вещественному и гранулометрическому составу шихты;
- 4) предварительное удаление влаги до оптимального ее содержания (в редких случаях увлажнение), устанавливаемого технологическими, экономическими и санитарно-гигиеническими соображениями.

При гидрометаллургической переработке вопросы подготовки поступающих в процесс материалов сохраняют свою актуальность. На гидрометаллургических предприятиях остаются обязательными: усреднение руд и концентратов по химическому и вещественному составам, дробление и измельчение крупных фракций и отделение илистых, изменение химического и вещественного составов исходных материалов с использованием для этих целей пирометаллургической подготовки.

Наиболее экономичная схема подготовки руд, концентратов и флюсов к металлургическому переделу может быть выбрана в каждом конкретном случае путем сравнения стоимости подготовительных операций с учетом технико-экономического эффекта, который они дают в последующих металлургических переделах.

§ 1. УСРЕДНЕНИЕ И ШИХТОВКА

В связи со все увеличивающимися масштабами производства металлов в настоящее время трудно представить металлургическое предприятие, работающее на руде какого-либо одного

месторождения или на концентрате местной (примыкающей к заводу) обогатительной фабрики. Как правило, на заводы поступают руды различных месторождений, концентраты различных обогатительных фабрик. Нередки случаи, когда на заводы поступают материалы, резко отличающиеся по химическому и вещественному составам. Например, на японский завод «Наосима» поступает до 50 видов медных концентратов с содержанием меди от 17 до 30%, на Иртышский медный завод в Советском Союзе, кроме различных по составу концентратов, поступает клинкер цинковых заводов,

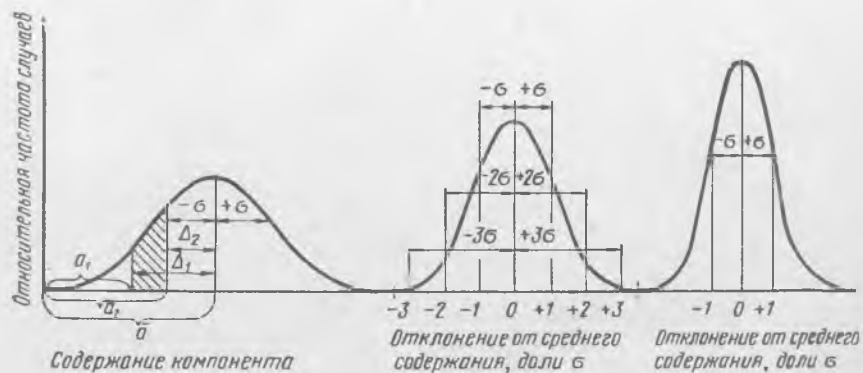


Рис. 2. Кривые нормального закона распределения Гаусса

цементная медь и т. д. В аналогичных условиях находятся медеплавильные заводы Урала.

Прежде чем неодинаковые по составу материалы подвергнуть металлургической переработке, их необходимо усреднить. Усреднение осуществляется по какому-то одному компоненту. Так как в пирометаллургии меди плавка ведется обычно «на шлак», т. е. показатели плавки зависят от температуры образования шлака, вязкости и других его физико-химических свойств, то усреднение, очевидно, целесообразно вести по одному из шлаковых компонентов, например по окиси кремния. Однако это совсем не обязательно, усреднение можно вести и по меди, так как ее содержание колеблется также в широких пределах.

Для определения степени неоднородности материалов, поступающих в переработку, по основному компоненту вычисляют среднеарифметическое содержание его за длительный отрезок времени и подсчитывают количество разовых анализов, которые отклоняются от среднего значения на 0,5; 1,0; 1,5% и т. д.

При поступлении металлосодержащих материалов с одних и тех же горнорудных предприятий или обогатительных фабрик число случаев отклонения в большую или меньшую сторону от среднеарифметического содержания основного компонента примерно

одинаково подчиняется закону нормального распределения (рис.2) и может быть представлено в общем виде уравнением Гаусса:

$$y = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\bar{a})^2}{2\sigma^2}}, \quad (1)$$

где $\bar{a}$ — среднеарифметическое содержание данного компонента;
 σ — среднеквадратичное отклонение, выраженное в тех же единицах, что и содержание компонента.

Среднеарифметическое содержание определяется уравнением

$$\bar{a} = \frac{\sum a}{n}, \quad (2)$$

где a — содержание компонента в разовой пробе;
 n — количество разовых проб.

Среднеквадратичное отклонение от среднего содержания подсчитывается по уравнению

$$\sigma = \frac{\sqrt{\sum (\bar{a} - a)^2}}{n-1}. \quad (3)$$

Таким образом, для определения степени неоднородности основного компонента в поступающем в переработку сырье нужно подсчитать среднеарифметическое содержание $\bar{a}$ по анализам разовых проб, а затем определить для каждого анализа величину отклонения его от среднеарифметического содержания. После возведения в квадрат определяют величину σ . Большое значение имеет показатель, определяющий степень усреднения различных материалов k :

$$k = \frac{\sigma_{\text{до усред.}}}{\sigma_{\text{после усред.}}}. \quad (4)$$

Чем больше значение k , тем выше степень усреднения, т. е. тем однороднее стал материал. Если в процессе усреднения состав руды и концентрата изменяется вследствие сушки или добавки флюсов, то степень усреднения подсчитывают не по стандартному отклонению σ , а по относительному отклонению v , которое определяют из уравнения:

$$v = \frac{\sigma}{a} 100. \quad (5)$$

В этом случае степень усреднения будет равна:

$$k = \frac{v_{\text{до усред.}}}{v_{\text{после усред.}}}. \quad (6)$$

Успешное решение вопросов, связанных с усреднением металлосодержащих материалов, возможно только при наличии хорошего складского хозяйства, обеспечивающего бесперебойную работу

отделения усреднения. Запасы материалов, которые должны храниться на складе, определяют ритмичность работы предприятия-поставщика, транспорта, расстоянием от завода-поставщика до завода-потребителя, уровнем механизации складского хозяйства (его приспособленностью для разгрузки концентратов в зимнее время.)

Обычно такой запас составляет 10—30 дней бесперебойной работы. Иметь чрезмерно большие запасы, особенно дорогостоящих материалов, предприятию невыгодно, так как при этом оказываются неиспользованными значительные денежные затраты и снижается оборачиваемость оборотных средств.

На предприятиях медной промышленности для хранения мелких материалов (концентратов) обычно используют склады закрытого типа. Принятая система отопления обеспечивает в них в любое время года плюсовую температуру. Такие склады обычно оборудованы мостовыми кранами, снабженными грейферами, крюком для подвески коромысла и электромагнитом. Разгрузка концентратов и других шихтовых материалов в складах закрытого типа осуществляется в бункера или траншеи, разделенные на отсеки. В склад поступает, как правило, подготовленный к разгрузке материал. Только в редких случаях вагоны разгружают ручным способом с применением виброрыхлителей.

Отечественные предприятия медной промышленности расположены в основном в районах, имеющих в течение продолжительного времени минусовую температуру. На Среднем Урале, например, в декабре — январе средняя температура воздуха равна — 19,7°С. В отдельные периоды она снижается от —26,3 до —46,9°С. При такой температуре наблюдаются случаи полного промерзания четырехосного 65-т открытого вагона. Поэтому поставщик должен применять меры, предупреждающие смерзание шихты. К этим мерам относятся: перемораживание материалов на открытых площадках путем многократного их перелопачивания экскаваторами; классификация их по крупности перед транспортировкой; сушка до величины влажности, исключающей смерзание; профилактика путем применения химических реагентов (CaCl_2 , Na_2SO_4 и т. д.); выстилание днища и стенок вагона, а также покрытие груза полиэтиленовой или полихлорвиниловой пленкой.

Однако эти профилактические меры не позволяют полностью избежать смерзания, в результате чего потребитель вынужден искать пути оттаивания смерзшихся материалов. Общепринятым методом является использование гаражей-тепляков, в которых размещается железнодорожный состав из 14—18 четырехосных вагонов.

Источником тепла в таких тепляках служит тепло отходящих газов, пар, электричество. В случае поступления концентратов в контейнерах их прогревают паром. Практика показывает, что на прогрев одного контейнера расходуется 3—4 ч. Один вагон вмещает 15 контейнеров. Для ускорения оборачиваемости вагонов

Министерство путей сообщения иногда прибегает к такому приему: контейнер на 2—3 мин помещают в емкость, заполненную горячей водой. За это время около его стенок успевает оттаять тонкий слой концентрата, после чего контейнер вынимают, транспортируют краном к траншее, переворачивают и его содержимое вываливается. Смерзшиеся глыбы в этом случае оттаивают не в контейнере, а в траншее.

Наличие закрытых складов не исключает организацию разгрузки и хранения больших масс кусковых материалов на складах открытого типа. Основной составной частью таких складов являются эстакады или траншеи с фронтом разгрузки на один средний железнодорожный состав.

Механизация погрузочно-разгрузочных работ осуществляется экскаваторами, бульдозерами, мостовыми и козловыми кранами.

Склады открытого типа соединены с закрытыми складами железнодорожной колеей или асфальтированной автомобильной дорогой. Расстояние между ними может быть значительным — около километра, а иногда и больше. Но в любом случае их нужно рассматривать как одно целое. Их задача в конечном счете сводится к созданию условий бесперебойной работы пихтарного и металлургического переделов.

За последние 10—15 лет как на отечественных, так и на зарубежных предприятиях цветной металлургии все более широкое распространение получает способ послойного штабелирования различных по составу концентратов, флюсов и оборотных материалов. В Советском Союзе этот способ вначале был опробован на свинцовых предприятиях, а затем перенесен на медеплавильные заводы Урала, Заполярья и Казахстана. Шихтарник для послойного штабелирования показан на рис. 3. Концентраты, флюсы и обороты разгружают послойно в штабеля емкостью до 8—10 тыс. т шихты. Длина штабеля — около 60—80 м, ширина 15—16 м, высота 5—6 м. При его загрузке каждый компонент взвешивают на транспортёрных весах и опробовывают, что позволяет достаточно точно спихтовать штабель на заданный состав. Разгрузку осуществляют шихтопогрузочной машиной, состоящей из тележки со скребковым транспортером и подвешенной к ней бороны с зубьями, погружающимися в торец штабеля. Борона имеет форму, соответствующую сечению штабеля, и устанавливается под углом, несколько большим угла естественного откоса шихты. При возвратно-поступательном движении бороны происходит равномерный захват шихтовых компонентов по всей высоте штабеля и транспортировка усредненной шихты на ленточный транспортер, расположенный сбоку каждого отсека.

Подготовленная таким образом шихта передается на металлургическую переработку. При освоении описываемого способа подготовки шихты были сомнения в его надежности, поэтому с целью избежания возможных неточностей над ленточным транспортером усредненной шихты соорудили бункера для подшихтовки

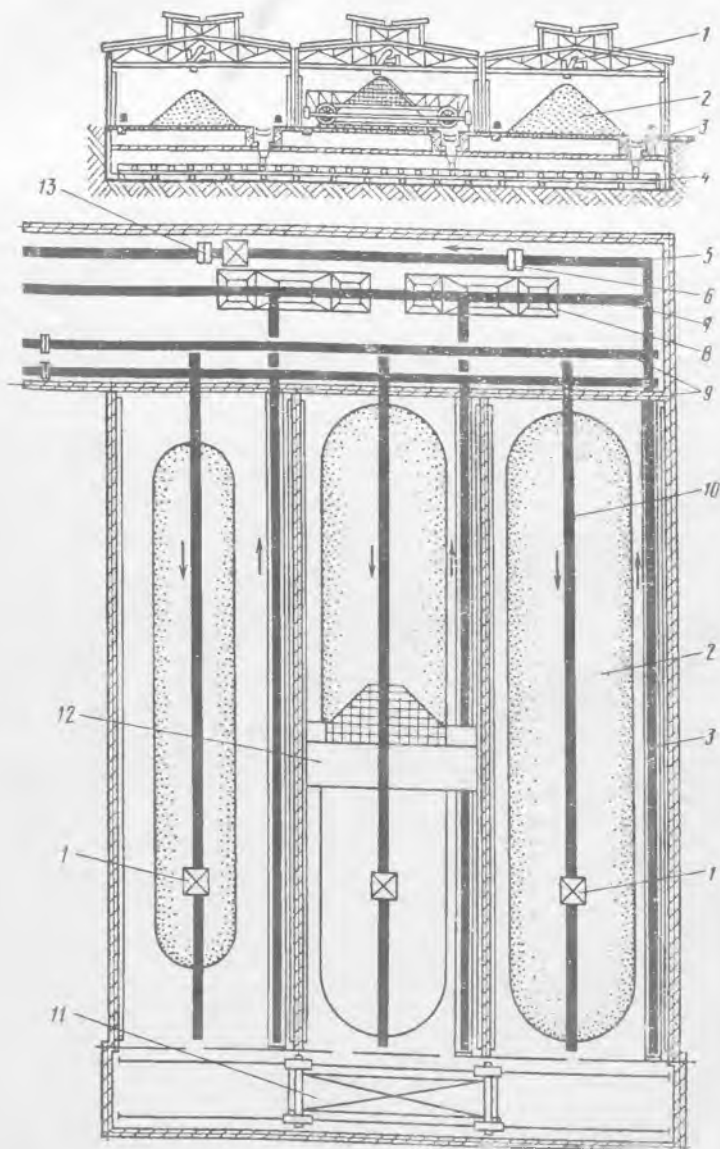


Рис. 3. Шихтовочное отделение:

1 — сбрасывающая тележка; 2 — штабель шихты; 3—5 — транспортеры; 6 — весы; 7 — транспортер; 8 — бункер; 9, 10 — транспортеры; 11 — платформа для перемещения шихтопогрузочной машины; 12 — шихтопогрузочная машина; 13 — молотковая дробилка

недостающих компонентов. Однако надобность в таких бункерах отпала сразу же после освоения работы шихтарника. Исследования показали, что способ послойного приготовления шихты позволяет получать при плавке шлаки, в которых отклонение по основным компонентам от расчетного содержания находится в пределах $\sim 1,5 \pm 2, \%$ (абс.).

Существенное влияние на качество усреднения оказывает крупность шихтовых компонентов, загружаемых в штабель.

На некоторых отечественных медеплавильных заводах флюсы подвергают мокрому измельчению и в виде пульпы непосредственно на обогатительной фабрике подают в пульпу концентрата. В этом случае концентраты хорошо перемешиваются с флюсами. Получающаяся шихта лучше фильтруется, так как крупность измельчения флюсов менее значительна по сравнению с исходной рудой. Смесь зернистого материала (измельченных флюсов) и материала, близкого по гранулометрическому составу к илистым фракциям, попадая после перемешивания на вакуумфильтр, позволяет не только увеличить скорость фильтрации, но и получить менее влажный концентрат (шихту).

Некоторые предприятия практикуют перемешивание привозных и местных концентратов с целью их усреднения в специальных чанах-смесителях, чем достигают идеального смешения. С точки зрения усреднения способ заслуживает всяческого одобрения. С экономической точки зрения его реализация определяется соотношением между местными и привозными концентратами, поступающими в переработку. В случае доминирующего количества местного концентрата целесообразность такого способа усреднения не вызывает сомнений. Наиболее удачно вопрос усреднения концентратов и подготовки шихты решен на одном из уральских заводов. Схема подготовки шихты на этом заводе приведена на рис. 4.

На предприятиях относительно небольшой производительности применяют упрощенный способ усреднения концентратов и перемешивание их с флюсом. Этот способ предусматривает разгрузку концентратов в складах закрытого типа в специально отведенные для каждого концентрата отсеки или непосредственно в бункере. На основании предварительно выполненных металлургических расчетов из каждого отсека с помощью грейфера берут определенное количество концентрата и транспортируют его ленточным транспортером в бункер с концентратом. В другие бункера транспортируют флюсы и обороты. Бункера устанавливают в один ряд. Их емкость должна обеспечить 6—8-ч ритмичную работу металлургического цеха. Бункера снабжены тарельчатыми или ленточными питателями, с помощью которых шихтовые компоненты подаются на ленточный транспортер. На ленте образуется слоистый «пирог». Шихтовые компоненты в этом случае перемешивают в специальных смесительных аппаратах, сушильных барабанных печах или многоподовых обжиговых печах, сохранившихся на некоторых заводах.

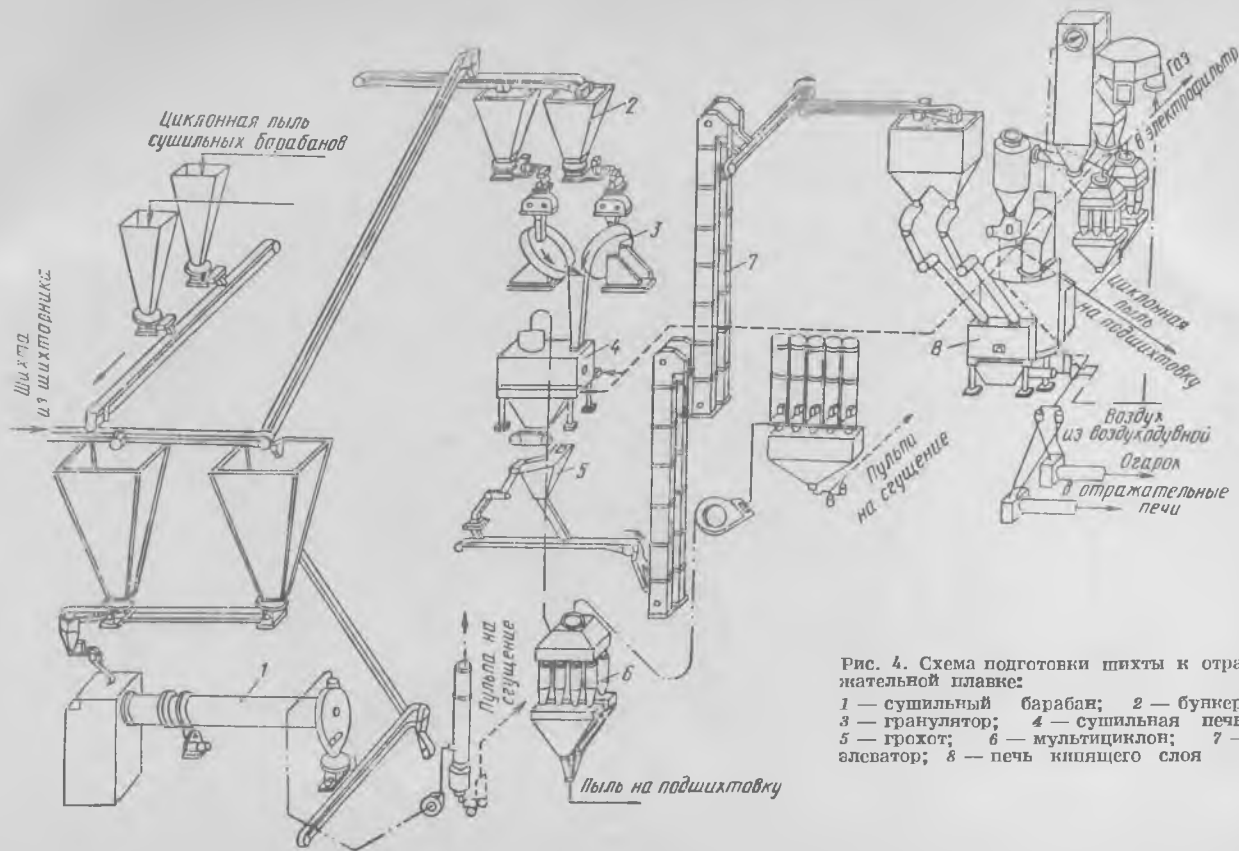


Рис. 4. Схема подготовки шихты к отражательной плавке:

1 — сушильный барабан; 2 — бункер;
3 — гранулятор; 4 — сушильная печь;
5 — грохот; 6 — мультициклон; 7 —
элеватор; 8 — печь кипящего слоя

В экономическом отношении описанный способ усреднения и подготовки шихты более дешевый и в какой-то мере себя оправдывает при переработке поступающих на медеплавильный завод в течение длительного времени концентратов примерно постоянного состава с одних и тех же обогатительных фабрик.

В этом случае отрабатывается режим работы склада, питателей, отрабатываются способы борьбы с «подвисанием» концентрата в бункерах и т. д.

Подготовку шихты делят на непрерывную и периодическую. При непрерывном процессе все оборудование работает постоянно.

Бункерный способ может быть непрерывным и периодическим. Слойная шихтовка должна осуществляться в непрерывном варианте, это сохраняет хорошее качество шихты. При рассмотрении вопроса подготовки шихты следует обратить внимание на то, что теоретически ее можно считать законченной в шихтарном отделении. Однако фактический процесс продолжается на всем пути следования шихты до металлургического агрегата. Нередки случаи, когда транспортные средства, система перегрузок, пребывание в промежуточных бункерах ухудшают качество шихты вследствие ее сегрегации. При этом изменяются ее физические свойства, химический состав.

Требования к подготовке шихты должны дублироваться требованиями к транспортным средствам. Наилучшим следует признать транспорт, доставляющий шихту к потребителю в том виде, в каком она была составлена в шихтарном отделении. В идеальном, на практике весьма редком, случае шихта должна загружаться в печь сразу после ее составления. Фирма «Лурги» разработала (Франция для Алжира) проект медеплавильного завода с бункерной шихтовкой порционно-непрерывным способом. Компоненты шихты должны выдаваться из бункера весовыми питателями на ленточный транспортер, который подает ее в самоходный смесительный барабан. Перемешанные в процессе транспортировки в барабане шихтовые компоненты сразу загружаются в электрическую печь. Такая схема должна обеспечить высокое качество шихты.

Учитывая, что подготовка шихты — это сложный и ответственный процесс, не поддающийся визуальной оценке, требование к нему должно быть повышено. Все оборудование, находящееся в цепи аппаратов, должно работать безукоризненно. При зависании материалов в бункерах, неградуированных питателях, неточном взвешивании могут нарушиться состав шихты и ритмичная работа металлургических агрегатов.

§ 2. СУШКА МЕЛКИХ МАТЕРИАЛОВ

Как местные, так и привозные медные концентраты имеют влажность 12—15%. Это в основном гигроскопическая влага, задерживаемая поверхностью мельчайших частиц концентрата. Количество влаги определяется адсорбционной способностью этих частиц.

Перерабатывать такой влажный материал непосредственно в металлургическом агрегате без предварительной подсушки неэкономично по следующим соображениям:

а) возникают трудности с транспортировкой и загрузкой материала в печь;

б) снижается удельная производительность металлургического агрегата; увеличивается количество отходящих газов и их коррозионная способность.

Исходя из экономических соображений, технологической схемы процесса, степени механизации и автоматизации отдельных операций, устанавливают оптимальное содержание влаги в шихте или концентрате. Так, влажность концентрата, поступающего на холодную грануляцию, должна быть 10—12%, в отражательную печь без предварительного обжига 3,5—5%, в печь для плавки в пылевидном состоянии 0,1—1,0%.

Удаление влаги осуществляют в сушильных печах барабанного типа и трубах-сушилах.

Техническая характеристика сушильных барабанов приведена в табл. 6.

Т а б л и ц а 6

Техническая характеристика сушильных барабанов

Показатели	Диаметр барабана, мм					
	1500	1800	2000	2200	2800	3000
Длина барабана, мм	8000	12 000	12 000	14 000	12 000	14 000
Объем сушильного пространства, м ³ . .	14,1	30,5	45,6	53,2	74,0	86,2
Число оборотов, об/мин	5	5	5	5	5	5
Масса барабана, т	13	37	42	45,7	65	70

Для ускорения процесса сушки желательнее подсушиваемый материал держать в трубе во взвешенном состоянии. С этой целью внутри барабана вмонтированы распределительные устройства или насадки. Они изготовлены из стальных пластин, имеют разную форму. Насадки подразделяются на подъемно-лопастные (рис. 5, а), секторные (рис. 5, б), распределительные (рис. 5, в, г, д), перевалочные (рис. 5, е). Для мелкозернистых и сыпучих материалов используются барабаны с насадками (рис. 5, в, г, д, е). Иногда применяют комбинированные насадки. Коэффициент заполнения сечения барабана колеблется от 0,10 до 0,25% его объема.

В металлургии меди применяют сушильные барабаны только с прямоточным движением. В качестве сушильного агента обычно используют дымовые газы, образующиеся при сжигании природного газа или мазута. Для сжигания газа используют горелки

турбулентно-диффузионного горения. Давление природного газа перед горелками достигает 49 кН/м^2 , расход на одну горелку составляет $140 \text{ м}^3/\text{ч}$. Так как на каждую печь устанавливают обычно две горелки, то общий расход газа на один сушильный барабан составляет $270—280 \text{ м}^3/\text{ч}$. Расход сжатого воздуха на печь равен $1400 \text{ м}^3/\text{ч}$ (давление $2,4 \text{ кН/м}^2$). В топку барабана подают вторичный воздух, который разбавляет продукты горения до коэффициента избытка воздуха $\alpha = 1,7 \div 2,5$. Газы, поступающие из

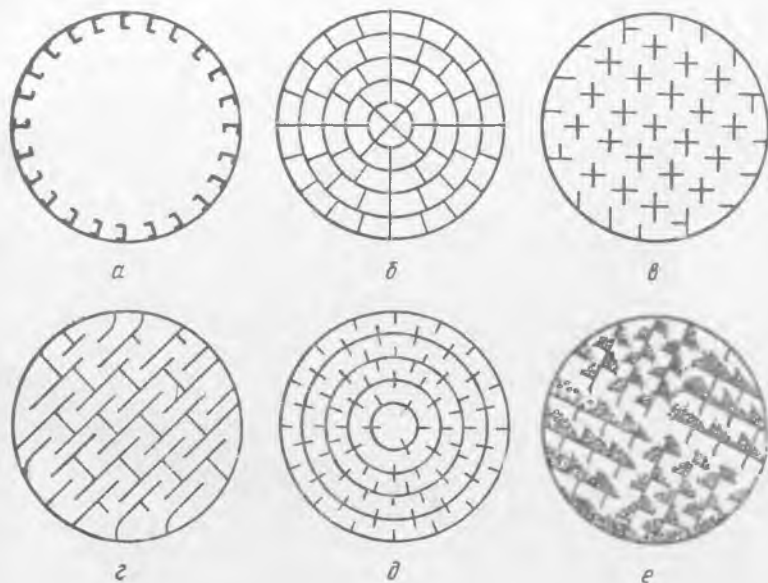


Рис. 5. Насадки барабанных сушильных печей

топки в сушильный барабан, имеют температуру $700—800^\circ \text{С}$, температура отходящих газов равна 150°С . Сжигание природного газа контролируют приборами автоматического регулирования, в результате чего обеспечивается постоянная влажность концентрата на выходе из барабана (3,8) *. В связи с образованием значительного количества пыли, несмотря на низкую скорость движения газа $2—3 \text{ м/с}$, газы сушильных барабанов должны очищаться от нее. В зависимости от стоимости пыли и требований промышленности очистку газов осуществляют в батарейных циклонах или электрофильтрах. В металлургии меди используют обычно электрофильтры, так как стоимость пыли значительна. Время пребывания материала в печи $20—40 \text{ мин}$. Оно может регулироваться изменением числа оборотов барабана. Удельная производительность

* Евдокименко А. И., Костерин В. В. Природный газ в цветной металлургии. М., «Металлургия», 1972. 239 с. с ил.

на 1 м³ объема барабана составляет 75—90 кг/ч влаги, расход топлива 2—4% от массы концентрата (в пересчете на условное), пылевыхос 6—8%, к. п. д. электрофильтров 98—99%.

На заводе «Харьявалта» (Финляндия) плавка шихты во взвешенном состоянии осуществляется при ее влажности 0,1%. Такое низкое содержание влаги получается в барабанных сушилках длиной 24 м, диаметром 2,2 м.

При начальной влажности концентрата 7—8% и конечной влажности 0,1% расход топлива равен 90—100 кг/т влаги, или 7—8 кг на тонну шихты. Для интенсификации процесса сушки и предотвращения окатывания шихты в барабан вмонтированы неподвижные лопасти различной по длине печи конфигурации. Температурный режим сушки аналогичен ранее описанному: пылевыхос, по данным практики завода «Харьявалта», составляет 10%. Пыль улавливается в электрофильтрах. Производительность одного барабана по сухому концентрату составляет 25—40 т/ч. Транспортировать шихту к металлургическому агрегату со столь незначительной остаточной влажностью с точки зрения культуры производства и минимальных потерь целесообразно только пневмотранспортом. На рис. 6 показана установка для пневмотранспортировки. Она состоит из загрузочной камеры 3, инжекти-

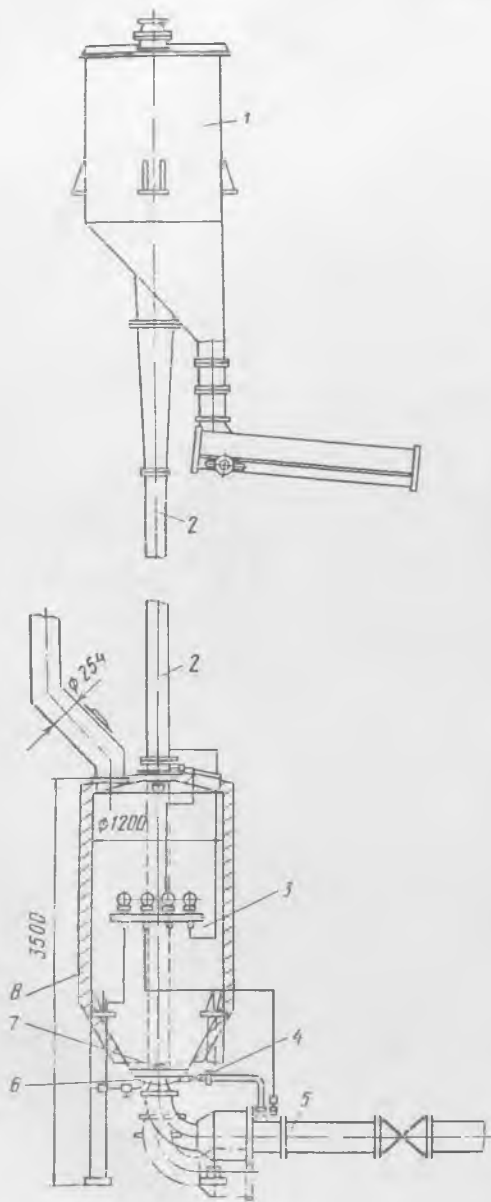


Рис. 6. Установка для пневмотранспортировки сухой медной шихты

рующего устройства 4, пневмопривода 2, сепаратора 1. Камера изолирована шлаковатой 8, имеет перфорированное дно 6, в которое вмонтировано сопло 7. Через него поступает компрессорный воздух, инжектирующий шихту в трубопровод диаметром 1800 мм.

Установка работает при давлении воздуха 30 кН/м^2 и расходе $1500 \text{ м}^3/\text{ч}$. В сепараторе оседает 95% шихты, остальная часть

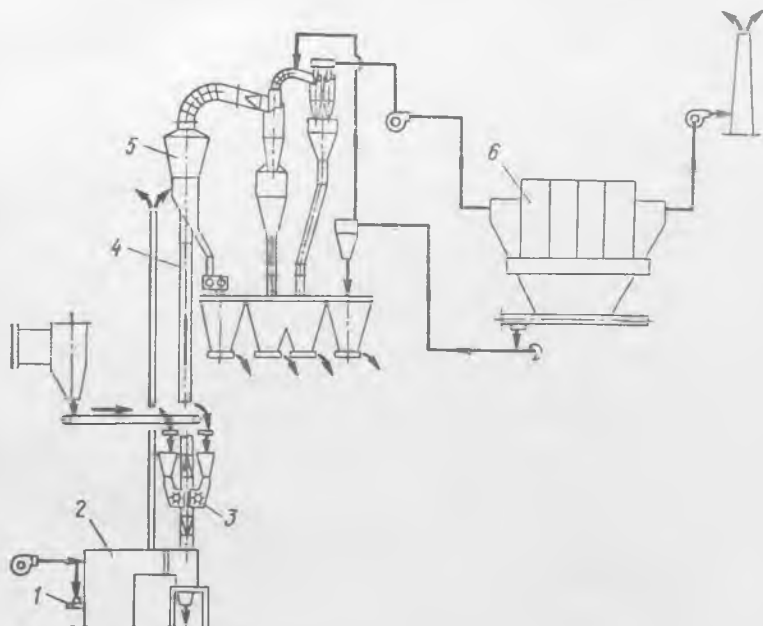


Рис. 7. Труба-сушило

с транспортирующим воздухом поступает на очистку в электрофильтр сушильной установки.

На заводе «Асио» (Япония) шихту для плавки во взвешенном состоянии готовят в сушильных барабанных печах, используя в качестве влагоотнимающего агента подогретый до 400°C воздух. Содержание влаги снижается с 10 до 0,3%. Диаметр печи 1,3 м, длина 5 м. Смесь сухой шихты с горячим воздухом подается в мельницу, откуда пневмотранспортером — в пылеуловительные устройства. Отделенная от воздуха шихта через специальные затворы попадает на горизонтальный транспортер, который доставляет ее в бункер, установленный над печью.

Гинцветмет разработал и внедрил опытно-промышленный агрегат для сушки во взвешенном состоянии медной шихты, содержащей влагу от 5—7% до десятых долей. Агрегат получил название трубы сушила. В цветной металлургии такой агрегат был применен впервые. Принципиальная схема его приведена на рис. 7. Сушилка состоит из газовой топки 2, цепного питателя 3, вертикальной

стальной трубы 4, выполняющей роль сушильной камеры. Внутренний диаметр трубы 900 мм, высота 22 000 мм. Труба теплоизолирована минеральной ватой. Отделение твердой шихты от газа происходит в сепараторе 5 и установленных за ним циклонах 6. Сжигание газа осуществляется в многосопловых горелках турбулентного диффузионного горения с принудительной подачей воздуха. На трубу-сушило расходуется 600—700 м³/ч газа под давлением 1000—1500 Н/м². Продукты сгорания на выходе из топки разбавляются вторичным воздухом из расчета получения в топке температуры 500—700° С, на входе в трубу-сушило 300—500° С, перед входом в сепаратор 80—120° С. Труба-сушило работает под разрежением: перед питателем 600—1300 Н/м², перед сепаратором 1700—2200 Н/м². Скорость газов в сушильной камере 30—40 м/с. По данным исследований, выполненных Гинцветметом, основная потеря влаги происходит на расстоянии 7 м от питателя. На остальном участке пути (15 м) происходит досушивание шихты. Данная установка характеризуется высокой производительностью. В пересчете на влагу она составляет 350 кг/(м³/ч), что значительно выше, чем в барабанных сушилках. Вместе с тем зафиксирован несколько повышенный расход топлива, объясняемый, по-видимому, не теплотехнической стороной процесса, а организационными и технологическими неполадками кислородно-взвешенной плавки, для которой осуществляется подсушка шихты.

После рассмотрения различных вариантов снижения содержания влаги в шихте перед плавкой ее в отражательных печах или в пылевидном состоянии можно сделать следующие выводы: для снижения содержания влаги до 3—5% шихту следует сушить в барабанных сушилках; дальнейшее снижение влаги (до 0,1—0,5%) нужно проводить в трубах-сушилах. В экономическом и технологическом отношении последние себя полностью оправдали. Процесс сушки в них механизирован и автоматизирован.

§ 3. ОКУСКОВАНИЕ МЕЛКИХ МАТЕРИАЛОВ

Несмотря на существенное снижение роли шахтной плавки как головного процесса в металлургии меди, удельный вес ее в некоторых странах мира остался значительным. Примером в этом отношении является Япония. Еще значительная часть медеплавильных заводов этой страны выплавляет медь в шахтных печах. Априорно без глубокого технико-экономического анализа отказываться от этих печей было бы неправильно. За шахтной печью сохранилось ее неоспоримое преимущество по сравнению с другими металлургическими агрегатами — высокая удельная производительность. Но остается и основной недостаток — возможность переработки только кускового материала. По утверждению специалистов шахтная печь по принципу работы совершенно непригодна для мелких материалов (менее 10—15 мм). Вследствие

наличия в шихте большого количества мелочи ухудшается ее газопроницаемость, что приводит к неравномерному распределению воздуха и газа по сечению печи. Использование воздуха ухудшается, процесс плавки расстраивается, образуются настывы, печь начинает постепенно замораживаться. Отсюда вывод — мелкие материалы перед шахтной плавкой нужно окусковывать.

Практика последних 15—20 лет внесла некоторые коррективы в классический вариант шахтной плавки. Один из старейших заводов Японии «Сисакаима» с 1955 г. отказался от агломерации медных концентратов перед шахтной плавкой и вместе с рудой и пылью начал их перерабатывать непосредственно в шахтных печах.

Технология подготовки шихты к плавке в этом случае включает перемешивание в вакуум-смесителе в определенной пропорции концентрата, пыли из газоходов, пылевой камеры и циклонов. При перемешивании в смесителе подают воду для увлажнения шихтовых компонентов до 13%. Смешанную в смесителе массу подают на ленточный транспортер, взвешивают и с помощью толкающего транспортера перемещают к загрузочному устройству печей.

Состав шихты следующий: медный концентрат и пыль 65—75%; кусковая медная руда (содержание меди 10%) 5—10%; кварцевая золотосодержащая руда 20—25%. В шихту вводят известняк, кокс, обороты.

По сравнению с плавкой агломерата описанная технология позволяет использовать газы шахтных печей для производства серной кислоты, снизить расход топлива, уменьшить содержание меди в шлаке, сократить затраты физического труда. Имеются и другие преимущества.

Из иностранных фирм лицензию на этот процесс пока купила только испанская фирма «Рио-Тинто». Другие зарубежные предприятия, в том числе и японские медеплавильные заводы, его пока не признали и продолжают окусковывать мелкие материалы перед шахтной плавкой.

Если рассматривать процесс окускования в историческом аспекте, то он выглядит так: брикетирование, агломерация, холодная грануляция с последующей прокалкой гранул. Выбор способа окускования определяется прежде всего технологической схемой металлургического предприятия. Так, окускованная руда перерабатывается по схеме медно-серной плавки. Цель плавки состоит в извлечении меди в штейн и серы в газовую фазу. В этом случае технологически и экономически целесообразно применять только брикетирование, так как это единственный способ, позволяющий сохранить серу в исходном сырье. При полупиритной плавке возможно применение разных способов окускования. Выбор его зависит от масштаба производства. На предприятиях небольшой производительности экономически наиболее рациональным является брикетирование, так как на реализацию этого процесса требуются значительно меньшие капитальные затраты.

При больших масштабах производства доминирующим в последние годы как в Советском Союзе, так и за рубежом становится способ грануляции с последующей прокалкой гранул в печах шахтного или ленточного типа. Особенно прогрессирует этот способ на предприятиях черной металлургии. В металлургии цветных металлов способ грануляции стали использовать для окускования мелких материалов не только перед шахтной плавкой, но и перед переработкой концентратов в конвертерах.

Брикетирование мелких сульфидных медных руд

На практике брикетирование осуществляют с добавкой или без добавки связующих компонентов. Прочные брикеты из сульфидных медных руд получаются только при добавке связующих. Выбор связующего определяется свойствами руды.

По физическим свойствам сульфидную руду можно разделить на две группы: 1) сыпучую руду, плохо брикетируемую, эта руда в природном состоянии не связана монолитно; 2) руду монолитную средней хрупкости с коэффициентом крепости по шкале Протодьяконова от 12 до 19. Эта разновидность руды брикетируется относительно хорошо.

Брикетирование сыпучей руды, поступающей на медно-серный завод, осуществляют по схеме, приведенной на рис. 8. Схема разработана Гимцветметом под руководством Г. И. Дамской и спроектирована Гипроцветметом. Брикетная фабрика по рассматриваемой схеме успешно работает с 1950 г. Шихта для брикетирования состоит из руды крупностью 25 мм, пыли, брикетной мелочи, известковой пушонки и трепела. Известковая пушонка представлена гашеной известью, содержащей практически чистую гидроокись кальция. Трепел — это аморфный кремнезем, представляющий собой осадочную мягкую горную породу, содержащую 73—75% SiO_2 ; 5,05% FeO ; 10,39% Al_2O_3 ; 1,93% CaO . Содержание влаги 39—40%. После предварительного измельчения (руда 8 мм, трепел 0,5 мм, известь 3 мм) шихтовые компоненты поступают в смесительный барабан. Состав шихты: руда + брикетная мелочь 87—90%; трепел 6—8%; известь 4—5%.

В смесительный барабан подают пар под давлением 100—150 kH/m^2 и небольшое количество воды. Процессы смешения и гашения протекают одновременно и длятся 45—60 мин. Готовая шихта поступает в бункера, откуда тарельчатыми питателями подается на дополнительную подготовку к брикетированию в бегунах. Там же в случае надобности шихта увлажняется до 6—7%. Брикетирование производят на механических прессах СП₁ и СП₂ при давлении прессования 350—450 кгс/см^2 . Производительность одного пресса 6000 брикетов в час (диаметр брикета 110 мм, высота 76—80 мм, масса 2,0—2,2 кг). Опрессованные брикеты вручную укладывают на поддоны и электрокарами транспортируют в автоклавы для пропарки. Процесс пропарки длится 5—6 ч при температуре 175° С и давлении 750—800 kH/m^2 . Приведенный

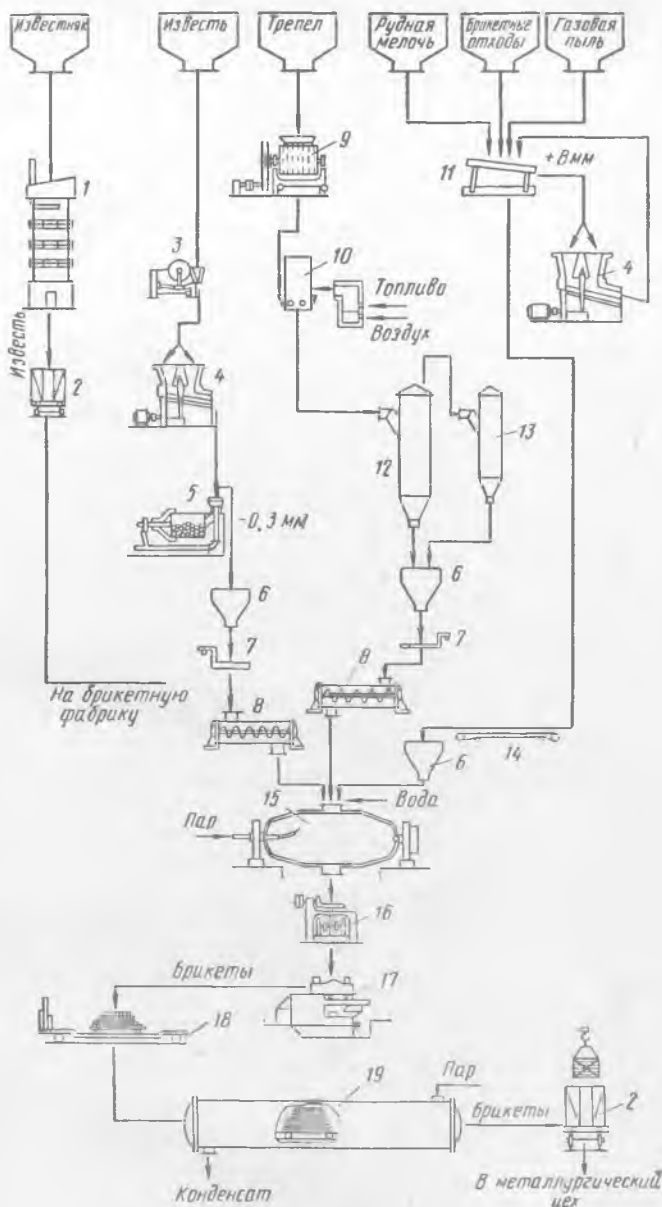


Рис. 8. Схема цепи аппаратов брикетной фабрики:

1 — печь для обжига известняка; 2 — вагон; 3 — щековая дробилка (40 мм); 4 — конусная дробилка (12—15 мм); 5 — шаровая мельница; 6 — бункер; 7 — весы; 8 — шнековый смеситель; 9 — двухвалковая дробилка (70 мм); 10 — шахтная печь (0,5 мм); 11 — грохот; 12 — циклон грубого улавливания; 13 — циклон тонкого улавливания; 14 — транспортёр; 15 — смесительный барабан; 16 — бегуны; 17 — пресс; 18 — электролифт; 19 — запарочный котел (800 кН/м²)

режим обработки брикетов обеспечивает протекание реакции

$$\text{Ca(OH)}_2 + \text{SiO}_2 + 1,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}.$$

(7)

Образующийся силикат кальция служит связующим. Охлажденные после пропарки брикеты имеют прочность на раздавливание 160—230 кгс/см². Такая прочность удовлетворяет требованиям шахтной плавки. В этом преимущество схемы. Однако недостатков она имеет больше, чем преимуществ. Вот некоторые из них: схема сложна в технологическом отношении и аппаратурном оформлении, велики затраты ручного труда при снятии с прессы сырых брикетов, высока стоимость брикетирования: 3,2 руб., на одну тонну товарных брикетов.

С целью интенсификации процесса брикетирования и снижения его себестоимости проводятся исследовательские работы, вносятся рационализаторские предложения. Одной из больших работ в этой области следует считать исследование, выполненное в Гинцветмете под руководством К. И. Ушакова. Установлено, что длительность гидротермальной обработки может быть сокращена с 8 до 2 ч при одновременном улучшении прочности брикетов путем повышения давления пара до 1200—1600 кН/м² и повышения температуры до 203° С; увеличения дисперсности активных кремнистых добавок и использования флотохвостов с высоким содержанием кремнезема в качестве активных кремнистых добавок.

На этом же предприятии используют упрощенную схему брикетирования. Брикетированию подвергают рудную мелочь, имеющую следующий средний химический состав: 1,0—1,5% Cu; 46—48% S; 0,4—0,8% S_{сульф}; 40—45% Fe; 1—2% Al₂O₃; 0,1—0,5% CaO. По своим физическим свойствам рудная мелочь существенно отличается от сыпучей руды. По приведенной выше классификации она должна быть отнесена ко второй группе, т. е. к мелочи, образованной из монолитной руды средней хрупкости. При разработке месторождения образуется до 40% такой мелочи. Шихта для брикетирования состоит из рудной и брикетной мелочи, пыли и извести (пушонки). Процесс приготовления пушонки сводится к гашению извести в специальных гасильных ямах. Продолжительность гашения при подаче горячей воды составляет 24 ч. На брикетирование поступает пушонка крупностью — 2 мм. Грохот, на котором происходит ее рассев, работает в замкнутом цикле с дробилкой. Содержание активной окиси кальция в пушонке составляет 55—65%, расход ее от массы руды — около 5%.

Рудная мелочь проходит грохочение на грохоте, имеющем размеры отверстия 6 мм. Мелочь крупностью — 6 мм поступает на брикетирование, +6 мм — на дробление или непосредственно в плавку. Последнее — нежелательно.

Перемешивание рудной мелочи, пыли и пушонки производят в лопастных смесителях, куда также подается вода. Влажность шихты должна составлять 7—8%. Прессование осуществляют на прессах системы Шпенгелена при двухступенчатом сжатии:

$P_1 = 40-60$ кгс/см², $P_2 = 100-150$ кгс/см². Получающиеся брикеты имеют форму кирпича. Их размеры $130 \times 140 \times 70$ мм, масса 4,5—5,0 кг. После брикетирования они укладываются в штабеля высотой 2—3 м и подвергаются естественной сушке в течение 7—9 сут в складе закрытого типа.

В процессе сушки внутри брикета протекают экзотермические реакции, в результате чего температура в штабеле в отдельных случаях достигает $100-120^\circ\text{C}$. Есть основания предполагать, что выделение тепла идет за счет образования водного сульфата кальция, который и выполняет роль связующего:



Прочность получающихся после сушки брикетов составляет $130-160$ кгс/см². Такая прочность вполне достаточна для успешного ведения процесса шахтной плавки. Однако, как показал опыт работы медно-серного завода, с увеличением количества брикетов в шихте плавки увеличивается пылевынос. Установлено, что причиной этого является низкая термическая прочность брикетов. В результате диссоциации пирита и его декриптации брикеты в печи разваливаются. Связующее в этом случае оказывается менее прочным, чем в рассмотренной выше схеме брикетирования.

Для увеличения как механической, так и термической прочности брикетов, были проведены исследования по влиянию крупности рудной мелочи, влажности шихты, давления прессования на качество брикетов.

Наиболее прочные брикеты были получены из рудной мелочи крупностью 70—80% фракции — 2 мм и 20—30% фракции — 5 мм. При увеличении давления прессования с 140 до 700 кгс/см² прочность брикетов на сжатие увеличивается с 81 до 185 кгс/см². Чем выше давление прессования, тем меньше должна быть влажность исходной шихты. Так, при давлении прессования 700 кгс/см² оптимальная влажность составляет 5%, а при давлении 140 кгс/см² — 7,3%. Таким образом, рассматриваемая упрощенная технологическая схема брикетирования имеет определенные резервы для повышения качества брикетов. Ее преимуществом является более простое аппаратное оформление и значительно меньшие эксплуатационные затраты. Себестоимость передела на одну тонну брикетов в два раза меньше, чем при брикетировании по первой схеме. Однако низкая термическая прочность брикетов ограничивает область применения этой схемы. Для брикетирования мелкой руды типа сыпучей она совершенно непригодна. Согласно приведенной реакции шихта, поступающая на брикетирование, должна иметь некоторую часть серы в виде сульфатной серы.

Обжиг-спекание

Процесс спекания на предприятиях черной и цветной металлургии является наиболее распространенным способом окускования мелких материалов. Существует ряд вариантов спекания.

В цветной металлургии используют спекание на ленточных машинах с просасыванием или продувом газовой фазы.

При окусковании сульфидных материалов шихта претерпевает значительные физико-химические превращения, связанные с частичным удалением серы, образованием химических соединений, эвтектических смесей и твердых растворов. Выделяющаяся легкоплавкая масса цементирует ее тугоплавкие компоненты, в результате чего получается механически прочный, пористый материал, являющийся хорошей составляющей шихты шахтной плавки. Шахтные печи, работающие на агломерате, имеют, как правило, более высокую удельную производительность, так как процессы шлакообразования, начатые на агломашине, при соответствующих температурах легко возобновляются в шахте плавильного агрегата.

Шихта для процесса агломерации обычно составляется таким образом, чтобы получающийся агломерат был самоплавящимся. С этой целью в технологическую схему агломерационных фабрик всегда включается смесительное отделение для тщательного перемешивания шихтовых компонентов и их увлажнения до оптимального содержания влаги.

По химическому составу шихта, идущая на агломерацию, должна удовлетворять следующим условиям: содержать определенное количество крмнезема для образования соответствующих силикатов на аглоленте и получения оптимального плака при плавке, а также определенное количество сульфидов для обеспечения процесса без затраты углеродистого топлива. При агломерации медных концентратов среднее содержание серы в шихте обычно составляет 18—25%. Если в концентрате серы много (35—40%), его разубоживание осуществляют мелкосернистыми оборотными материалами для предупреждения «горячего» хода процесса, который может вызвать оплавление шихты на паллетах машины.

К шихте, поступающей на агломерацию, предъявляются требования и по гранулометрическому составу. Она должна быть не крупнее 5—8 мм. При спекании концентратов, крупность которых составляет доли миллиметров, беспокоиться приходится не о верхнем классе крупности, а о нижнем. Для создания хорошей газопроницаемости мелкий концентрат необходимо тщательно перемешивать с относительно крупными флюсами и оборотами. Таким образом, в смесительном отделении усредняются составляющие шихты не только по химическому, но и по гранулометрическому составу.

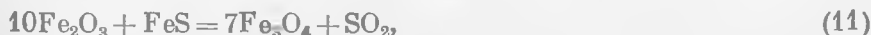
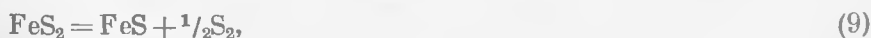
В последние годы стали уделять существенное внимание как конструктивной, так и технологической стороне рассматриваемого процесса. С существенным увеличением производства черных и цветных металлов увеличиваются габариты металлургического оборудования.

Агломерационные фабрики предприятий цветной металлургии оборудованы стандартными агломерационными машинами с пло-

падью камер всасывания 50—75 м². Способ подготовки шихты для таких машин — бункерный. Для укрупнения мелких материалов (концентратов пыли) используют барабанные грануляторы.

Загруженные шихтой с помощью маятникового питателя паллеты проходят под зажигательным горном, отапливаемым природным газом или мазутом. Температура внутри горна (1200—1250° С) вполне достаточна для воспламенения сульфидов поверхностного слоя. В результате прососа воздуха зона окисления постепенно проникает внутрь слоя шихты. За счет экзотермических реакций окисления сульфидов и оплакования некоторых окислов температура в слое достигает 1200° С. Эта температура обеспечивает образование жидкой фазы, необходимой для цементирования тугоплавких компонентов шихты.

Выгорание серы происходит как при диссоциации высших сульфидов, так и при их окислении. Основными реакциями процесса являются:



Анализ агломерата показывает, что около 25% окисленного железа в нем присутствует в виде магнетита, 75% в виде силиката. Топливо расходуется только для зажигания шихты. Существенное влияние на качество агломерата оказывает содержание влаги в исходной шихте. Влага обеспечивает равномерную газопроницаемость шихты и является своеобразным терморегулятором процесса.

Агломерация сульфидных материалов по сравнению со способом брикетирования имеет следующие основные преимущества:

1) при агломерации получается продукт с пониженным содержанием серы, что обеспечивает при плавке получение богатых штейнов;

2) агломерат имеет значительно большую механическую прочность, чем брикеты;

3) пористая структура агломерата обеспечивает хорошую газопроницаемость шихты, улучшает ход плавки и ее показатели — удельную производительность, расход кокса и т. д.

Ниже приведены основные технико-экономические показатели агломерирующего обжига сульфидных медных концентратов (на 1 т шихты)

Удельная производительность машины, т/м ²	25
Выход лодного агломерата, %	80—85
Десульфуризация, %	50—70
Расход электроэнергии, кВт·ч	15—20
Расход топлива на зажигание шихты, кг	2—4
Безвозвратные потери, %	0,3—0,4

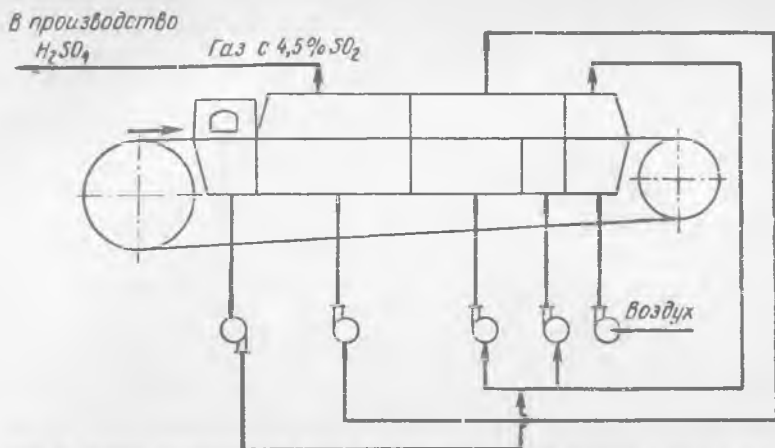


Рис. 9. Схема рециркуляции газов на агломерационной машине с дутьем снизу

В связи с тем, что кроме механического пылевывоса, газы содержат определенное количество химической пыли (возгоны), их обычно очищают сначала в циклонах, затем после предварительной подготовки в скрубберах, в электрофильтрах.

На свинцовых и медеплавильных заводах наметилась тенденция к переходу на агломерирующий обжиг с дутьем снизу. Преимущества этого обжига следующие: 1) удельная производительность по годному агломерату увеличивается примерно в 1,5 раза; 2) агломерат выше по качеству, более однороден; 3) увеличивается содержание сернистого ангидрида в отходящих газах. Последнее обстоятельство особенно важно, так как при работе с просасыванием из-за большого избытка воздуха использование отходящих газов агломашин для производства серной кислоты экономически нецелесообразно. Вместе с тем выбрасывать их в атмосферу без очистки от SO_2 нельзя: его содержание выше предельно допустимых норм — 0,05% (объемн.).

При работе на дутье снизу имеется возможность осуществить рециркуляцию газа и тем самым обогатить его SO_2 . Содержание сернистого ангидрида в газах можно повысить также за счет использования воздуха, обогащенного кислородом.

Применение воздуха, обогащенного, например, до 24% кислородом, позволяет увеличить без рециркуляции удельную производительность по агломерату на 20%, по выжигу серы — на 40%, повысить десульфуризацию на 9%. Выход прочного агломерата при этом повышается с 87 до 92%, концентрация SO_2 в отходящих газах увеличивается до 4,0%. Газы с таким содержанием сернистого ангидрида можно считать пригодными для производства серной кислоты известными способами. Использование рециркуляции газа позволит повысить содержание SO_2 до 6—8%. Увеличивать содержание кислорода в воздухе свыше 24%, как показы-

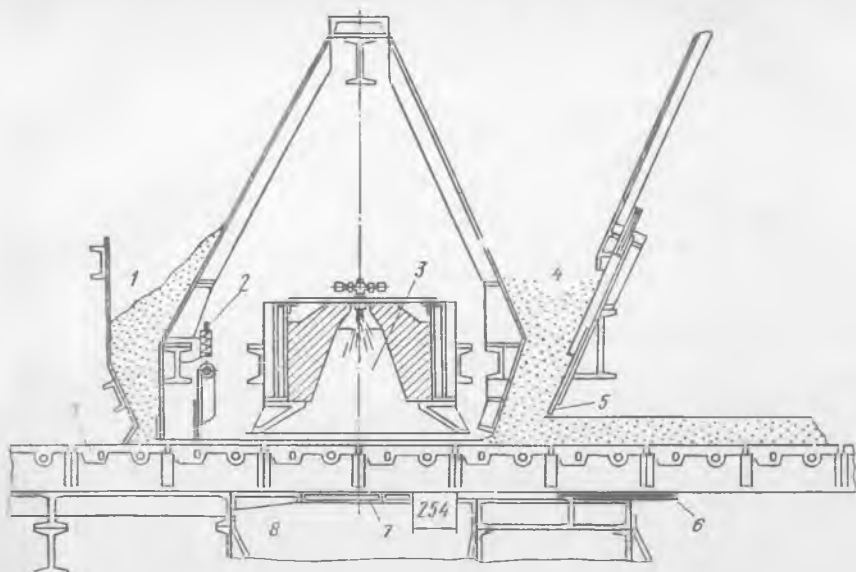


Рис. 10. Зажигательная часть агломерационной машины с нижним дутьем:

1 — воронка зажигательной части; 2 — подвижная плита; 3 — зажигательный горн; 4 — воронка обжиговой части; 5 — плита для регулирования толщины слоя; 6 — стальная плита; 7 — плита, охлаждаемая водой; 8 — камера разрезания; 9 — колосники паллет

вают исследования, нежелательно, так как начинает повышаться температура в зоне окисления сульфидов, шихтовые компоненты не спекаются, а оплавляются, десульфуризация понижается, а следовательно, снижается, а не повышается содержание SO_2 в отходящих газах. Примерная схема рециркуляции газа при дутье снизу вверх приведена на рис. 9.

Основные конструктивные изменения, которые претерпевают агломерационные машины при переводе их на дутье снизу, сводятся прежде всего к изменению системы загрузки шихты на паллету. Один из возможных вариантов загрузки приведен на рис. 10. Зажигательный горн в этом случае располагается между загрузочными воронками. В первую (левую) воронку поступает более крупная шихта, которая образует постель толщиной 25 мм. Зажигание ее осуществляется от зажигательного горна, под которым расположена обычная вакуум-камера. После горна на горящий слой из правой воронки загружается остальная шихта слоем 225—250 мм. Паллеты с этим слоем шихты поступают на камеры с дутьем.

Вторым существенным изменением следует считать устройство над движущимися паллетами герметизированных колпаков, позволяющих собирать газ и направлять его на рециркуляцию или на очистку от пыли с целью дальнейшего использования для производства серной кислоты. Под колпаками поддерживается разрежение

25—30 Н/м². Воздух, обычный или обогащенный кислородом, подается под избыточным давлением 1,5—3,0 кН/м². Претерпевают определенные изменения и уплотнительные устройства.

Все конструктивные изменения на отечественных предприятиях цветной металлургии осуществляются силами механических служб самих предприятий или подрядными организациями. Относительно малый опыт эксплуатации подобных машин не позволил вскрыть все резервы дутья снизу и использования воздуха, обогащенного кислородом при агломерации сульфидных материалов. Однако преимущества рассмотренных нововведений несомненны и их активное использование в металлургии определяется только временем.

Окатывание

Укрупнение мелких материалов методом окатывания впервые было предложено А. Г. Андерсеном в 1912 г. Однако в те годы этот процесс в промышленном масштабе освоен не был.

В 1935 г. И. П. Семик предложил окатывать железные руды и сульфидные медно-никелевые концентраты, экспериментально установив оптимальные условия осуществления процесса, но и в этом случае работы были приостановлены на начальной стадии.

Первые опытно-промышленные установки были сооружены в 1951 г. в США и Швеции.

В настоящее время этот процесс получил широкое распространение на предприятиях черной и цветной металлургии многих стран. Новые горно-обогатительные и металлургические предприятия, предусматривающие окускование мелких материалов, как правило, в технологические схемы включают не агломерацию, а окатывание с последующим упрочнением гранул прокаливанием при высоких температурах. Преимуществом процесса является более высокая производительность при меньших капитальных и эксплуатационных затратах. Кроме этого, процесс окатывания оказался эффективным при окусковании трудноспекаемых руд.

Технологическая схема окатывания включает три операции: 1) подготовку материала к окатыванию, 2) окатывание, 3) упрочнение окатышей.

Первая операция представляет собой подготовку материала по гранулометрическому составу, влажности, тщательное перемешивание со связующим, если введение последнего предусматривается технологическим режимом окатывания. Многолетняя практика работы показывает, что чем мельче исходный материал, тем лучше показатели процесса. Это обстоятельство имеет особенно большое значение при окатывании сульфидных концентратов, обладающих склонностью к слеживанию. В этом случае считается целесообразным их разрыхление до крупности —2 мм. Для этой

цели используют специальные валки, снабженные зубьями, или какие-то другие приспособления.

Решающее влияние на скорость окатывания и размер образующихся окатышей оказывает влажность. Она определяется гидрофильностью материала и степенью его измельчения. Устанавливаемая обычно экспериментальным путем влажность колеблется в пределах 6—12%. Остаточная влажность концентратов обогачительных фабрик составляет обычно 14—18%. Для ее снижения в концентрат вводят сухую пыль, обороты, флюсы. Для улучшения процесса окатывания и повышения прочности окатышей в шихту вводят связующие добавки. В цветной металлургии широкое распространение в качестве связующего получил сульфит-целлюлозный щелок.

Исследования показали, что прочность сырых и высушенных гранул повышается при наличии в шихте сульфатов металлов. Сульфаты могут быть введены в шихту с пылью или получены путем ее обработки концентрированной серной кислотой. Широкое применение в качестве связующего получил бентонит—жирная пластичная глина, обладающая способностью поглощать воду и состоящая из слоевых алюмосиликатов группы монтморимонита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) и бейделлита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Вводят бентонит в шихту окатывания в виде суспензии при $t : ж = 1 : 5 \div 1 : 10$. Связующим может быть раствор сульфата натрия и т. д.

Выбор связующего определяют экспериментально. Необходимо отметить, что введение связующего удорожает стоимость процесса, поэтому при одинаковых технологических показателях предпочтение отдается такому материалу, стоимость которого ниже.

Окатывание осуществляют в барабанных или чашевых грануляторах. Основным недостатком барабанных грануляторов является получение неоднородных по размеру окатышей. Барабанные грануляторы постепенно вытесняются чашевыми. Чашевые грануляторы имеют диаметр до 5,5 м, высоту бортов до 90 см, угол наклона чаши 45—50°, скорость вращения около 4—7 об/мин. Производительность чашевого гранулятора зависит от его диаметра и может быть рассчитана по следующей эмпирической формуле:

$$V = \frac{\pi D^2 H}{4C}, \quad (13)$$

где C — постоянный коэффициент, учитывающий степень заполнения объема чаши.

Для медно-цинковых концентратов изменение производительности по окатышам чаш различного диаметра характеризуется следующими данными:

Диаметр D , м	1,0	1,5	2,0	3,0
Производительность V , кг/ч	600	1450	4600	22800

Прочность сырых окатышей после грануляции относительно мала. Давление на раздавливание не превышает 1—2 кгс. Однако прочность окатышей возрастает с уменьшением в них влаги, которая может быть удалена путем естественной и искусственной сушки. В целях интенсификации процесса на практике применяют только искусственную сушку при температуре выше 100°C . В ряде случаев удаление влаги сушкой оказывается недостаточным и тогда прибегают к пропарке (обжигу) окатышей при температуре около 1000°C и выше. Для этой цели используют шахтные печи и ленточные машины, аналогичные по конструкции обычным агломерационным машинам.

Недостатком шахтных печей является неудовлетворительное использование их объема, так как высота слоя шихты составляет обычно ниже 1 м. Она ограничена из-за прочности необожженных окатышей.

Более широкое распространение на практике получили прокалочные машины ленточного типа. Перед прокаливанием желательна предварительная сушка окатышей во избежание их разрушения. Высота слоя в прокалочных печах, как и в шахтных печах, может достигать 900 мм. В случае прокаливания окатышей, полученных из окисленных руд, загрузку на ленту производят слоями: слой гранул толщиной 200 мм, слой коксика, снова слой гранул и т. д. При прокаливании сульфидных гранул необходимая температура в слое получается как за счет горения топлива, так и за счет некоторого окисления сульфидов.

В Советском Союзе грануляция сульфидных концентратов хорошо освоена на предприятиях медной промышленности Казахстана. Ее применяют для окатывания концентратов при загрузке их в конвертеры и электрические печи. В первом случае производительность установки относительно мала. Схема включает бункерную шихтовку материалов. Во втором случае предусмотрен штабельно-слоевой шихтарник. Схема установки для окатывания мелких материалов с последующей переработкой гранул в конвертере приведена на рис. 11. На складе закрытого типа концентрат загружают с помощью грейферного крана в приемный бункер емкостью 48 м^3 , из которого тарельчатым питателем и системой транспортеров подают в бункера шихтарника установки окатывания. Бункера имеют уровнемеры, тарельчатые питатели, сблочные с автоматическими ленточными дозаторами ЛДА-60. Перемешивание шихтовых составляющих происходит в двухвалковом винтовом смесителе. В него же подают и сульфитцеллюлозный целок. Для его подачи в корпусе смесителя имеется форсунка. Расход целока составляет 1,139% от массы медного концентрата, плотность $1,1\text{—}1,15\text{ г/см}^3$. Доувлажнение шихты до 6% производится в чаше гранулятора. Имеется возможность подавать шихту на дно вращающегося гранулятора через две течки. При правильном ведении процесса можно получить окатыши диаметром 8—15 мм. Разгрузка их происходит непрерывно

на самоходный реверсивный двухскоростной ленточный питатель, который соединен загрузочной воронкой с сушильной печью. Печь представляет собой вертикальную металлическую шахту длиной 5,3 м, шириной 2,27 м и высотой 5,1 м. Подина выполнена из перфорированного стального листа толщиной 6 мм и установлена под углом 31° . Площадь подины равна 10 м^2 , живое сечение 20%, диаметр отверстий 6 мм. Высота слоя гранул составляет

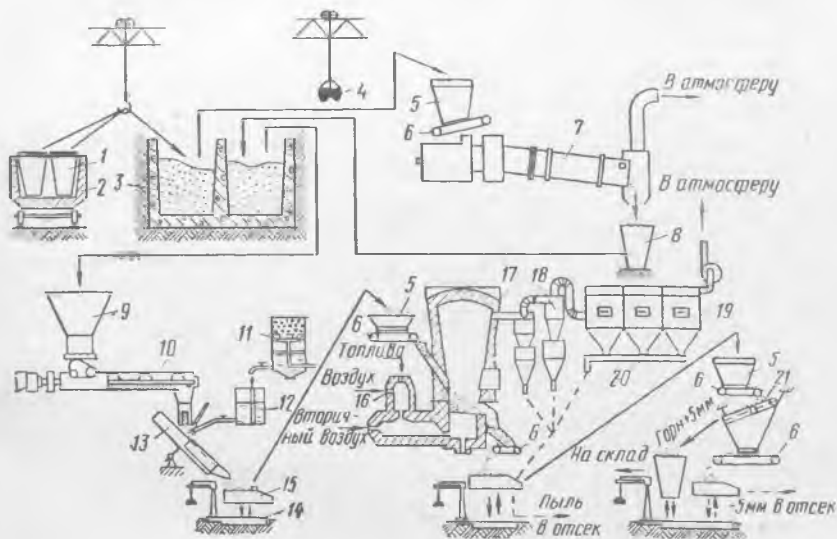


Рис. 11. Аппаратурно-технологическая схема подготовки медного концентрата к плавке в конвертере:

1 — контейнер с концентратом; 2 — вагон; 3 — траншея; 4 — грейферный кран; 5 — бункер; 6 — ленточный питатель; 7 — сушильный барабан; 8 — кубель; 9 — бункер с тарельчатым питателем; 10 — двухвалковый смеситель; 11 — бак для подготовки связующего; 12 — мерный бачок; 13 — чашевый гранулятор; 14 — весы; 15 — совок; 16 — циклонная точка; 17 — печь для сушки гранул; 18 — циклон; 19 — рукавный фильтр; 20 — шнек; 21 — вибросито

300—320 мм, регулируют ее выгрузкой гранул при помощи двоянного реверсивного питателя. Сушку осуществляют при температуре $150\text{--}160^\circ \text{С}$ газо-воздушной смесью, которая получается в так называемом «топливнике», установленном около печи. Топливник представляет собой цилиндрическую камеру, футерованную шамотным кирпичом. Для полного сжигания мазута внутри топливника сооружена форкамера из хромомagneзитового кирпича.

Смесь горячего газа и воздуха по теплоизолированному газопроводу поступает под решетку сушильной печи и при помощи дымососа производительностью $100\,000 \text{ м}^3/\text{ч}$ (при нормальных условиях) под избыточным давлением 4000 Н/м^2 просасывается через гранулированный концентрат и затем поступает на очистку в систему пылеулавливания. Тонкую очистку газов от пыли осуществляют

в двух параллельно установленных скрубберах, после чего газы выбрасывают в атмосферу через трубу высотой 41 м.

Гранулированный концентрат, подсушенный до влажности менее 1%, с помощью лоткового питателя по течке ссыпают на передвижной реверсивный транспортер и транспортируют к нижней головке цепного ковшового экскаватора типа ЦБ-350 высотой 24,7 м, который поднимает подсушенные гранулы в бункер-копильник объемом 250 м³. Из бункера таким же элеватором гранулы подают на рессорный виброгрохот ГВР-10 размером 2,5 × × 1,6 м. Сетка виброгрохота имеет отверстия размером 5 × 5 мм. Фракцию —5 мм возвращают в шихту грануляции, фракцию +5 мм с помощью системы транспортеров направляют в расходные бункера конвертера емкостью 40 м³.

Прочность на раздавливание сырых гранул составляет 1,53 кг, подсушенных 12,0 кг. Выход годных гранул составляет в среднем 99% от общего количества концентрата, поступившего на окатывание. Зависимость прочности гранулированного концентрата от расхода связующего вещества и основные показатели грануляции приведены в табл. 7. Основные показатели грануляции приведены в табл. 8.

Т а б л и ц а 7

Зависимость прочности гранул диаметром 10—15 мм от расхода сульфит-целлюлозного щелока

Расход связующего вещества (по сухой массе), % к массе концентрата	Прочность на раздавливание, кг/гранулу		Прочность на удар о плиту с высоты 2 м, % неразбившихся гранул	
	после окатывания	после сушки	после окатывания	после сушки
0,6—1,0	1,56	11,92	19,3	57,0
1,0—1,5	1,616	12,10	19,6	61,0
1,5 и выше	1,725	12,45	19,9	65,5

Краткое рассмотрение различных способов подготовки шихты к плавке дает основание утверждать, что в каждом конкретном случае этот вопрос должен решаться с учетом специфики технологической схемы и масштабов производства. Выбор способа зависит также главным образом от содержания в шихте меди, серы и цинка. Схема подготовки ее должна обеспечить комплексное использование сырья с максимальным извлечением всех основных его составляющих.

Для электроплавки сульфидных концентратов или их переработки в конвертерах предпочтительным способом подготовки шихты следует считать окускование мелких материалов с холодной грануляцией и последующей просушкой или прокалкой гранул. Это наиболее дешевый и очень эффективный способ. Плавка

Основные показатели грануляции

Показатели	Пределы колебаний	Среднее значение
Угол наклона чаши	44—45	44° 30'
Скорость вращения чаши, об/мин	4—6	5,0
Влажность концентрата, %:		
до окатывания	4,99—7,47	6,15
после окатывания	6,6—8,2	7,51
Насыпная масса концентрата, т/м³:		
до окатывания	1,344—1,682	1,502
после окатывания	1,60—1,84	1,72
Плотность связующего, т/м³	1,1—1,15	1,13
Расход связующего, % к массе сухого концентрата	0,41—2,0	1,14
Производительность гранулятора по сухому концентрату, т/(м³·сут)	7,5—15,5	11,1
Температура теплоносителя, °С	—	148,5
Температура отходящих газов перед скруббером, °С	—	65,3
Удельный расход теплоносителя, м³/кг сухих гранул (при нормальных условиях)	—	2,6
Расход мазута, кг на 1 т концентрата	—	11,4
Расход электроэнергии, кВт·ч на 1 т гранул	—	22,43

во взвешенном (пылевидном) состоянии играет пока в металлургии меди вспомогательную роль. Для ее реализации необходим сухой мелкий материал и лучшим способом подготовки шихты является сушка ее в трубах-сушилах.

Для шахтной плавки, потерявшей свое доминирующее значение, окускование мелких материалов должно осуществляться агломерацией или брикетированием. Агломерация как более дорогой процесс экономически оправдывает себя только на заводах высокой производительности.

Глава II

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ И СУЛЬФАТИЗИРУЮЩИЙ ОБЖИГ МЕДНЫХ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ

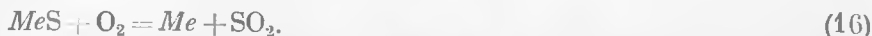
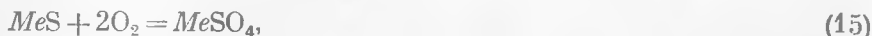
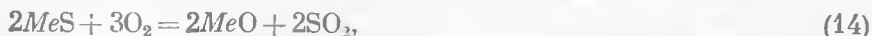
§ 1. ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДОВ

В металлургии меди наибольшее распространение получили окислительный и сульфатизирующий виды обжига. Цель окислительного обжига — частичное удаление из обжигаемых материалов серы и перевод сульфидов железа в легкошлакуемые при последующей плавке окислы. Предварительный обжиг высокосернистых

руд и концентратов позволяет получать при последующей плавке огарка относительно более богатый по содержанию меди штейн и использовать обжиговые газы с повышенной концентрацией в них сернистого ангидрида для производства серной кислоты.

Сульфатизирующий обжиг применяют в гидрометаллургии меди для перевода извлекаемых металлов в воднорастворимые сульфаты, а железа — в нерастворимые в воде окислы.

В общем виде окисление сульфидов при обжиге может быть выражено следующими основными реакциями:

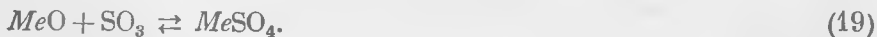
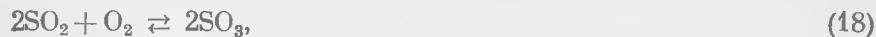
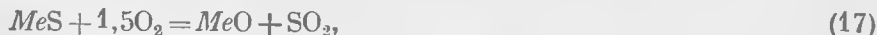


О процессе окисления сульфидов можно судить по величине убыли энергии Гиббса, зависящей при данных условиях от соотношения давлений диссоциации сульфида, сульфата, окисла и сернистого ангидрида.

Если сульфид, сульфат и окисел металла при данной температуре имеют высокие давления диссоциации, окисление сульфида идет с образованием металла и сернистого ангидрида (например, окисление сернистого серебра и сернистой ртути). Если сульфид и сульфат имеют очень малые давления диссоциаций, то даже при условии существования очень прочного окисла того же металла сульфид его будет окисляться до состояния сульфата (например, окисление сульфидов натрия и кальция и некоторых сульфидов других щелочноземельных металлов).

Сульфиды тяжелых цветных металлов могут окисляться в зависимости от температуры по различным схемам: при низких температурах (например, в природных условиях) — до сульфатов, а при температурах обжига (т. е. при 700—900° С) — до окислов. При высоких температурах окисление сульфида может привести к образованию металла. Так, например, окисление расплавленной полусернистой меди при конвертировании штейнов при температурах 1200—1250° С приводит к получению металлической меди.

Образование окислов и сульфатов при обжиге происходит по следующим конечным реакциям:



Первая реакция практически необратима, а для второй реакции

$$K_p = \frac{p_{SO_2}^2}{p_{SO_3}^2 \cdot p_{O_2}}, \quad (20)$$

$$\text{откуда } p_{SO_3} = p_{SO_2} \sqrt{K_p \cdot p_{O_2}}.$$

Если парциальное давление серного ангидрида в печных газах (p_{SO_2}) больше давления диссоциации сульфата (p'_{SO_2}), т. е. $p_{\text{SO}_2} \sqrt{K_p p_{\text{O}_2}} > p'_{\text{SO}_2}$, будет происходить образование сульфатов (сульфатизирующий обжиг).

Если парциальное давление серного ангидрида в печных газах меньше давления диссоциации сульфата, т. е. если $p_{\text{SO}_2} \sqrt{K_p p_{\text{O}_2}} < p'_{\text{SO}_2}$, образуются окислы (окислительный обжиг).

Как следует из приведенных неравенств, сульфатизирующий обжиг требует более высоких концентраций сернистых газов в печной атмосфере; температура процесса должна быть ограниченной, чтобы предотвратить термическую диссоциацию сульфатов. Оба эти условия легко обеспечить при проведении процесса в печах с кипящим слоем, где можно автоматически регулировать температурный режим и поддерживать надлежащий состав газов. Как сульфатизирующий, так и окислительный вид обжига требуют хорошего контакта печных газов с обжигаемым материалом. Это также наилучшим образом обеспечивается в печах кипящего слоя.

Реакции окисления сульфидов кислородом являются экзотермическими гетерогенными реакциями, протекающими на границе раздела твердой и газообразной фаз. Согласно положениям макроскопической кинетики, термический режим гетерогенных реакций определяется условиями подвода и отвода тепла. Поэтому в этих реакциях исключительно большую роль играют процессы диффузии и теплопередачи.

Температура поверхности, на которой протекает реакция, сопровождающаяся значительным выделением тепла, отличается от температуры газового потока и окружающей среды. Количество тепла, выделяющегося на поверхности, зависит от скорости реакции и количества тепла, отводимого от поверхности, т. е. от условий теплопередачи. Постоянная температура может устанавливаться при условии равенства скорости подвода и отвода тепла. Она зависит от соотношения между скоростью реакции и интенсивностью теплоотвода.

Скорость гетерогенных процессов не может неограниченно возрастать с температурой и определяется истинной скоростью химической реакции на поверхности и скоростью подвода реагирующих веществ к этой поверхности молекулярной или конвективной диффузией. При низких температурах скорость химической реакции значительно меньше скорости диффузии. При этом лишь небольшое количество молекул кислорода вступает в реакцию с сульфидами, и выравнивание концентраций кислорода у поверхности сульфидного материала и в окружающей его среде завершается практически без задержки процесса окисления.

Суммарная скорость процесса в этом случае определяется истинной кинетикой на поверхности, она не зависит от скорости га-

газового потока и экспоненциально возрастает с температурой по закону Аррениуса:

$$v \approx v_{\text{кин}} = Ae - \frac{E}{RT}, \quad (21)$$

где E — энергия активации;

A — сложная функция, зависящая главным образом от состава газовой фазы, величины и поверхности твердого тела.

Эту область протекания процесса называют кинетической.

При повышенных температурах, когда скорость химической реакции становится больше скорости диффузии, суммарная скорость процесса перестает подчиняться экспоненциальному закону. При этом значительная часть молекул кислорода, достигающая поверхности сульфида, вступает с ним в реакцию. В результате реакции происходит обеднение близлежащего слоя газа кислородом и обогащение его газообразными продуктами реакции. Эту область процесса называют диффузионной. Здесь скорость реакции полностью определяется скоростью диффузии и слабо возрастает с температурой.

При рассмотрении диффузионных процессов различают внешнюю и внутреннюю диффузию. К внешней диффузии относятся процессы доставки кислорода к поверхности сульфида через газовую фазу, к внутренней — процессы доставки кислорода через слой конденсированных продуктов реакции окисления сульфида (сульфаты и окислы). В последнем случае скорость диффузии будет обратно пропорциональна толщине слоя конденсированных продуктов, а скорость роста слоя пропорциональна количеству проникающего через него кислорода. Следовательно, в дифференциальной форме эта закономерность может быть описана уравнением

$$\frac{d\delta}{d\tau} = \frac{A}{\delta}, \quad (22)$$

где A — постоянная, пропорциональная произведению коэффициента диффузии на скорость реакции;

δ — толщина пленки конденсированных продуктов;

τ — время.

Интегрирование этого уравнения дает:

$$\delta = \sqrt{2A\tau}. \quad (23)$$

Таким образом, толщина пленки возрастает пропорционально корню квадратному из времени. Количество же диффундирующего кислорода и скорость реакции окисления обратно пропорциональны толщине пленки, т. е. обратно пропорциональны корню квадратному из времени. Этот результат справедлив по истечении достаточного времени от начала процесса окисления сульфида,

после того как в слое (пленке) продуктов реакции устанавливается стационарное распределение концентрации диффундирующего кислорода. В начальной же стадии процесса скорость реакции зависит от времени по иному, более сложному закону.

Внешняя диффузия определяется характером движения газового потока. При ламинарном движении газа, когда его отдельные струи перемещаются параллельно поверхности сульфидных частиц, перенос кислорода к частицам осуществляется только молекулярной диффузией. Скорость диффузии в этом случае определяется уравнением Фика:

$$v = v_{\text{диф}} = DS \frac{dc}{dx}, \quad (24)$$

где D — коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$, численно равный скорости диффузии при $S = 1 \text{ см}^2$ и $\frac{dc}{dx} = 1 \text{ г/см}^4$;

S — площадь низкоконцентрационной поверхности, см^2 ;

$\frac{dc}{dx}$ — градиент концентрации, г/см^4 .

При турбулентном характере газового потока, когда значительная часть газа движется в направлении, перпендикулярном поверхности частиц сульфида, диффузия протекает значительно быстрее. Однако и в этом случае у поверхности частиц сохраняется ламинарный подслой, через который подвод кислорода осуществляется медленной молекулярной диффузией. Последняя лимитирует скорость внешней диффузии в целом. Увеличение скорости турбулентного потока уменьшает толщину ламинарного подслоя и способствует повышению скорости диффузии. На процесс диффузии существенно влияет крупность частиц сульфида: чем тоньше частицы, тем меньше толщина слоя и короче путь внешней диффузии.

Таким образом, скорость диффузионной стадии окисления сульфидов определяется скоростью газового потока, его характером, размерами частиц и их пористостью, толщиной слоя конденсированных продуктов окисления и их плотностью, температурой процесса и другими факторами.

Воспламенение сульфидов происходит при определенных скоростях реакций их окисления, которые обеспечивают дальнейшее распространение процесса без затраты топлива. Скорость процесса обжига сульфидных материалов зависит от скорости окисления отдельных сульфидов, входящих в состав перерабатываемых руд или концентратов.

Кинетика окисления сульфидов тяжелых металлов, входящих в состав медных концентратов, неоднократно изучалась в лаборатории тяжелых цветных металлов УПИ им. С. М. Кирова. На рис. 12 и 13 приведены зависимости степени окисления этих сульфидов в неподвижном и кипящем слое при температуре 700°C от продолжительности обжига, а на рис. 14 от температуры. Как

следует из рис. 12—14, при обжиге в неподвижном слое интенсивнее идет окисление сульфидов железа и меди; значительно медленнее окисляется сфалерит и сульфиды никеля и кобальта. При обжиге в кипящем слое скорости окисления сульфидов железа и меди возрастают в несколько раз. Так, скорость окисления пирита увеличивается в 2,2 раза, халькопирита — в 3,2 раза, полусернистой меди — в 1,75 раза.

Для сульфидов цинка, никеля и кобальта при температуре 700° С заметной разницы в их скоростях окисления в неподвижном

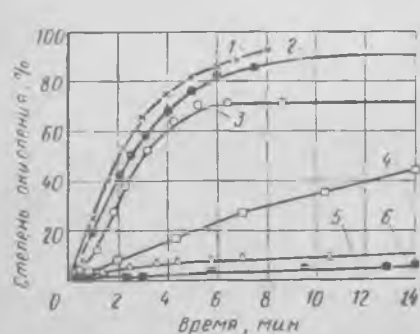


Рис. 12. Изменение степени окисления сульфидов металлов в неподвижном слое при 700° С в зависимости от продолжительности обжига:

1 — CuFeS_2 ; 2 — FeS_2 ; 3 — Cu_2S ; 4 — ZnS ; 5 — CoS ; 6 — Ni_3S_2

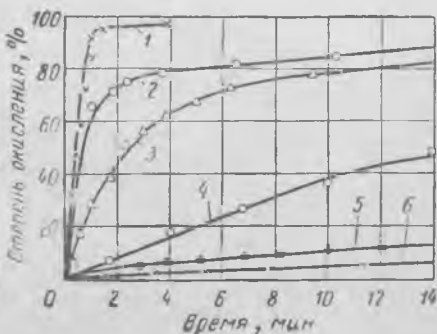


Рис. 13. Изменение степени окисления сульфидов металлов в кипящем слое при 700° С в зависимости от продолжительности обжига:

1 — FeS_2 ; 2 — CuFeS_2 ; 3 — Cu_2S ; 4 — ZnS ; 5 — CoS ; 6 — Ni_3S_2

и кипящем слое не наблюдается. Это объясняется тем обстоятельством, что эти три сульфида при 700° С окисляются в кинетическом или переходном режимах, когда скорость реакции в основном определяется кристаллохимическим превращением и не зависит от характера и скорости газового потока. Сульфиды же железа и меди в этих условиях окисляются в диффузионном режиме, когда скорости процессов зависят от скорости диффузии газообразных веществ к реагирующей поверхности.

При обжиге в кипящем слое газовый поток близок к турбулентному. В этом случае большое значение имеет конвективный перенос газообразных веществ к реагирующей поверхности. Кроме того, в кипящем слое частицы сульфидов находятся в распыленном и подвижном состоянии, вследствие чего газы, омывающие отдельные частицы, разрушают ламинарный подслоя, образующийся на частицах из газообразных продуктов реакции. Разрушение газового ламинарного подслоя ускоряет диффузию кислорода к окисляемой поверхности.

При обжиге в неподвижном слое газовый поток близок к ламинарному. В этих условиях разрушения газового подслоя почти не происходит и диффузия газообразных веществ к частицам и внутрь их очень затруднена. Поэтому при диффузионном режиме

обжига скорости процесса в кипящем слое должны быть значительно выше скоростей окисления в неподвижном слое. При кинетическом режиме окисления разница в скоростях процесса в неподвижном и кипящем слое будет несущественной.

С повышением температуры процесса скорость окисления сульфидов увеличивается, особенно резко повышается скорость окисления сфалерита (см. рис. 14). Повышение температуры обжига с 600 до 750° С увеличивает скорость окисления пирита в 1,75 раза, халькопирита — в 2,34 раза, полусернистой меди — в 1,93 раза, сфалерита — в 3,1 раза.

Подсчитанные по экспериментальным данным значения кажущейся энергии активации окисления отдельных сульфидов приведены в табл. 9.

Большая величина кажущейся энергии активации окисления сульфида цинка указывает на то, что до 750° С это окисление протекает в кинетической области. Окисление сульфидов никеля и кобальта в указанных условиях, по-видимому, протекает в промежуточном режиме, когда на скорость процесса оказывают влияние одновременно диффузионный акт и акт кристаллохимического превращения. Пирит, халькопирит и полусернистая медь при температурах выше 500—600° С окисляются при диффузионном режиме.

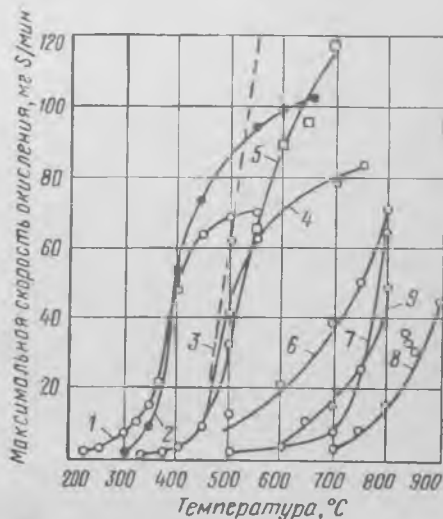


Рис. 14. Изменение условной скорости окисления сульфидов в кипящем слое в зависимости от температуры:

1 — ReS_2 ; 2 — MoS_2 ; 3 — FeS_2 ; 4 — In_2S_3 ;
5 — FeS ; 6 — Cu_2S ; 7 — ZnS ; 8 — Ni_3S_2 ;
9 — CoS

Таблица 9

Кажущаяся энергия активации окисления сульфидов металлов в кипящем слое

Сульфиды	Температурный интервал, °С	E, Дж/моль
Пирит	500—700	33 940—46 090
Полусернистая медь	600—750	31 425—33 940
Халькопирит	600—750	37 710—43 995
Сфалерит	600—750	18 4360—192 740
Сульфид никеля	700—900	112 290
Сульфид кобальта	600—800	103 910

Большое влияние на скорость окисления сульфидов оказывает концентрация кислорода в дутье. С увеличением концентрации кислорода в дутье при обжиге в кипящем слое скорости окисления индивидуальных сульфидов растут прямолинейно (рис. 15). При температуре 700° С в наибольшей степени концентрация кислорода влияет на окисление пирита и халькопирита и в меньшей степени на окисление сфалерита и сульфидов никеля и кобальта,

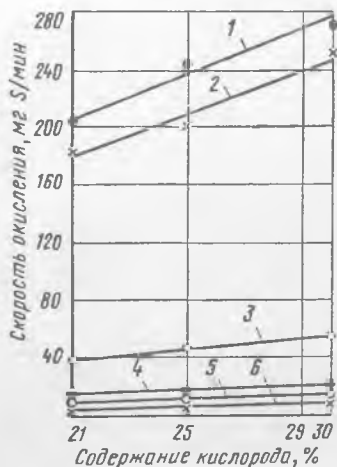


Рис. 15. Изменение скорости окисления сульфидов в кипящем слое при температуре 700° С в зависимости от содержания кислорода в дутье:

1 — FeS₂; 2 — CuFeS₂; 3 — Cu₂S; 4 — CoS; 5 — ZnS; 6 — Ni₃S₂

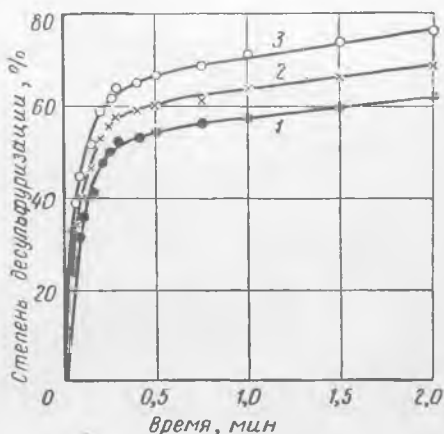


Рис. 16. Изменение степени десульфуризации медно-цинковой шихты во времени в зависимости от температуры:

1 — 700° С; 2 — 800° С; 3 — 900° С

что объясняется различием в режимах их окисления при данных условиях (диффузионный и кинетический).

Аналогичным образом влияют температура и концентрация кислорода в дутье на кинетику десульфуризации сложной медно-цинковой шихты, содержащей 11% Cu; 2,5% Zn; 22% Fe и 26,5% S в кипящем слое (рис. 16 и 17). Большие значения степени десульфуризации за 2 мин обжига свидетельствуют о высокой скорости выгорания серы из материала. Особенно интенсивная десульфуризация отмечается в первые 5—40 с, когда наряду с непосредственным окислением сульфидных составляющих шихты кислородом дутья имеет место диссоциация высших сульфидных соединений, приводящая к образованию пористых, с сильно развитой поверхностью, продуктов диссоциации и выделению элементарной серы, которая быстро окисляется в газовой фазе.

В последующие моменты времени скорость выгорания серы в значительной степени снижается в связи с завершением термической диссоциации, уменьшением реакционной поверхности материала и увеличением диффузионного сопротивления, обусло-

вленных образованием на сульфидных частичках пленок окислов и сульфатов. Последние хотя и разрушаются выделяющимися газами, но гораздо в меньшей степени, чем в начале процесса, и поэтому являются существенным «барьером» на пути кислорода к сульфиду.

Рассмотренные кинетические закономерности окисления индивидуальных сульфидов тяжелых цветных металлов и сложных по составу медно-цинковых сульфидных шихт свидетельствуют о том, что окислительный обжиг их осуществляется в диффузионном режиме, так как он проходит при 700—900° С, т. е. выше температур воспламенения основных сульфидов шихты (сульфидов меди и железа). В целях предупреждения спекания материала начало обжига в подовых печах проводится при кинетическом режиме окисления, не допускающем воспламенения сульфидов.

При окислительном обжиге в кипящем слое, когда материал сразу поступает в зону высоких температур, процесс почти моментально переходит в диффузионную область. При сульфатизирующем обжиге, по-видимому, имеет место переходный режим при проведении процесса в многоподовых печах и в кипящем слое. В кипящем слое, вероятно, диффузионный режим преобладает над кинетическим.

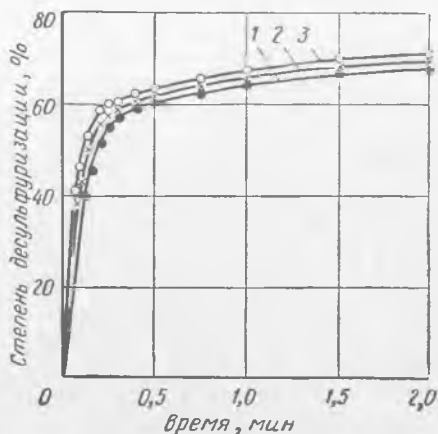


Рис. 17. Изменение степени десульфуризации медно-цинковой шихты во времени в зависимости от концентрации кислорода в дутье (температура обжига 800° С): 1 — $C_{O_2} = 21,0\%$; 2 — $C_{O_2} = 25,0\%$; 3 — $C_{O_2} = 30\%$

§ 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ОБЖИГА В КИПАЮЩЕМ СЛОЕ

До последнего времени на некоторых зарубежных предприятиях медной промышленности и на Красноуральском медном комбинате обжиг медных руд и концентратов осуществляется в многоподовых печах с механическим перегребанием. Практика этого процесса обжига достаточно полно изложена в общих курсах металлургии.

В течение последних двух десятилетий сначала в металлургии цинка, а затем в металлургии никеля и меди широкое распространение получил новый способ обжига — в кипящем слое. В частности, все обжиговые цехи цинковых и никелевых заводов

Советского Союза уже давно полностью переведены на обжиг в кипящем слое. Преимущества этого вида обжига по сравнению с обжигом в подовых печах заключаются в простоте конструкции печей, высокой их производительности, возможности эффективного использования отходящих газов для производства серной кислоты, возможности полной механизации и автоматизации процесса. Эти преимущества дают основания полагать, что печи кипящего слоя в ближайшее время должны вытеснить многоподовые печи и в медной промышленности. Уже теперь новые обжиговые цехи на медеплавильных заводах оборудуются печами кипящего слоя.

Принцип обжига в кипящем слое состоит в следующем. Если через слой сыпучего материала продуть снизу какой-либо газ, этот слой при определенных параметрах дутья будет разрыхляться до такого состояния, что приобретает основные свойства жидкости — подвижность, способность перемешиваться, принимать форму сосуда, в который она помещена и т. д. Такое состояние сыпучего материала называют псевдожидким. Оно наступает при определенной критической скорости восходящего газового потока, при которой подъемная сила газа будет равна общей массе сыпучего материала. Критическую скорость газа чаще всего определяют опытным путем, но можно определить ее и расчетом.

При рассмотрении условий образования кипящего слоя различают минимальную критическую скорость $W_{\text{крит}}(\text{min})$, при которой слой сыпучего материала переходит из неподвижного в псевдожидкое состояние, и максимальную критическую скорость $W_{\text{крит}}(\text{max})$, при которой псевдожидкий слой переходит во взвешенное состояние со свободным витанием частиц.

Максимальная критическая скорость в десятки раз больше минимальной скорости. Таким образом, кипящий слой может существовать в довольно широких интервалах скоростей газового потока:

$$W_{\text{крит}}(\text{min}) < W_{\text{раб}} < W_{\text{крит}}(\text{max}), \quad (25)$$

где $W_{\text{раб}}$ — рабочая скорость псевдооживления материала.

Для частиц различной крупности критические значения скоростей газового потока будут различными. При одних и тех же параметрах дутья для крупных частиц материала скорость газа будет минимальной критической, а для мелких — максимальной критической и даже предельной, обуславливающей вынос частиц за пределы обжигового агрегата, поэтому обжиг полидисперсных материалов всегда сопровождается выносом мелких частиц из печи. Во избежание большого пылевывоса следует направлять на обжиг однородные по крупности частиц материалы, что можно обеспечить применением предварительной грануляции (окаывания) шихты или обжигать полидисперсные материалы в печах с расширяющимся кверху рабочим пространством, что позволит изменить величину скорости газа по высоте агрегата до минимального критического значения для большинства частиц.

Для кипящего слоя характерно постоянство температуры во всех его точках, как и в кипящей жидкости, что объясняется непрерывным интенсивным движением частиц во всех направлениях. Кипящий слой также отличается интенсивным теплообменом. Передача тепла от стенки сосуда к воздуху при ламинарном движении последнего осуществляется через неподвижный пограничный слой воздуха, прилегающий непосредственно к стенке. В псевдожидкой среде этот пограничный слой непрерывно разрушается пульсирующими частицами, что приводит к улучшению условий передачи тепла и увеличению коэффициента теплопередачи.

Опытным путем установлено, что при одинаковой скорости газового потока, рассчитанной на свободное сечение сосуда, общий коэффициент теплопередачи в свободном от твердых частиц потоке составляет $16,3 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{град)}$, в потоке, фильтрующемся через слой неподвижного материала, $51,2 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{град)}$ и в кипящем слое $209,3 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{град)}$. Следовательно, теплопередача в кипящем слое в четыре раза больше, чем в неподвижном слое, и в 13 раз больше, чем в свободном потоке газа.

§ 3. ОБЖИГ В КИПАЩЕМ СЛОЕ И ЕГО ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ

Окислительный обжиг медных концентратов в кипящем слое впервые в мировой практике был разработан и осуществлен в промышленном масштабе в Советском Союзе.

В 1959 г. по проекту, разработанному в Советском Союзе, был построен и пущен в эксплуатацию с помощью советских специалистов обжиговой цех, оборудованный печами кипящего слоя, на медеплавильном комбинате им. Г. Дамьянова в Народной Республике Болгарии. На этом предприятии в обжиг поступает шихта следующего среднего состава: 13—15% Cu; 30—31% Fe; 25—30% S; 17—18% SiO_2 ; 0,6—0,7% CaO; 3% Al_2O_3 и 8—15% влаги. Перед обжигом шихту подсушивают в сушильных барабанах диаметром 2 м и длиной 12 м до влажности 4—5%.

Обжиговые печи завода имеют следующую характеристику:

Внутренний диаметр печи, м	4,0
Площадь пода с форкамерой, м^2	10,6
Высота печного пространства, м	7,0
Высота кипящего слоя, м	1,1
Живое сечение пода, %	0,6
Отношение общего объема печи к площади пода	7,6
Число сопел на 1 м^2 пода	45,0

Стены и свои печи выложены из шамотного кирпича, толщина кладки 345 мм. Кожух печи изготовлен на стали толщиной 8 мм, под печи — из жаростойного бетона толщиной 200 мм.

Процесс обжига характеризуется следующими технико-экономическими показателями:

Температура слоя, °С	770
Количество воздуха, подаваемого в печь, м³/ч	5500
Скорость воздуха в слое, м/с	0,18—0,20
Расход воздуха, м³/т шихты	620
Давление воздуха в воздухопроводе, кН/м²	10—12
Температура в слое, °С	720—750
Производительность по сухой шихте, т/(м²·сут)	19,4
Десульфуризация, %	54,3
Выход огарка, % от шихты	87,0

Отходящие газы обжиговой печи, охлажденные в двух кессонированных стояках диаметром 1,02 м каждый с общей площадью охлаждения 34,2 м², поступают в две группы циклонов. Первая группа циклонов состоит из двух аппаратов системы ЛИОТ диаметром 1200 мм каждый, вторая — из двух аппаратов типа НИИОГАЗ диаметром 800 мм каждый. После циклонов газы, имеющие запыленность 15 г/м³, поступают в электрофильтр, где их запыленность снижается до 1,6 г/м³. После электрофильтра газы, содержащие 8,5% сернистого ангидрида, направляют на серно-кислотный завод.

Состав огарка обжиговых печей в среднем следующий, %: 17—20 Cu; 25—36 Fe; 16—18 S; 3—4 Al₂O₃ и 14—15 SiO₂. Огарок направляют в процесс электроплавки на штейн совместно с циклонной пылью, содержащей 10% Cu и 16% S и пылью электрофильтров (8% Cu и 12% S).

В 1973 г. на комбинате им. Г. Дамянова при обжиге применили дутье, обогащенное кислородом до 30%. При этом при температуре 800° С производительность печи по шихте возросла в 1,77 раза по сравнению с воздушным дутьем, содержание SO₂ в газах повысилось до 23%, выход огарка увеличился в 1,3 раза и значительно снизилась запыленность отходящих газов.

В 1964 г. был пущен в эксплуатацию цех для обжига медно-цинковой шихты в кипящем слое на Среднеуральском медеплавильном заводе. Первоначально цех был запроектирован и построен с включением в технологическую схему предварительной грануляции шихты, целесообразность которой была установлена исследованиями Гинцветмета, показавшими, что при этом может быть значительно уменьшен пылевойнос, увеличена производительность обжига и снижены потери при последующей отражательной плавке крупного огарка.

Однако при освоении технологии обжига гранулированной шихты выяснилось, что медные концентраты вели себя различно при окатывании, сушке и обжиге. В частности, значительная часть привозных концентратов, перерабатываемых на Среднеуральском

заводе, плохо окатывалась, и гранулы, удельный вес которых в шихте велик, полностью рассыпались при обжиге. Это обстоятельство при одновременном значительном усложнении и удорожании всей схемы обжигового цеха с предварительной грануля-

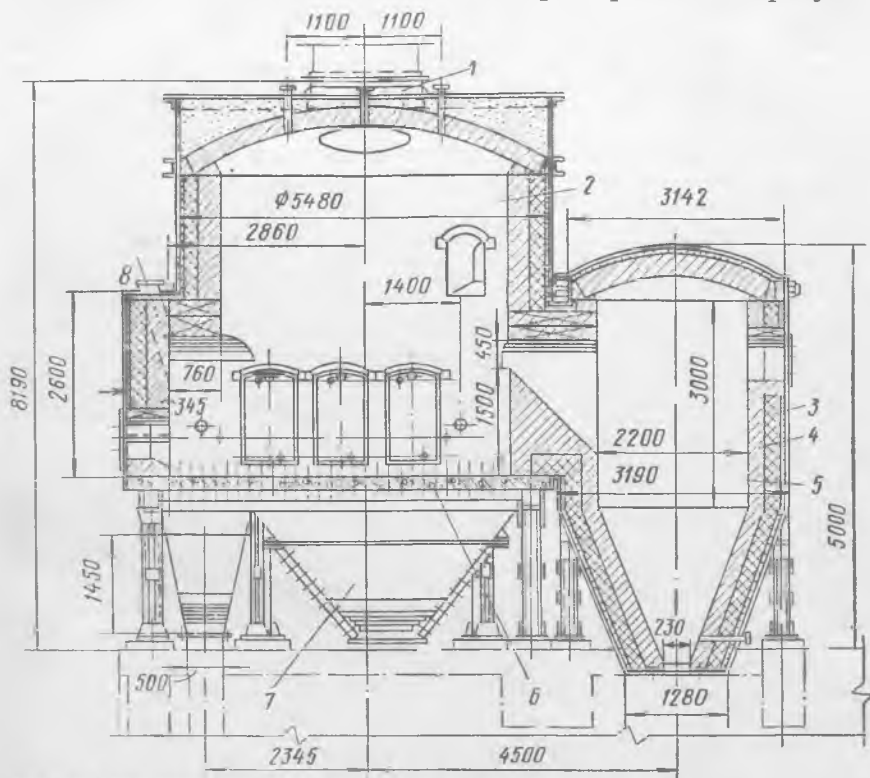


Рис. 18. Печь кипящего слоя для обжига медно-цинковых шихт:

1 — газоход; 2 — рабочая камера; 3 — диатомитовый кирпич; 4 — шамотный кирпич; 5 — бункер огарка; 6 — подина с беспровальными соплами; 7 — воздушная камера; 8 — форкамера

цией шихты заставило перейти на обжиг негранулированных материалов.

В состав шихты, поступающей на обжиг, кроме различных медных и медно-цинковых концентратов, на Среднеуральском заводе вводят примерно 25% кварца и 5% известняка. Последние подвергают дроблению и измельчению. Для лучшего усреднения компонентов шихты осуществляют совместную фильтрацию пульпы, концентрата и флюсов. Шихтованный продукт складывают в штабеля шихтарника, откуда рудоусреднительной машиной и системой транспортеров подают в отделение подсушки. Подсушку осуществляют в сушильных барабанах диаметром 2,2 м и длиной 15 м, в которых влажность шихты снижается с 12—13 до 5—6%. Подсушенная шихта поступает в приемные бункера печей.

Обжиговой цех оборудован печами кипящего слоя круглого сечения с наружным диаметром 5,57 м (рис. 18). Печь заключена в стальной кожух, футерованный изнутри шамотным кирпичом. Толщина футеровки 445 мм. Высота рабочего пространства 5 м (одна из печей имеет высоту 9 м, в дальнейшем будет увеличена и высота других печей). Площадь пода печи, включая площадь форкамеры, составляет 16,5 м². Высота сливного порога 1,5 м, живое сечение сопел в рабочей камере пода 0,7%, в форкамере 0,9%.

Воздух, подаваемый к печи от воздуходувки типа 700-12-1 производительностью 24 000—26 000 м³/ч при напоре 21,5 кН/м², разделяется на два потока. Один поток поступает в форкамеру, другой — в основную часть печи. Для разогрева перед пуском печи оборудованы вихревыми топками, установленными на байпасах воздухопроводов и работающими на соляровом масле. В настоящее время печи работают без системы отъема тепла из кипящего слоя в связи с переходом на высокотемпературный обжиг.

Отходящие газы удаляются из печи через два воздухоохлаждаемых стояка и затем последовательно проходят трехстадийную очистку от пыли: в циклоне системы СИОТ диаметром 2,7 м, в двух параллельных батареях, составленных из циклонов ЦН-15 (12 шт.), диаметром 900 мм каждый, и в трубчатом электрофильтре. Пыль циклонов разгружается шнеками и поступает в футерованный бункер для огарка. На стороне печи, противоположной форкамере, на высоте 1,5 м от пода имеется отверстие размером 1500 × 500 мм для выгрузки огарка в указанный бункер. Смесь огарка и циклонной пыли поступает в плавку в отражательные печи. Туда же направляется предварительно гранулированная пыль электрофильтров. Очищенные от пыли газы поступают в серно-кислотный цех.

Обжиг пихты, содержащей в среднем 9—14% Cu; 2,5—4,5% Zn; 22—25% Fe; 26—28% S; 2—3% CaO и 20—25% SiO₂, характеризуется следующими показателями:

Удельная производительность, т/(м ² ·сут):	
по пихте	55—57
по концентрату	41—42
по сере	10—11
Десульфуризация, %	54—57
Расход воздуха, м ³ /ч	24 000—
	26 000
Скорость воздуха в слое, м/с	0,5—0,6
Давление под подом печи, кН/м ²	13,33
Температура в слое, °С	870—890
Пылевывос из печи, %	83—84
Содержание серы в суммарном продукте обжига, %	13—15
Отношение меди к сере в суммарном продукте обжига	0,9—1,0
Содержание сернистого ангидрида в газах, поступающих в сернокислотный цех, % . . .	11,5—12,5

В 1971 г. на Среднеуральском медеплавильном заводе с целью дальнейшей интенсификации процесса обжиг стали осуществлять на дутье, обогащенном кислородом. В процессе опытно-промышленных испытаний, когда в отдельных случаях содержание кислорода в дутье повышали до 27%, было установлено, что производительность обжиговой печи возрастает не пропорционально степени обогащения дутья кислородом, а с некоторым опережением. При содержании кислорода в дутье 25 и 27% производительность печи увеличивается соответственно на 26 и 38% (рис. 19), что объясняется повышенной диссоциацией сульфидов железа и меди, а также изменением распределения кислорода между продуктами обжига.

Содержание сернистого ангидрида в газах под сводом печи при концентрации кислорода в дутье 25 и 27% достигает 15,5 и 17%. При обогащении дутья кислородом увеличиваются скорости окисления отдельных сульфидов и вследствие быстрого разогрева частиц происходит их подплавление и укрупнение. Наблюдается также некоторое снижение содержания трехвалентного железа в огарке за счет его взаимодействия с сульфидами в присутствии кварца в зонах локального перегрева частиц.

Внедрение процесса обжига на дутье, обогащенном кислородом до 25%, позволило увеличить крупность частиц огарка в 1,2 раза, несколько снизить пылевыхос (до 75—80%) и увеличить производительность обжиговых печей по шихте до 70 т/(м²·сут), что является самой высокой производительностью в мировой практике.

В 1966 г. был пущен в эксплуатацию обжиговой цех, оборудованный печами кипящего слоя, на Алавердском медно-химическом комбинате. Печи этого предприятия имеют площадь пода 32 м² и общую высоту 11 м. Диаметр печи, составляющий 5,8 м на уровне пода, увеличивается до 7,5 м на расстоянии 3,6 м от него. Каждая печь имеет две форкамеры площадью по 1,6—1,7 м². Живое сечение пода форкамер составляет 0,5%, рабочего пространства 0,36%. Газы из каждой печи проходят последовательно через два воздухоохлаждаемых стояка высотой 14 м, две ступени циклонов, оборудованных аппаратами СИОТ и НИИОГАЗ, и электрофильтр. Огарок, выгружаемый через порог высотой 1,1 м, вместе с уловленной пылью поступает на плавку в электропечи, а очищенные газы — в сернокислотное производство.

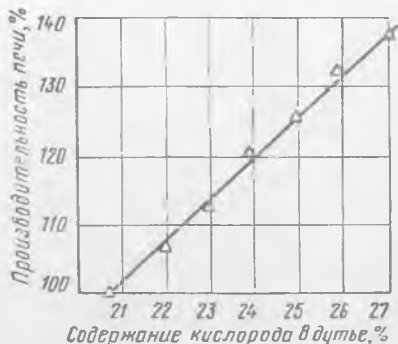


Рис. 19. Изменение производительности обжиговой печи по шихте в зависимости от содержания кислорода в дутье при степени десульфуризации 57%

Особенностями процесса Алавердского комбината являются обжиг медных концентратов без добавки флюсов, низкая скорость дутья в свободном сечении печи (17 м/с) и относительно невысокая температура в кипящем слое (680—750° С), что обуславливает низкую удельную производительность, составляющую в среднем 23 т/(м²·сут) по шихте. Содержание серы в исходном сырье равно 28—30%, в продуктах обжига оно снижается до 15—18%. Содержание сернистого ангидрида в газах после электрофилтра составляет 11,8—12,5%. Выход продуктов обжига от загрузки: 62—63% огарка и пыли стояков; 15% пыли циклонов; 2% пыли сборного газохода.

Среди предприятий капиталистических стран, применяющих окислительный обжиг сульфидных медных материалов в кипящем слое, следует отметить завод «Копперхилл», штат Теннесси, США. На этом заводе обжигают смесь медного концентрата с кварцевым песком, взятых в соотношении, примерно 6 : 1. Шихту, содержащую 19% меди, 35% железа, 35% серы и 11% прочих, перед обжигом репульпируют водой до 72—78% твердого. Обжиг пульпы ведут в круглых печах с внутренним диаметром 3,66 м при температуре 590—650° С, расходе воздуха 170 м³/мин и скорости подачи дутья 0,2—0,3 м/с. При этом производительность печи по шихте составляет 20—30 т/(м²·сут), десульфуризация — около 50%.

80—85% шихты выносятся с газами из печи и улавливается сначала в четырех циклонах (по два параллельно) с выдачей пыли в огарок, а затем в мокром скруббере с передачей сгущенной пульпы на приготовление шихты. Материал слоя, который состоит в основном из песка, разгружается через порог в бункер огарка, откуда вместе с циклонной пылью поступает в электропечь для плавки на штейн. Отходящие газы с содержанием 15% сернистого ангидрида используют для получения серной кислоты.

В последние годы печи кипящего слоя для обжига медных концентратов установлены на заводах «Наосима» (Япония), «Люаншиа» (Замбия), «Хейден» (США) и на ряде других предприятий зарубежных стран.

Как следует из практики работы печей кипящего слоя, применяемых для частичного окислительного обжига медных концентратов, этот процесс осуществляют в двух режимах. По первому режиму обжиговые печи работают при скоростях псевдоожижения 0,18—0,20 м/с (Алавердский комбинат и комбинат имени Г. Дамянова). При этом вынос пыли из печи составляет 30—40% от загрузки и «кипящая ванна» состоит из серусодержащего огарка, выгружаемого в количестве 60—70% через порог. Удельная производительность печей, работающих в этом режиме, составляет 20—23 т/(м²·сут).

По второму режиму обжиг проводят при больших скоростях псевдоожижения — 0,3—0,6 м/с (Среднеуральский завод и завод «Копперхилл»), при которых тонкий флотационный концентрат почти полностью выносятся из печи, а «кипящая ванна» состоит

в основном из более крупных фракций флюсов (кварца и известняка) и содержит не более 2—5% серы. Вынос пыли из печи составляет 80—85% от загрузки, только 15—20% огарка выгружается через порог. В этом режиме удельная производительность печей достигает 30—70 т/(м²·сут).

Преимуществом осуществления процесса по первому варианту является получение более высокотемпературных продуктов обжига (огарка и пыли) за счет большего выхода горячего огарка, что позволяет сократить расход топлива (или электроэнергии) в плавильном агрегате. Кроме того, более низкая запыленность отходящих газов значительно облегчает работу газоходной системы, котлов-утилизаторов и пылеулавливающих аппаратов. В то же время первый вариант существенно уступает второму в удельной производительности агрегатов.

Обжиг в кипящем слое позволяет поддерживать внутри печи температуру в довольно узких пределах и создавать нужную атмосферу, что открывает возможности для широкого применения сульфатирующего обжига в гидрометаллургии меди.

Сульфатирующий обжиг в кипящем слое применяют в настоящее время для переработки медных концентратов на заводе «Багдад» (США), медно-цинковых концентратов — на заводе «Косака» (Япония), медно-кобальтовых концентратов — на заводе «Шитуру» (Республика Заир). В Советском Союзе пока нет промышленных установок по сульфатирующему обжигу в кипящем слое, за исключением печей Березниковского азотно-тукового комбината, где перерабатываются пиритно-кобальтовые концентраты. Проведены лишь лабораторные исследования и полупромышленные испытания обжига различных концентратов: дегтярских и николаевских медно-цинковых, джезказганского медного и др.

На заводе «Косака» (Япония) перерабатывают коллективный концентрат, содержащий 10% Cu; 16—17% Zn; 22% Fe; 35% S; 1,5 г/т Au; 300 г/т Ag и от 30 до 50 г/т Ge. На обжиг концентрат поступает в виде пульпы с содержанием 25% жидкого. Для обжига применяют круглые печи диаметром 6,1 м каждая и высотой 4,9 м. Воздух подают в печь под давлением 20 кН/м² через под с 400 соплами. Избыток воздуха, против теоретически необходимого для окисления сульфидов, составляет 50%. Пульпу концентрата подают с помощью пескового насоса в печь сверху, немного выше верхнего уровня кипящего слоя. Разгрузку огарка производят через порог высотой 1,5 м. Температура обжига поддерживается автоматически на уровне $700 \pm 5^\circ \text{C}$.

Запыленные обжиговые газы охлаждают в котле-утилизаторе, где осаждается 19% пыли, а затем очищают в двух ступенях циклонов (28% пыли) и в скрубберах (4,7% пыли). Выход огарка через порог составляет 48%, потери пыли в дымовую трубу 0,3%.

Огарок (смесь всех продуктов обжига) содержит 95,3% Cu, 94,6% Zn, 2,7% Fe в воднорастворимой форме и соответственно

98,4%; 95% и 4,2% этих металлов в кислоторастворимой форме. Общее извлечение по заводу составляет 93% Cu и 70% Zn. На заводе «Шитуру» методом сульфатизирующего обжига в печах кипящего слоя перерабатывают концентраты, содержащие 42—56% Cu; 1,9—2,0% Co; до 2,8% Fe и 9,9—16,6% S. Для обжига применяют печь диаметром 3,75 м с высотой порога 1,2 м. Пульпу концентрата с содержанием 76% твердого подают через свод печи с помощью питателя, представляющего собой винтовой распылитель из специального сплава, заключенный в трубу диаметром 51 мм. Пульпа и сжатый воздух подаются из питателя в виде струи распыленных капель, размер которых регулируется давлением воздуха. Температуру в печи поддерживают в пределах 675—680° С. Вынос пыли из печи составляет 20—25%, пыль улавливается в одинарном нефутерованном циклоне. Выщелачивание огарка дает извлечение в раствор 97—98% меди и 90—95% кобальта.

Успешные работы по сульфатизирующему обжигу концентрата с содержанием 10,5% Cu; 0,15% Co и 34% S были проведены в Китайской Народной Республике. Опыты осуществляли в печи кипящего слоя при избытке воздуха 50% и температуре 725—750° С. При выщелачивании огарка в слабокислой среде извлечение меди в раствор составило 99,2%, кобальта 97%.

Гиндветмет провел полупромышленные опыты сульфатизирующего обжига медно-цинковых концентратов Николаевского месторождения в печи кипящего слоя с площадью пода 3,7 м². Концентрат, содержащий 8,2—9,7% Cu; 10,5—14,5% Zn; 26,5—29,5% Fe и 38,5—39,5% S, в виде пульпы обжигали при температуре 690—695° С, линейной скорости воздуха в слое 0,1 м/с и удельном расходе дутья 3,86 м³/кг.

При этом были достигнуты следующие технико-экономические показатели процесса:

Удельная производительность печи, т/(м ² ·сут)	2,44
Содержание серы в обожженном концентрате, %	10—11
Десульфуризация, %	70—72
Содержание SO ₂ в газах, %	6—6,5
Выход продуктов обжига, % от массы шихты:	
огарка	50
пыли циклонов	28,3
пыли электрофильтров	8,0
Степень перевода металлов в воднорастворимую форму, %:	
меди	94,3
цинка	96,1
железа	2,5
Степень перевода металлов в кислоторастворимую форму, %:	
меди	98,45
цинка	97,4
железа	3,42

Важным показателем процесса обжига (окислительного и сульфатизирующего) необходимо считать распределение между продуктами обжига некоторых других металлов и редких металлов-спутников. На основании имеющихся практических данных по результатам окислительного обжига можно привести следующие цифры об удалении отдельных металлов с газами, % от их содержания в исходных материалах:

Мышьяк	60—80	Индий	5—10
Сурьма	20—40	Таллий	50—70
Висмут	10—15	Кадмий	5—20
Селен	25—50	Свинец	5—10
Теллур	10—20	Цинк	5—7

§ 4. ТЕХНИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ И АВТОМАТИКА ПРОЦЕССА ОБЖИГА В КИПАЮЩЕМ СЛОЕ

Печи для обжига материалов в кипящем слое оборудуют соответствующей контрольно-измерительной аппаратурой для технологического контроля процесса. Контролируют давление и расход воздуха на общем воздухопроводе и на каждом отводе распределительного коллектора по отдельным секциям пода. Замеряют давление (разрежение) отходящих газов под сводом печи, перед циклонами, между циклонами и после дроссельной заслонки. Термопары для измерения температуры установлены в разных точках кипящего слоя под сводом, перед циклонами и перед дымо-сосом.

Гиндветметом разработана структурная схема автоматизации процесса обжига в кипящем слое, которая положена в основу автоматического управления действующих печей. Первоначально схема предусматривала автоматическое регулирование загрузки шихты по массе, температуры кипящего слоя, расхода дутья и соотношения кислорода и воздуха в дутье, т. е. стабилизацию входных параметров процесса. Однако это не позволяло стабилизировать содержание серы в получаемом огарке, что имеет очень большое значение для последующей его переработки. В связи с этим в последнее время с целью получения огарков с заданным содержанием серы была разработана новая схема автоматизации процесса обжига медно-цинковых шихт в печах кипящего слоя, в основе которой лежит принцип регулирования (по содержанию серы в исходной шихте) и в огарке.

Сущность этой системы управления, проверенной в промышленном масштабе на Среднеуральском медеплавильном заводе, состоит в следующем (рис. 20). Исходная шихта из сушильных барабанов транспортером подается в бункера, откуда по двум раздельным транспортным ниткам поступает в обжиговую печь. Каждая транспортная нитка состоит из ленточного питателя ЛП с регулируемым числом оборотов электродвигателя и весоизмерителя ВЛ. Расход шихты на каждой нитке регулируется автоматически

Расход шихты на первой нитке и суммарный расход шихты на всю печь стабилизируются соответственно регуляторами PY_3 и PY_2 , реализующими пропорциональный закон управления.

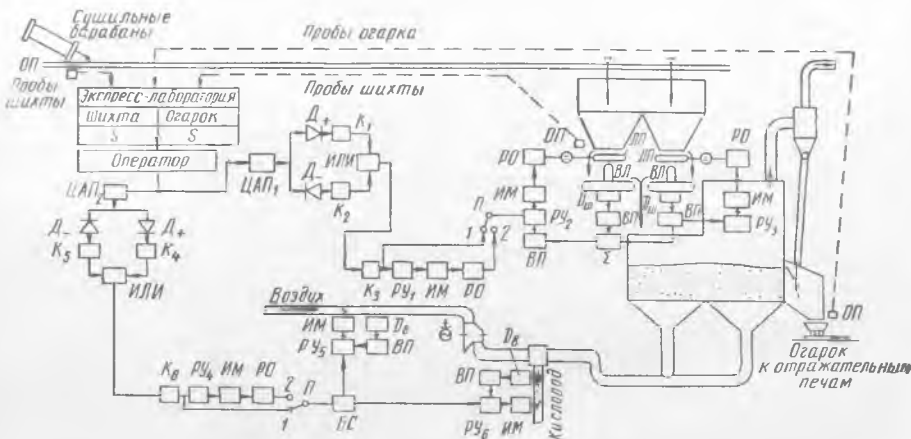


Рис. 20. Система управления процессом обжига медно-цинковой шихты в кипящем слое: ЛП — ленточный питатель; ВЛ — весоизмеритель; Дш — датчик расхода шихты; Дв — датчик расхода воздуха, кислорода; ВП — вторичный прибор; РУ — регулятор; ИМ — исполнительный механизм; Σ — сумматор; РО — регулирующий орган; К₁—К₆ — усилители; БС — блок соотношения; П — переключатель; ИЛИ — логическая схема; Д₊, Д₋ — ключевые схемы; ЦАП — цифроаналоговый преобразователь; ОП — отбор проб

Стабилизация расхода дутья, обогащенного кислородом, осуществляется с помощью контуров автоматического регулирования расхода воздуха и технологического кислорода. Эти контуры состоят из измерительного элемента, диафрагм D_1 , вторичных приборов ДМКК(ВП) со встроенным ферродинамическим датчиком, сигналы с которого поступают соответственно в измерительную схему регулятора $PУ_5$ и $PУ_6$. При помощи исполнительных механизмов ИМ и заслонок в системах забора компонентов дутья РО устанавливается необходимый расход воздуха и кислорода. Соотношение кислорода и воздуха устанавливается с помощью блока соотношения БС с пульта управления обжиговой печью.

При управлении процессом обжига по содержанию серы в шихте оператор по результатам анализа проб шихты устанавливает на цифроаналоговых преобразователях $ЦАП_1$ и $ЦАП_2$ задание на изменение расхода шихты и соотношения кислород — воздух в дутье. Сигнал с $ЦАП_1$ в зависимости от знака сигнала возмущения (колебания содержания серы в шихте относительно задания) по цепи D_+ , K_1 или по цепи D_- , K_2 поступает на вход ло-

гической схемы *ИЛИ*. Сигнал с выхода схемы *ИЛИ* через усилитель K_3 и переключатель Π (положение 1) поступает в измерительную схему регулятора PY_2 .

Аналогичным образом через ЦАП_2 осуществляется изменение соотношения кислород — воздух. При этом сигнал с выхода усилителя K_6 через переключатель Π (положение 1) поступает на вход блока соотношения *БС*.

При управлении процессом обжига по содержанию серы в огарке сигнал управления на изменение расхода шихты с выхода логической схемы *ИЛИ* поступает последовательно через усилитель K_3 , регулятор PY_1 , исполнительный механизм *ИМ*, регулирующий орган *РО* и переключатель Π (положение 2), а сигнал на изменение соотношения кислород — воздух — через усилитель K_6 , регулятор PY_4 , исполнительный механизм *ИМ*, регулирующий орган *РО* и переключатель Π (положение 2).

Промышленные испытания описанной системы управления процессом обжига показали, что наилучшие результаты дает управление по возмущению, когда на выходе из сушильных барабанов отбирается несколько проб шихты за период дискретности $T = 180$ с. При этом максимальные расчетные отклонения содержания серы в огарке отличаются от опытных не более чем на 1,25% относительно задания.

Для дальнейшего улучшения качества управления и уменьшения периода дискретности измерения необходимо использование быстродействующих пробоотборников и экспресс-анализаторов проб.

§ 5. ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССА ОБЖИГА И ЕГО УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ

В медной промышленности Советского Союза обжиг медных концентратов в настоящее время применяют на четырех заводах: Иртышском (агломерирующий обжиг), Красноуральском (подовый обжиг), Среднеуральском и Алавердском (обжиг в кипящем слое). На Красноуральском заводе предполагается замена обжига в подовых печах на обжиг в печах кипящего слоя.

В зарубежной практике также наблюдаются дальнейшее сокращение обжига в многоподовых печах и увеличение применения обжига концентратов в печах кипящего слоя. Учитывая значительные преимущества этого процесса — высокую производительность, получение богатых по содержанию сернистого ангидрида газов, широкие возможности для автоматизации, легкость регулирования степени десульфуризации и т. д. — можно ожидать дальнейшего его широкого распространения на многих заводах.

Применение специальных видов обжига — сульфатизирующего и хлорирующего — дает хорошие результаты при комплексной переработке различных отходов и оборотных продуктов металлургии

гии цветных металлов: медно-кобальтовых, медно-свинцовых, медно-цинковых и т. д. В частности, сульфатизирующий обжиг применяют при переработке медно-цинковых, медно-кобальтовых и пиритно-кобальтовых сульфидных концентратов.

Экспериментально доказано хорошее разделение металлов при выщелачивании огарков сульфатизирующего обжига медно-свинцовых концентратов и заводских пылей. В этой области специализированные виды обжига в кипящем слое в металлургии цветных металлов используются еще очень слабо, но они, несомненно, имеют широкие возможности для применения.

Обширную область применения имеет обжиг при комплексной переработке пиритных концентратов и серного колчедана. До последнего времени эти материалы рассматривались исключительно как сырье химических заводов. Между тем пиритные концентраты содержат, помимо серы, медь, цинк, железо, благородные металлы, в некоторых случаях — кобальт и никель; кроме того, они обладают значительной теплотворной способностью. Следовательно, их следует рассматривать как источник получения ряда металлов, серной кислоты (или серы), а также тепловой энергии.

Комплексная переработка пиритных концентратов и серного колчедана с извлечением всех ценных компонентов и использованием их теплотворной способности связана с применением различных видов обжига: окислительного, сульфатизирующего, агломерирующего (для железистых остатков выщелачивания хлорированного огарка, направляемых в дальнейшем в доменную плавку на чугун) и т. д.

При флотационном обогащении руд цветных металлов на отечественных обогатительных фабриках ежегодно образуются миллионы тонн пиритных хвостов и пиритных концентратов, а также огарка на химических заводах. Эти цифры определяют перспективы развития специализированных видов обжига в промышленности Советского Союза.

Наряду с расширением применения различных видов обжига в медной промышленности идет непрерывное совершенствование этого процесса в направлении дальнейшей его интенсификации, утилизации тепла отходящих газов, разработки новых систем теплоотъема, укрупнения огарка и снижения пылевыхоса, изменения профиля продольного сечения печей, улучшения подготовки шихты и т. д. Многие из этих вопросов являются взаимно связанными между собой.

Мощным фактором интенсификации процесса обжига является применение дутья, обогащенного кислородом. Значительное увеличение производительности печей при окислительном обжиге достигается при одновременном повышении температуры и концентрации кислорода в дутье (Среднеуральский завод). При этом одновременно улучшается качество огарка (за счет его укрупнения и снижения содержания в нем магнетита) и повышается концентрация сернистого ангидрида в отходящих газах,

что позволяет использовать для производства серной кислоты более бедные газы конвертеров и даже отражательных печей.

Применяемая в настоящее время степень обогащения дутья кислородом при обжиге медно-цинковых шихт на Среднеуральском заводе не превышает 25—27%. Это позволяет обходиться без применения специальных систем теплоотъема, так как избыток тепла погашается повышенной загрузкой материала. Дальнейшее повышение концентрации кислорода в дутье потребует применения искусственного теплоотъема. Целесообразно для этой цели перерабатывать сырую неподсушенную шихту с влажностью 12—13% или даже пульпу с содержанием твердого 70—82%. Это мероприятие наряду с поддержанием в печи заданного температурного режима и предотвращением чрезмерного спекания материала позволит значительно упростить систему шихтоподготовки (ликвидация отделения фильтрации и подсушки) и снизить таким образом себестоимость переработки материала. Положительный опыт в этом отношении имеет ряд зарубежных предприятий, успешно применяющих обжиг распульпованных шихт («Конперхилл» — США, «Люаншиа» — Замбия, «Косака» — Япония и т. д.) Заслуживает также внимания и применения в медной промышленности успешно используемый в металлургии цинка метод отъема тепла из кипящего слоя с помощью системы испарительного охлаждения.

Существенным недостатком обжига в кипящем слое является высокий вынос материала из агрегата и получение тонкодисперсных продуктов обжига, что создает неблагоприятные условия для работы газоходной и пылеулавливающей систем, затрудняет применение теплоутилизационных устройств, приводит к повышенным потерям меди со шлаками и газами при последующей плавке огарка.

В целях создания в обжиговом агрегате нормальной ванны кипящего слоя, увеличения выхода огарка, выгружаемого через порог печи, и снижения пылевыноса до пределов, обеспечивающих удовлетворительную работу газоотводящей системы, на ряде предприятий стали применять печи увеличенной высоты с расширяющимся кверху рабочим пространством и боковым отводом газов. Печи такой конструкции, в частности, применяют на Алавердском заводе (Советский Союз). Площадь сечения надслоевого пространства печи этого предприятия в 1,7 раза больше площади пода, что позволяет при скорости псевдоожижения материала 0,17 м/с до 70% получающегося огарка разгружать через порог печи. Расчеты показывают, что даже при более высоких скоростях псевдоожижения материала (0,4—0,5 м/с) в печах, в которых площадь надслоевого пространства больше площади пода в 3—3,5 раза, вынос шихты может быть снижен до 15—20% вместо 80—85% при использовании печей цилиндрической формы.

Перспективными способами снижения пылевыноса и укрупнения продуктов обжига являются: 1) предварительная грануляция

медной шихты со связующими добавками, сушка и обжиг гранул; 2) укрупнение огарка при обжиге в кипящем слое при повышенной температуре, вызывающей появление жидкой фазы, которая способствует спеканию зерен в гранулы; 3) обжиг шихты при температуре ниже температуры спекания огарка с вводом в шихту небольшого количества легкоплавкой добавки, например смеси сульфата натрия с сульфатом железа, расплавляющейся при температуре обжига и способствующей слипанию мелких частиц огарка. Все эти способы испытаны в полупромышленных и промышленных условиях и дали положительные результаты по укрупнению материала. Во избежание накопления крупных фракций материала на подине печи при частичном обжиге с укрупнением огарка можно использовать опыт применения провальных подин при обжиге пиритных концентратов в химической промышленности, а также разгрузку огарка с уровня пода, применяемую в никелевой промышленности.

В последнее время проводятся исследования по применению безрешетчатых вертикально-конусных аппаратов с кипящим слоем. Применение конусной подины вместо подины с воздухораспределительными соплами позволит упростить конструкцию пода и его обслуживание, а также откроет возможность укрупнения огарка до необходимых размеров без нарушения псевдооживления материала.

На отечественных заводах, применяющих обжиг, тепло обжиговых газов до настоящего времени не используется. В дальнейшем целесообразна установка за печами котлов-утилизаторов туннельного типа, хорошо зарекомендовавших себя при работе на запыленных газах [завод «Коккола» (Финляндия) и завод «Укрцинк» (СССР)].

Тонкую пыль электрофильтров вместе с другими твердыми продуктами обжига обычно загружают в плавильные печи. Однако наиболее рациональным способом использования пылей электрофильтров следует считать их специальную переработку с извлечением редких металлов, что позволит не только повысить извлечение при плавке, но и увеличить комплексность использования сырья.

Глава III

ОТРАЖАТЕЛЬНАЯ ПЛАВКА МЕДНЫХ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ

На медеплавильных предприятиях Советского Союза и за рубежом применяют две разновидности отражательной плавки: сырой (подсушенной) и обожженной шихты. Многолетняя практика этих предприятий показывает, что выбор способа плавки зависит от состава перерабатываемых материалов и прежде всего от со-

держания меди в шихте. С давних пор металлурги придерживаются правила: если состав шихты таков, что при ее плавке в необоженном виде штейны содержат меньше 20% меди, то следует применять предварительный обжиг. Если штейны получаются богаче, то можно ограничиться подсушкой шихты. За последние годы достигнуты существенные успехи в области обогащения сульфидных руд. Они позволили увеличить содержание меди в концентратах, в результате чего плавка подсушенных концентратов стала доминирующей в металлургии меди. Заводы Африки (кроме завода «Люаншиа») плавят подсушенные концентраты; более 75% меди США и значительную часть меди Канады выпускают предприятия, работающие по схеме отражательной плавки сырых концентратов.

Содержание меди в концентрате не является единственным критерием при выборе схемы подготовки исходных материалов к плавке. Часто медные концентраты содержат другие цветные металлы, такие, например, как цинк и свинец, а также значительное количество серы и железа. При флотационном обогащении уральских медно-цинковых руд в цинковый и пиритный концентраты эти элементы извлекаются неполностью, значительная часть их остается в медных концентратах. Предварительный (перед плавкой) отжиг этих концентратов позволяет значительно повысить извлечение элементов. Сера сульфидов при обжиге на 60—75% выгорает и может быть извлечена из сернистых газов в серную кислоту. Цинк при обжиге из сульфидов переходит в окисленные соединения и при плавке концентрируется в шлаках. Фьюмингование шлаков позволяет извлечь его вместе с некоторыми редкими металлами в богатые возгоны.

Необходимо также учитывать большие затруднения, возникающие при плавке в отражательных печах высокоцинковистых

Т а б л и ц а 10

Сравнительные показатели работы отражательных печей, перерабатывающих различные шихты

Показатели	Шихта	
	обоженная	подсушенная
Удельный проплав шихты, т/м ²	8,0	4,87
Извлечение меди в штейн, %	94,9	95,21
Извлечение меди в черновую медь, %	92,8	92,29
Содержание меди в штейне, %	22,6	26,8
Содержание меди в отвальном шлаке, %	0,40	0,43
Количество получаемого конвертерного шлака на 1 т черновой меди, т	4,4	4,0
Расход условного топлива на 1 т черновой меди, т	1,7	2,8
Расход электроэнергии на 1 т черновой меди, кВт·ч	614	642
Расход сжатого воздуха на 1 т черновой меди, м ³	3300	5400

необожженных материалов: в связи с ухудшением разделения в печи жидких продуктов плавки и образованием промежуточного (между штейном и шлаком) «цинковистого» слоя, выпуск штейна из печи затрудняется, отвальные шлаки получают обогащенными по содержанию меди.

Лабораторными и промышленными экспериментами установлено, что нормальное разделение жидких продуктов плавки цинковистых шихт возможно только при работе на богатые штейны, которые можно получить после глубокого обжига цинковистой шихты. В связи с этим на уральских медеплавильных заводах, перерабатывающих медные концентраты с повышенным содержанием цинка, предусмотрена обязательная подготовительная операция — обжиг.

Концентраты, получаемые на обогатительных фабриках Казахстана, Узбекистана, Заполярья, имеют другой состав. В них много меди, меньше серы и очень мало цинка. Эти концентраты целесообразно перерабатывать без обжига.

Сравнительные показатели работы отражательных печей при различных методах подготовки шихты к плавке приведены в табл. 10.

§ 1. ПОВЕДЕНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ ШИХТЫ ПРИ ОТРАЖАТЕЛЬНОЙ ПЛАВКЕ

В состав шихты отражательной плавки входят сульфиды и окислы металлов, порообразующие компоненты, силикаты, карбонаты и другие соединения.

Физико-химические изменения при плавке связаны с действием высоких температур и химическим взаимодействием между твердыми и жидкими продуктами процесса. В результате нейтральной или слабоокислительной атмосферы в рабочем пространстве печи роль печных газов в химизме процесса незначительна. Высокая температура газов, достигающая в плавильной зоне 1550—1600° С, а в конце печи 1250—1300° С, создает благоприятные условия для диссоциации высших сульфидов, окислов, сульфатов и карбонатов. Реакции диссоциации протекают в основном на откосах печи, там же начинается по мере прогрева шихты взаимодействие между твердыми веществами процесса; это взаимодействие продолжается и заканчивается в жидкой ванне печи.

Цель отражательной плавки состоит в сульфидировании меди и переводе ее в штейн при одновременном оплаковании большей части железа.

Полусернистая медь образуется вследствие термической диссоциации высших сульфидов меди и за счет взаимодействия окисленных соединений с сульфидами других металлов, присутствующих в печи. Наиболее распространенной реакцией следует считать реакцию взаимодействия закиси меди с сернистым железом:



Термодинамика этой реакции в жидких фазах была исследована Аксом¹. При активностях исходных соединений и продуктов реакции, равных молярным долям, константа равновесия реакций при 1100° С составила $1,013 \cdot 10^4$, при 1500° С — $2,1 \cdot 10^3$. Принимая, что $[\text{FeO}]$ изменяется от 0,20 до 0,40, а $[\text{Cu}_2\text{S}] : [\text{FeS}]$ — от 0,137 до 2,23, Аксой показал, что концентрация непрореагировавшей закиси меди в условиях отражательной плавки должна составлять ничтожно малую величину: порядка $4,25 \cdot 10^{-4}$. По данным Р. Раддла, величина изменения энергии Гиббса ΔG_T° рассматриваемой реакции в интервале температур 1236—1371° С может быть подсчитана по уравнению

$$\Delta G_T^\circ = -24\,945 - 1,24T, \quad (27)$$

а для температур выше 1371° С — по уравнению

$$\Delta G_T^\circ = -174\,645 - 5,68T. \quad (28)$$

Во всем диапазоне рассматриваемых температур величина ΔG_T° является отрицательной, т. е. реакция самопроизвольно идет вправо, в сторону сульфидирования закиси меди.

Практика плавки медных материалов подтверждает правильность настоящего вывода. При наличии в шихте достаточного количества сернистого железа закись меди сульфидируется обычно полностью. Кинетические факторы также не являются тормозом для протекания рассматриваемой реакции.

Кроме сернистого железа сульфидизатором окисленных соединений меди может быть пирит. На откосах шихты в печи возможно протекание следующей реакции:



Величину ΔG_T° этой реакции при температурах 400—600° С можно подсчитать по уравнению

$$\Delta G_T^\circ = 2705 - 88,74T. \quad (30)$$

Существенное влияние на показатели плавки оказывает реакция взаимодействия магнетита с компонентами шихты. Магнетит поступает в печь с твердой шихтой и конвертерным шлаком. Только конвертерный шлак содержит магнетита более 20%. Эта составляющая шихты принадлежит к числу устойчивых соединений. Магнетит без заметного разложения плавится при температуре 1585° С. Значение логарифма давления диссоциации изменяется в пределах от —19,5 при 1100° С до —7,3 при 1327° С.

При прокаливании магнетита в смеси с кремнеземом разложение начинается с 1000—1100° С.

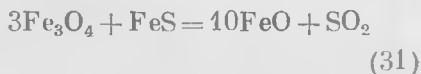
В металлургии хорошо известно положение: с повышением концентрации кремнезема в шлаке понижается концентрация

¹ Раддл Р. Физическая химия пиromеталлургии меди. М., ИЛ, 1955.

магнетита и при одной и той же температуре становится больше отношения между содержанием в шлаке двухвалентного и трехвалентного железа.

При повышенных температурах хорошим восстановителем магнетита является сернистое железо, наиболее же интенсивно и относительно полно разложение магнетита происходит при совместном действии на него сернистого железа и кремнезема.

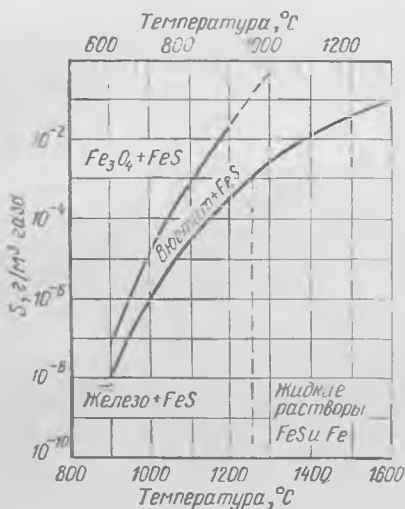
Реакция взаимодействия магнетита с сульфидом железа



неоднократно изучалась. Большинство исследователей пришло к выводу, что взаимодействия в этой системе заметно протекают при температурах выше 1200°C .

Вартман и Олдрайт показали, что наряду с основной реакцией при большом избытке магнетита или его недостатке, по сравнению со стехиометрическим отношением реагирующих веществ, протекают следующие вторичные реакции:

Рис. 21. Зависимость реакции взаимодействия магнетита с сернистым железом от температуры



Скорости всех реакций взаимодействия зависят от температуры, как это показано на рис. 21, где указано количество (%) восстановившегося за 2 ч магнетита. Авторы считают, что штейн проходит горячую зону печи примерно за 1 ч. Согласно рис. 21, для восстановления большей части магнетита температура должна быть выше 1200°C .

Теоретические исследования основной и побочной реакций восстановления магнетита выполнил Аксой. Им были подсчитаны константы равновесия этих реакций по уравнениям:

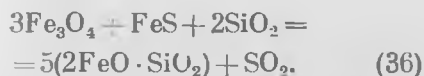
$$K_1 = \frac{(a_{\text{FeO}})^{10} p_{\text{SO}_2}}{(a_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^3 (a_{\text{FeS}})}, \quad K_2 = \frac{(a_{\text{FeO}})^4 p_{\text{S}_2}}{(a_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^4 (a_{\text{FeS}})}, \quad (34)$$

$$K_3 = \frac{(a_{\text{Fe}})^{13} p_{\text{SO}_2}}{(a_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^4 (a_{\text{FeS}})}. \quad (35)$$

Результаты расчетов приведены в табл. 11.

При выполнении расчетов допущена некоторая неточность: $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ принята равной единице, a_{FeS} — молярной доле сернистого железа в штейне и a_{FeO} — молярной доле закиси железа в шлаке.

Рассмотренные реакции представляют больше теоретический интерес. В условиях отражательной печи реакция восстановления магнетита протекает с заметными скоростями только в присутствии кремнезема:

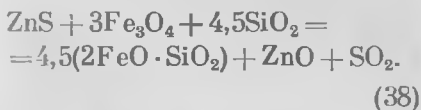


Для этой реакции ΔG_T° при температуре выше 1200°C может быть рассчитано по уравнению

$$\Delta G_T^\circ = 149\,375 - 105,75T. \quad (37)$$

Согласно расчетным данным для реакции взаимодействия магнетита с сернистым железом в присутствии кремнезема при температуре 1200°C $\Delta G_T^\circ = 27,4$ кДж/моль, т. е. реакция протекает вправо, что подтверждается практикой отражательной плавки.

При плавке цинковистых шихт возможно разрушение магнетита сульфидом цинка. Как и в ранее рассмотренном случае, реакция протекает лучше в присутствии кремнезема:



При температуре $>1300^\circ\text{C}$ равновесие реакций сдвигается

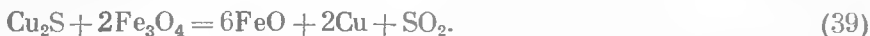
Таблица 11

Значения убыли энергии Гиббса, Дж/моль, сернистого железа и констант равновесия восстановления магнетита сернистым железом по Аксёву

Температура, $^\circ\text{C}$	Реакция (31)		Реакция (32)		Реакция (33)	
	изменение энергии Гиббса	K_1	изменение энергии Гиббса	K_2	изменение энергии Гиббса	K_3
1100	+180 417	$(1,395 \cdot 10^{-2})$	+88 988	$(4,148 \cdot 10^{-4})$	+399 206	$(6,7 \cdot 10^{-10})$
1200	+145 627	$(6,96 \cdot 10^{-6})$	+75 608	$(2,4 \cdot 10^{-3})$	+360 264	$(1,7 \cdot 10^{-13})$
1300	+112 237	$(1,89 \cdot 10^{-4})$	+62 665	$(8,3 \cdot 10^{-3})$	+323 095	$(1,9 \cdot 10^{-11})$
1400	+80 288	$(3,13 \cdot 10^{-3})$	+50 200	$(2,7 \cdot 10^{-2})$	+287 857	$(1,05 \cdot 10^{-8})$
1500	+49 791	$(3,42 \cdot 10^{-2})$	38 234	$(7,5 \cdot 10^{-2})$	+254 655	$(3,2 \cdot 10^{-8})$

вправо. K_p реакции при 1300°C составляет $1,82 \cdot 10^2$, $\Delta G_T = = 38,2 \text{ кДж/моль}$.

Взаимодействие магнетита с полусернистой медью протекает по реакции



В условиях отражательной печи равновесное давление сернистого ангидрида по этой реакции представляет незначительную величину. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры может быть представлена уравнением

$$\Delta G_T^\circ = 135\,200 - 74,87T. \quad (40)$$

В присутствии кремнезема равновесие и этой реакции заметно сдвигается вправо. Тогда изменение энергии Гиббса при температуре до 1200°C может быть рассчитано по уравнению

$$\Delta G_T^\circ = 77\,225 - 50,55T, \quad (41)$$

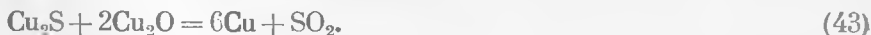
а при температуре выше 1200°C — по уравнению

$$\Delta G_T^\circ = 156\,875 - 105,55T. \quad (42)$$

Начиная с температуры 1300°C ΔG_T° для рассматриваемой реакции в присутствии кремнезема имеет отрицательное значение. Определенный интерес при отражательной плавке представляет поведение сульфида цинка, содержание которого в отдельных случаях бывает значительным. В зависимости от температуры и состава продуктов плавки он распределяется между штейном и шлаком. Избыток его образует промежуточный слой между этими продуктами.

Согласно литературным данным¹, температура плавления ZnS , полученная экстраполяцией диаграмм состояния $\text{ZnS} - \text{PbS}$, $\text{ZnS} - \text{Cu}_2\text{S}$ и $\text{ZnS} - \text{FeS}$, составляет $1600 - 1700^\circ \text{C}$ (ближе к 1700°C). При атмосферном давлении сульфид цинка вообще не плавится, так как сублимирует без разложения при значительно более низких температурах (ниже 1200°C). В связи с этим при плавке значительны его потери с газами.

Результаты исследований показывают, что сублимация — не единственный источник потерь цинка с газами. В жидкой ванне отражательной печи всегда есть некоторое количество металлической меди, образующейся по известной реакции:



Медь, обладающая наибольшим сродством к сере, по сравнению с остальными присутствующими в жидкой ванне металлами, вступает с последними во взаимодействие, отнимая у них серу. В усло-

¹ Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов, Ч. II. М., «Металлургия», 1962, с. 238.

вих отражательной печи протекает, например, следующая реакция:



Цинк в виде пара переходит в газ, окисляется там до окиси цинка и удаляется вместе с газами из печи. Исследования показывают, что общий пылевойнос из печи при плавке подсушенной шихты составляет 1—2%, потери цинка превышают 5%, а при плавке огарка они повышаются до 7—10%. При плавке необоженных концентратов переходит в штейн до 70% цинка; при плавке огарка 50—80%.

Сульфид свинца плавится при температуре 1200° С и начинает заметно сублимировать при температуре выше 950° С. Он легко сплавляется с сульфидами других металлов. Потери сульфида свинца с газами больше, чем сульфида цинка и составляют 15—20% от его содержания в исходной шихте.

Количество свинца, перешедшего в жидкие продукты плавки, зависит от вещественного состава исходной шихты. Сульфидный свинец переходит в основном в штейн, окисленный — в шлак.

Поведение никеля и кобальта при отражательной плавке медных концентратов аналогично поведению меди.

Мышьяк и сурьма в шихте отражательных печей присутствуют в виде арсенидов и антимонидов. В концентратах встречаются в небольших количествах арсенопирит, стигнит, тетраэдрит, из окисленных соединений — арсенаты и антимонаты. Образование шпейз при отражательной плавке медных концентратов, как правило, исключено. О поведении мышьяка и сурьмы при плавке можно судить по ориентировочным данным, приведенным в табл. 12.

Таблица 12

Распределение мышьяка, сурьмы и висмута между продуктами отражательной плавки, %

Продукты плавки	As	Sb	Bi
Шлак	54,2	54,0	7,6
Газы	11,8	16,0	85,4
Штейн	34,0	30,0	7,0

Таблица 13

Распределение некоторых металлов между продуктами отражательной плавки необоженных концентратов и пыли, %

Продукты плавки	Zn	Pb	Cd	Se	Tl	In
Штейн	45,5	30,0	46,8	72,0	67,6	63,1
Шлак	49,0	59,6	33,4	10,6	14,8	16,3
Пыль и газы	5,5	10,4	19,8	17,4	17,6	20,6

В сплошных медистых пиритах, а также во многих полиметаллических рудах в незначительных количествах (несколько сотых и тысячных долей процента) присутствуют селен и теллур. Эти элементы в основном тяготеют к пиритам и при флотационном обогащении руд на 65—75% переходят в пиритные концентраты,

остальная их часть переходит в медные концентраты или вообще в концентраты цветных металлов. В случае применения обжига значительная часть селена, присутствующего в концентрате, окисляется и удаляется с газами в виде летучей двуокиси селена; теллур остается в огарке.

При плавке огарка в штейн переходит около половины этих элементов, другая половина шлакуется и переходит в газы. По приближенным подсчетам при плавке обожженных концентратов в черновую медь извлекается примерно 35% селена и 30% теллура от общего содержания каждого элемента в исходном концентрате. При плавке необоженной шихты селениды и теллуриды, так же как и сульфиды, переходят в штейн, меньшая часть этих элементов переходит в шлак и газы. Извлечение селена в черновую медь в этом случае повышается до 55%.

О распределении некоторых цветных и редких металлов при плавке необоженных концентратов можно судить по данным, приведенным в табл. 13.

§ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ТОПЛИВА

При отоплении отражательных печей каменноугольной пылью (количество этого вида топлива с каждым годом уменьшается) рекомендуется применять угли с ограниченным содержанием золы (8—12%) и высоким содержанием летучих веществ (25—35%), от которых зависит светимость и степень черноты факела. С увеличением содержания летучих веществ увеличивается скорость воспламенения и горения угля. Вопросы сжигания пылеугольного топлива достаточно хорошо изучены и подробно описаны в литературе.

Таблица 14

Оптовые цены на различные виды топлива

Район потребления	Природный газ, руб. на 1000 м ³	Донецкий уголь, руб. на 1 т	Донецкий кокс, руб. на 1 т	Мазут, руб. на 1 т
Ташкент	11	—	23,50	25,50
Тюменская область	11	22,88	34,50	28,50
Чимкентская область	13	—	25,30	25,50
Оренбург	16	20,67	34,30	25,50
Донецк	16	16,23	42,40 *	25,50
Свердловская область	17	21,24	34,30 *	25,50
Киев	19	17,21	42,10 *	25,50
Московская область	21	16,60	46,50 *	25,50
Ленинградская область	24	9,15	29,50	25,50
Среднеоптовая цена	11,8	14,70	30,5 *	21,17 *

* Кокс марки КПД, размер кусков больше 25 мм, II группа прочности, без транспортных расходов.

В связи с изменением баланса топлива в Советском Союзе отражательные печи переводятся на природный газ или на смесь природного газа и мазута (ограниченное количество печей работает только на мазуте). Природный газ, как известно, обладает рядом преимуществ. Производительность труда при добыче газа почти в пять раз выше, чем при добыче нефти, и в 35 раз выше, чем при подземной добыче угля. Газ просто и легко транспортируется к потребителю. Его легче смешивать с воздухом или воздухом, обогащенным кислородом, легче автоматизировать процесс сжигания. В большей части промышленных центров Советского Союза газ является наиболее дешевым видом топлива. Сравнительная характеристика средних оптовых цен на природный газ и некоторые другие виды топлива приведена в табл. 14.

Суммарная экономия эксплуатационных издержек от использования газа в целом по стране в 1966—1970 гг. составила 8,0 млрд. руб. Газ, транспортируемый по газопроводам (после очистки), состоит в основном из метана и тяжелых углеводородов

Таблица 15

Состав и некоторые характеристики природного газа

Месторождения	Содержание компонентов, %							Плотность ρ , кг/м ³	Теплота сгорания низшая на 1 м ³ , Мдж
	C ₁ H ₄ *	C ₂ H ₆ *	C ₃ H ₈ *	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	H ₂ S	CO ₂		
Армения (Волгоградская область)	99,4	0,4	—	—	—	—	0,2	0,72	35,6
Ставропольское	98,0	—	1,6	0,5	—	—	0,3	0,74	35,6
Газли	97,8	—	0,83	—	—	—	0,4	0,755	34,9
Березовское	95,5	0,4	0,33	0,02	—	—	0,3	0,74	33,6
Саратовское	94,0	1,8	0,4	0,4	0,1	—	0,4	0,77	35,5
Кызыл-Кумское	93,5	2,6	1,4	2,5	—	—	—	0,8	39,6
Ирадатское	93,4	2,2	1,4	1,1	1,2	—	0,5	0,824	36,6
Ухтинское	88,0	4,9	0,2	0,3	—	—	0,3	0,88	31,4
Бузулуцкое	81,7	5,0	2,0	1,2	0,6	0,6	0,4	0,85	36,7
Куйбышевское	78,3	6,4	1,7	—	—	—	0,6	0,85	33,8

* Чистый метан имеет плотность $\rho = 0,717$ кг/м³, теплота сгорания (низшая) 35,5 Мдж/м³.

метанового ряда: этана (C_2H_6), бутана (C_4H_{10}), пентана (C_5H_{12}) и в большинстве случаев небольшого количества сероводорода, углекислого газа, азота, кислорода, гелия и других газов. Высокое содержание сероводорода имеет только природный газ Оренбургского месторождения. Газ, содержащий до 2% тяжелых углеводородов, называется сухим, от 2 до 6% — полужидким, свыше 6% — жидким. Химический состав газа различных месторождений приведен в табл. 15.

При хорошем перемешивании газа с воздухом, тем более с воздухом, обогащенным кислородом, можно получить при его сжигании ту же температуру, что и при сжигании мазута и угольной пыли. За счет предварительного подогрева газа температура горения может быть повышена. В этом случае увеличивается и светимость факела. Последнее обстоятельство для отражательной плавки имеет особенно большое значение, так как за счет теплопередачи излучением шихта получает до 80—90% всего тепла. Излучение факела определяется его температурой, степенью черноты продуктов сгорания, концентрацией сажистых частиц. Степень «черноты» газового пламени (ϵ_Σ) является функцией двух величин:

$$\epsilon_\Sigma = f(\epsilon_r + \epsilon_n), \quad (45)$$

где ϵ_r — «невидимое» излучение, зависящее от содержания в продуктах горения CO_2 , H_2O , SO_2 , а также от толщины и формы газового слоя;

ϵ_n — «видимое» излучение, обеспечиваемое наличием в факеле частиц сажи, образующейся в результате крекинга углеводородов, а также других пылевидных частиц.

При обычных методах сжигания степень черноты прозрачного газового факела (ϵ_Σ) равна 0,2—0,4, при сжигании угольной пыли 0,7—0,8, мазута 0,8—0,85, т. е. в двух последних случаях ϵ_Σ в два — четыре раза больше. Низкая суммарная степень черноты при сжигании газового топлива обусловлена ничтожно малой величиной видимого излучения. Ее можно увеличить за счет самокарбюрации газа или путем введения в факел горения другого топлива, например мазута. Самокарбюрация (термическое разложение) природного газа начинается при температурах 400—700° С, максимальное выделение сажи наблюдается при 1050—1150° С, а в случае наличия катализатора — при 700—800° С.

Суммарная поверхность сажистых частиц представляет значительную величину. По литературным данным, 1 м³ реформированного природного газа содержит 260 г сажистого углерода с общей поверхностью частиц до 50 000 м². С целью интенсификации теплопередачи от газового факела к шихте для подсветки факела широко используется мазут. Расход его определяется факторами технологического и экономического характера. Так, для сохранения высокого удельного проплава [8,6 т/(м²·сут)] при плавке

в отражательных печах расход мазута должен составлять 40—43 % от общего расхода топлива.

Ряд предприятий медной промышленности отказался вообще от мазута, главным образом из экономических соображений, несмотря на то, что при этом пришлось увеличить тепловую нагрузку печи на 5—10%. Экономический эффект на одну отражательную печь, переплавляющую подсушенный концентрат, составил 100—154 тыс. руб. в год как за счет более низкой стоимости газа, по сравнению с мазутом, так и за счет отказа от сжатого воздуха.

§ 3. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ТОПЛИВА К СЖИГАНИЮ

Так как подавляющая часть отражательных печей отапливается мазутом и природным газом или их смесью, целесообразно рассмотреть условия сжигания этих двух разновидностей топлива.

Жидкое топливо. Мазут поступает на металлургические заводы в цистернах, не имеющих теплоизоляции и не оборудованных средствами внутреннего нагрева. Перед сливом его обычно разогревают острым паром, в результате чего происходит обводнение мазута. К сожалению, в промышленной практике до сих пор не получили распространения способы разогрева мазута без обводнения. К числу различных способов разогрева относится наиболее эффективный — размыв горячим мазутом. Сущность метода состоит в том, что мазут, нагретый в специальном бойлере, с помощью брандспойта вводят в цистерну с мазутом и размывают его.

При отоплении печей мазутом с высоким содержанием влаги происходит резкое ухудшение показателей работы печи: снижается производительность, увеличивается расход топлива. Опытами установлено, что вода в мазуте распределена не равномерно, а в виде отдельных изолированных включений, поэтому при сжигании такого мазута в форсунке поступают порции как практически сухого мазута, так и мазута с высоким содержанием влаги. Неравномерное распределение влаги в мазуте приводит к существенному снижению температуры горения. Так, при влажности 10% и равномерном ее распределении теоретическая температура горения снижается на 40° С, а при неравномерном распределении — на 165° С. Такое значительное снижение температуры существенно ухудшает теплообмен в печи.

Основным промышленным методом обезвоживания мазута является метод отстоя. Применительно к высоковязким мазутам этот метод малоэффективен. Более надежным и эффективным методом снижения влажности является осушка его в испарительных устройствах.

Сырой мазут, согласно схеме, поступает в нагреватель. Источником тепла служат отходящие газы металлургического агрегата или перегретый пар. При нагреве вода и легкие фракции

отделяются от основной массы мазута, после чего смесь жидкого и газообразного поступает в сепаратор. В нем происходит разделение фракций. Осушенный мазут направляется потребителю. Пары проходят последовательно конденсатор и сепаратор.

На обезвоживание поступает мазут, предварительно подогретый в резервуарах-хранилищах до температуры $50-70^{\circ}\text{C}$. Удельный расход пара на 1 м^2 подогревателя при интенсивном нагреве составляет 20 кг/ч . Обезвоженный мазут поступает в местные подогреватели, расположенные в непосредственной близости к печам.

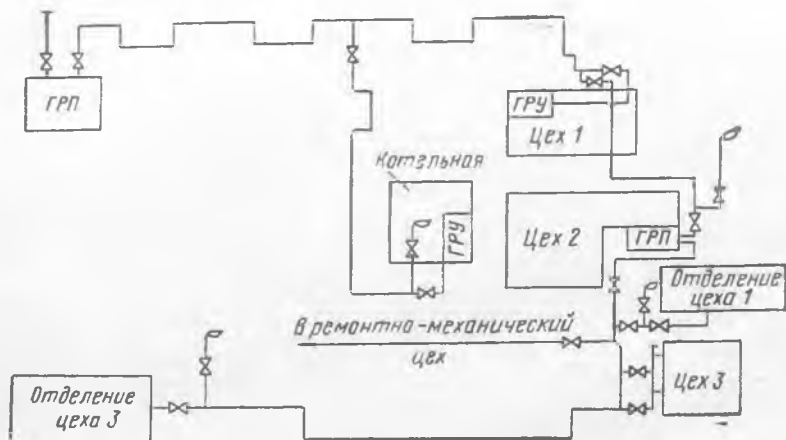


Рис. 22. Схема межцеховых газопроводов одного из предприятий цветной металлургии:

ГРП — газораспределительный пункт; ГРУ — газораспределительное устройство

Во избежание охлаждения при транспортировке паропровод вместе с мазутопроводом заключается в общую изоляцию.

Помимо подогрева до вязкости $6-8^{\circ}\text{ВУ}_{50}$, мазут перед форсункой должен иметь определенное давление, которое регулируется автоматическими клапанами, устанавливаемыми на подающей мазутной магистрали.

Для отопления отражательных печей необходима фильтрация мазута. В практике применяется несколько видов фильтров: сетчатые конструкции ЦНИИТмаш, пластинчатые ФП-1 и др. Наибольшее распространение получили пластинчатые фильтры.

Топливо к форсункам подается под напором, создаваемым напорными баками или насосами. Широкое применение получили насосно-тупиковая и насосно-циркуляционная системы подачи мазута. При насосно-циркуляционной системе мазут от насосов через подогреватель подается в циркуляционный трубопровод с отводами для подачи непосредственно потребителю. Весь неизрасходованный мазут возвращается в мазутохранилище через обратный клапан, регулирующий давление. Для подачи мазута

применяют поршневые, центробежные и шестеренчатые насосы. В отечественной практике для отопления отражательных печей применяют форсунки среднего давления. Производительность форсунок 400 кг мазута в час. На распыление расходуется 10—15% всего количества воздуха, необходимого для сжигания топлива.

Природный газ. Природный газ по магистральным газопроводам транспортируется под давлением 2500—6000 кН/м². В населенных пунктах такое давление по условиям техники безопасности недопустимо. Предприятия снабжаются газом от газопроводов низкого, среднего или высокого (600—1200 кН/м²) давления. Многоступенчатая система снабжения удобна для эксплуатации.

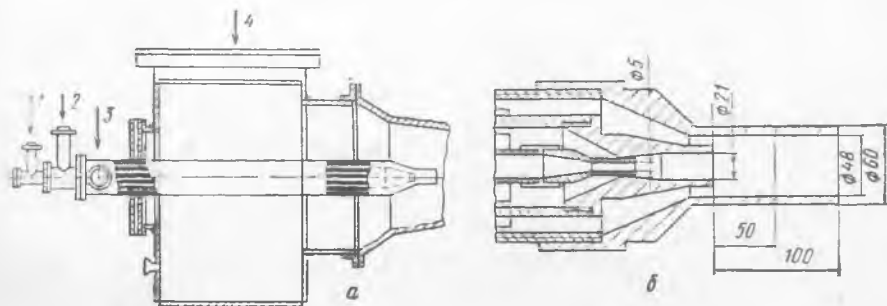


Рис. 23. Газо-мазутная горелка:

а — общий вид; б — носик газо-мазутной горелки

1 — мазут; 2 — компрессорный воздух; 3 — природный газ; 4 — вентиляторный воздух

Иногда заводы работают по одноступенчатой системе. Ответвления, соединяющие распределительные газопроводы городской сети с межцеховыми, расположенными на территории предприятия, называются вводами. Схема ввода межцеховых газопроводов одного из предприятий цветной металлургии приведена на рис. 22. В зависимости от местных условий применяют подземные или наземные газопроводы. Наиболее удобными являются наземные, однако в зимнее время в них возможно замерзание конденсата и образование ледяных пробок. Тем не менее чаще прокладываются наземные газопроводы.

Во избежание конденсации влаги (если газ не осушен) и тяжелых углеводородов газопроводы прокладывают с уклоном 2 мм на 1 пог. м. Через каждые 100—130 м устанавливают конденсационные горшки, из которых скопившуюся жидкость периодически отводят. Для освобождения газохода от воздуха при первоначальном заполнении его газом и от газа в случае его ремонта на газопроводе используют свечи. Для очистки от сероводорода газ пропускают через соответствующие поглотители.

На вводе газопровода в помещение устанавливают отключающие устройства на высоте не более 1,5 м.

Сжигание как природного газа, так и смеси газа и мазута осуществляется с помощью горелок различной конструкций.

Газо-мазутные горелки конструкции ВНИИМТ показаны на рис. 23.

Горелки, изображенные на рис. 23, обеспечивают высокоинтенсивное сжигание топлива при расходе мазута от 0 до 2000 кг/ч и соответственно газа от 2500 до 0 м³/ч. Полное сжигание топлива в рабочем объеме печи происходит при избытке воздуха 1,03—1,04. Мазут распыляется компрессорным воздухом под давлением 400 кН/м² при расходе распылителя 1 м³/кг мазута. Природный газ подается в горелки под давлением 250 кН/м².

§ 4. ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ ОТРАЖАТЕЛЬНОЙ ПЕЧИ

Независимо от вида топлива при плавке в отражательной печи всегда стремятся к получению концентрированного факела. Протяженность факела желательно иметь не более 5—12 м. В зоне факела при использовании для сжигания топлива обычного воздуха температура достигает 1500—1600° С. Эта часть печи является основной плавильной зоной. На выходе из печи температура газов редко превышает 1250—1300° С. Вторая половина печи выполняет главным образом роль отстойника жидких продуктов плавки.

При плавке необожженной пихты вдоль боковых стен создаются пихтовые откосы, которые, по данным ВНИИМТ, воспринимают свыше 75% тепла от количества, расходуемого на плавление пихты. При плавке огарка эту величину установить трудно, так как он при загрузке «растекается» по жидкой ванне.

Судя по степени черноты факела, наименьшую производительность должны иметь отражательные печи, работающие на природном газе. В целом практика подтверждает это. Так, при переводе отражательных печей медеплавильных заводов Урала на природный газ было установлено, что добавка мазута к газу очень желательна. При сжигании газо-мазутной смеси, содержащей до 20% мазута, производительность печи повышается на 12% при неизменной тепловой нагрузке.

Вместе с тем Гинцветметом установлено, что плавка легкоплавких необожженных пихт при правильном сжигании газа в плавильном пространстве печи позволяет получить практически те же показатели при газовом отоплении, что и при газо-мазутном. Убедительным подтверждением такого вывода служат приведенные ниже данные.

	Газо-мазутное отопление	Газовое отопление
Средний удельный проплав пихты, т/(м²·сут)	3,77	3,8
Максимальный удельный проплав, т/(м²·сут)	3,91	4,03
Удельный расход условного топлива, %	19,6	19,05
Коэффициент использования тепла топлива, %	37,1	36,0
Средняя температура, °С:		
в головной части печи	1440	1445
в конце печи	1280	280

Изменение температуры и в соответствии с этим проплава по длине печи в этих двух режимах показано на рис. 24.

Положительные результаты, полученные при исследовании, позволили перевести печь с газо-мазутного на газовое отопление. Практика подтвердила целесообразность этого мероприятия и в настоящее время уже несколько отражательных печей отапливаются только природным газом. Жидкое топливо предприятия сохранили в качестве резервного.

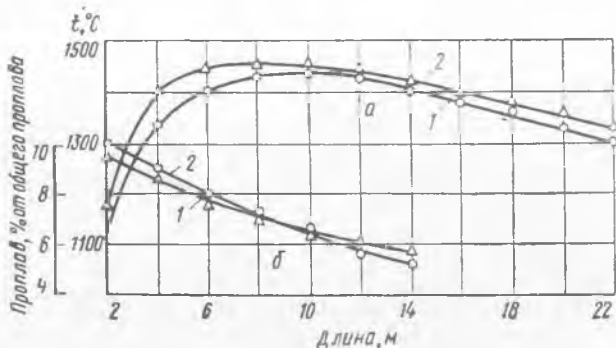


Рис. 24. Изменение температуры (а) и проплава (б) в отражательной печи при газовом (1) и газо-мазутном (2) отоплении

Некоторые показатели работы отражательных печей на различных видах топлива приведены в табл. 16.

Использование природного газа для отопления отражательных печей позволило решить вопрос подогрева дутья в рекуператорах, установленных за котлами-утилизаторами. С применением этого вида топлива существенно снизился пылевынос из печи.

Подогрев дутья для отражательной плавки применяется практически на всех зарубежных предприятиях. В отечественной практике должного внимания этому фактору не уделяется. Если подогрев и осуществляется, то до относительно низких температур

Таблица 16

Некоторые показатели работы отражательных печей

Показатели	Вид топлива		
	мазут	газо-мазут	газ
Проплав необожженной пихты, т/(м ² ·сут)	3,77	3,84	3,61
Удельный расход условного топлива, %	18,5	21,7	20,9
Потери меди, %:			
с отвальным шлаком	3,15	3,40	2,55
с газом (угар)	0,21	1,38	1,06

Таблица 17

Зависимость показателей работы печи от температуры подогрева воздуха (на подогрев поступает 85% потребного воздуха)

Температура подогрева, °С	Проплав шихты, %/ч	Удельный расход условного топлива, %	Снижение удельного расхода топлива, %
0	100	23,7	0
200	122	19,4	18,0
300	132	18,0	24,0
400	144	16,4	30,5
500	156	15,2	36,0

Таблица 18

Расход мазута для отопления отражательной печи в зависимости от температуры подогрева воздуха, кг/ч

Температура подогрева воздуха, °С	Расход мазута, кг/ч		Суммарный расход
	на подогрев воздуха	на отопление печи	
0	—	4050	4050
200	306	3222	3528
400	415	2875	3290
500	550	1715	2265

150—250° С. О влиянии подогрева воздуха на производительность отражательных печей можно судить по данным, приведенным в табл. 17.

В связи с низкой температурой газов, выходящих котлов-утилизаторов, в отдельных случаях для подогрева воздуха рационально и экономически целесообразно устанавливать отапливаемые рекуператоры. При этом расход топлива на подогрев воздуха полностью окупается экономией топлива при плавке (табл. 18).

Внедрение подогретого дутья для эффективного сжигания природного газа в отражательных печах является одной из основных задач дальнейшего усовершенствования процесса плавки.

Наряду с подогревом воздуха на отечественных медеплавильных предприятиях успешно решается вопрос сжигания топлива

Таблица 19

Показатели работы отражательной печи на дутье, содержащем 25% O₂, при использовании различных видов топлива. %

Показатели	Топливо		
	пылеугольное	газовое	газомазутное
Увеличение проплава	17,5	18,0	20,5
Сокращение удельного расхода топлива	13,2	18,5	16,5
Уменьшение количества дутья	23,0	20,0	17,0
Уменьшение объема отходящих газов	13,0	16,0	15,0
Увеличение содержания кислорода в отходящих газах	33,0	46	13,5
Уменьшение пылевывоса	50	50	—

с использованием воздуха, обогащенного кислородом. Несмотря на его относительно высокую стоимость, обогащение дутья кислородом до 25—30% является рентабельным. Применение воздуха, обогащенного кислородом, позволяет не только интенсифицировать процесс плавки, но и снизить расход топлива, увеличить содержание сернистого ангидрида в отходящих газах, а следовательно, использовать их для производства серной кислоты, снизить пылевынос из печи. Результаты влияния обогащения дутья до 25% кислородом на показатели плавки приведены в табл. 19.

Использование воздуха, обогащенного кислородом для сжигания топлива, требует внесения изменений в конструкцию отражательной печи. На температуру печи оказывает влияние не только количество кислорода в дутье, но и способ его подачи. Применяют два способа подачи: в дутье до горелок и отдельной фурмой под факел. Сравнительные результаты применения кислорода в отражательной печи в зависимости от способа его подачи приведены в табл. 20.

Т а б л и ц а 20

Изменения показателей работы печи в зависимости от содержания кислорода в дутье и способа его подачи

Показатели	Воздушное дутье	Дутье, обогащенное кислородом, %		
		25	30	35
Производительность, т/(м ² ·сут)	100	119,5/122	142/156	157/162
Температура в печи, °C:				
головной части	1430—1450	1470/1500	1520/1540	1610/1610
хвостовой части	1300—1320	1434/1350	1360/1390	1390/1400
Содержание меди в шлаке, %	0,49	0,43/0,47	0,46/0,41	0,44/0,46
Содержание SO ₂ в отходящих газах, %	3,3	6,2/6,2	6,0/6,0	7,2/7,3
Пылевынос, г/м ³	0,69	0,48/0,47	0,35/0,32	0,37/0,35
Температура, °C:				
отвального плака	1200	1180/1130	1180/1190	1190/1195
штейна	1100	1095/1100	1075/1095	1080/1080
Удельный расход условного топлива, %	100	83,4/81,5	70,1/64,0	63,6/60,6

Примечание. Цифры в числителе—содержание кислорода в дутье при подаче его в фурмы, в знаменателе—в воздухопровод.

§ 5. НЕКОТОРЫЕ КОНСТРУКТИВНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ОТРАЖАТЕЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ

За последние годы в конструктивном отношении отражательные печи претерпели значительные изменения, которые были направлены на увеличение площади печи, увеличение газового объема, использование основных огнеупоров для кладки стен и свода, изменение способа загрузки шихты.

Наибольших успехов в области реконструкции отражательных печей достигли канадские металлурги. Увеличение ширины печи до 9—10 м позволило существенно повысить ее удельную произ-

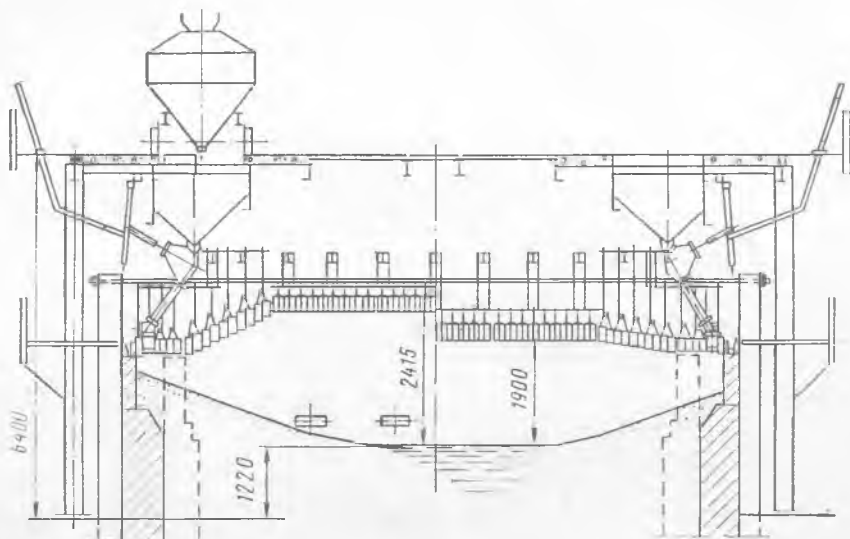


Рис. 25. Подвесной свод отражательной печи

водительность и снизить расход топлива на плавку. С увеличением ширины печей и их тепловой мощности возникла необходимость в замене динасовых арочных сводов магнезитовыми и хромо-магнезитовыми подвесными и распорно-подвесными сводами (рис. 25).

Использование подвесных сводов позволило выкладывать боковые стены, начиная от уровня ванны, подвесными блоками из основных огнеупоров. Блоки изготавливают из листового железа и затем набивают измельченным магнезитом в смеси с огнеупорным цементом и жидким стеклом. Применение блоков позволило сократить время кладки стен печи и облегчило замену их в случае прогорания. Наиболее рациональным вариантом сохранения пода печи является вывод конвертерного шлака из шихты плавки. Практика работы завода «Наосима» показала, что вывод конвертерного шлака из шихты отражательной плавки увеличивает кампанию печи до 2—2,5 лет. При работе с конвертерным шлаком она составляет 1—1,5 года.

Переход на подвесные своды и кладку стен из блоков при хорошо организованных планово-предупредительных ремонтах дает возможность увеличить кампанию печи до 7 лет.

Введены конструктивные изменения в загрузку печи. Скребок-транспортёры, применяемые для загрузки сырых концентратов, постепенно заменяют ленточными, практически¹ бесшум-

ными и обеспечивающими более равномерную загрузку. Загрузочные воронки снабжают шиберами, открываемыми вручную или автоматически. В последнем случае имеется возможность исполь-

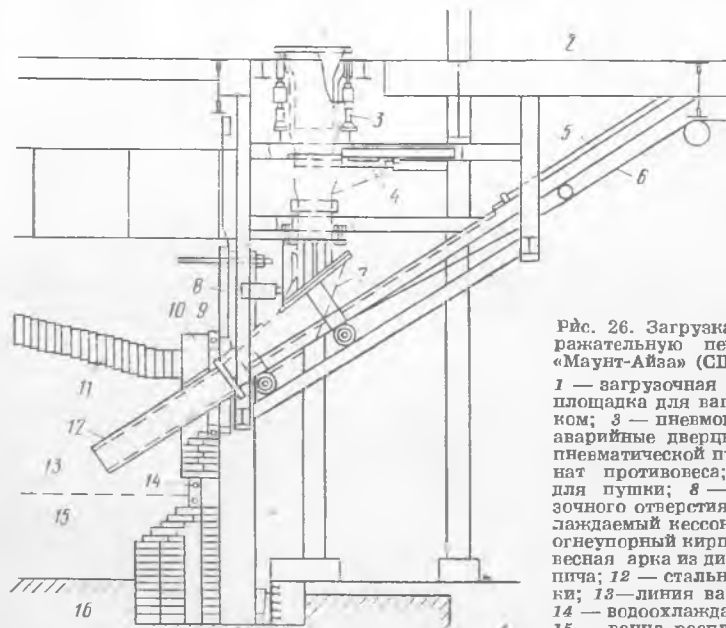


Рис. 26. Загрузка огарка в отражательную печь на заводе «Маунт-Айза» (США):

1 — загрузочная воронка; 2 — площадка для вагонеток с огарком; 3 — пневмоцилиндр; 4 — аварийные дверцы; 5 — цилиндр пневматической пушки; 6 — канат противовеса; 7 — тележка для загрузочного отверстия; 8 — дверь водоохлаждаемый кессон; 9 — водоохлаждаемый кессон; 10 — литой огнеупорный кирпич; 11 — подвесная арка из диасового кирпича; 12 — стальной конец пушки; 13 — линия ванны расплава; 14 — водоохлаждаемые кессоны; 15 — ванна расплава; 16 — лещадь печи

зовать счетно-решающие устройства. Для загрузки огарка в печь используют боковые загрузочные устройства вместо сводовых воронок. На некоторых предприятиях цилиндрические загрузочные отверстия заменяют щелевидными, оканчивающимися водоохлаждаемыми кессонами, что обеспечивает непрерывность загрузки и позволяет сократить в два раза количество загрузочных отверстий. Один из вариантов такой загрузки приведен на рис. 26. Преимущество боковой загрузки заключается в подаче огарка непосредственно на ванну, что позволяет сократить примерно в два раза пылевыхос из печи.

Перевод отопления печей на природный газ (газо-мазутное отопление) и использование в качестве дутья воздуха,

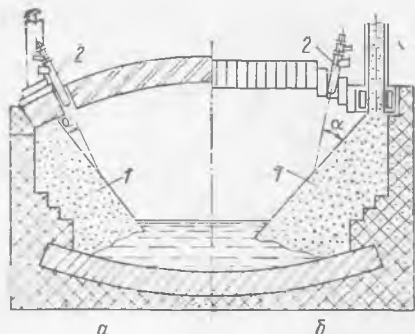


Рис. 27. Установка сводовых горелок на отражательной печи с диасовым арочным сводом (а) и плоско-подвесным магнезитохромитовым сводом (б):

1 — шихтовый откос; 2 — сводная горелка

обогащенного кислородом, привести к интенсификации отражательной плавки и таким образом появилось основание для исследований изменения схем отопления отражательной печи. К этому вопросу периодически возвращаются металлурги всех стран. Один из вариантов его решения — установка горелок в своде печи (рис. 27) наряду с основными торцовыми горелками.

Эксперименты, проведенные на большой промышленной печи, показали, что сводовое отопление позволяет увеличить удельный проплав примерно на 10% и снизить расход условного топлива на 5%. Появляется возможность проплавливать более тугоплавкую шихту. Наблюдение за сводом показало его удовлетворительное состояние. Однако, несмотря на положительные результаты, сводовое отопление нельзя считать основой увеличения производительности отражательных печей. Такое усовершенствование носит вспомогательный характер.

§ 6. УТИЛИЗАЦИЯ ТЕПЛА ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ

Основным недостатком отражательной печи является ее низкий тепловой к. п. д. О его величине можно судить по данным теплового баланса, приведенного в табл. 21. Как следует из данных этой таблицы, только с отходящими газами из печи уносится до 70% тепла. На большей части предприятий оно используется неэффективно. Между тем при хорошо организованной утилизации тепла для производства пара можно получить электроэнергию в количестве, достаточном для удовлетворения потребностей металлургического завода. В связи с этим основным потребителем тепла отходящих газов отражательных печей следует считать котлы-утилизаторы. В зависимости от их конструкции и назначения можно

Таблица 21

Тепловой баланс отражательной печи на 1000 кг подсушенного концентрата

Приход			Расход		
Статья	Мдж	%	Статья	Мдж	%
Тепло, выделяемое при горении топлива	8 910	81,0	Тепло, уносимое штейном	720	6,0
Тепло экзотермических реакций . . .	1 520	14,0	Тепло, уносимое шлаком	1 500	14,0
Физическое тепло, вносимое шихтой, дутьем, заливаемым конвертерным шлаком	570	5,0	Тепло на эндотермические реакции . . .	280	3,0
			Тепло, уносимое отходящими газами . . .	7 500	68,0
			Потери и невязка баланса	1 000	9,0
Всего . . .	11 000	100	Всего . . .	11 000	100

получить пар различных параметров: пар давлением до 4 МН/м² при температуре 425° С — для турбин заводских электростанций; пар давлением 500 кН/м², — на технологические и санитарно-бытовые нужды¹.

Для котлов повышенных давлений экономически оправдана температура 600° С, которая значительно ниже температуры отходящих газов отражательной печи. Кроме температуры отходящих газов, следует учитывать возможную производительность котла-утилизатора. Для относительно высоких температур отходящих газов экономически оправдана эксплуатация паровых котлов при их единичной паропроизводительности не ниже 2—3 т/ч. При стоимости 1 т пара 1 р. 47 к. и стоимости 1 МДж 0,72 руб. установка котла паропроизводительностью до 2 т, как утверждает З. Л. Берлин, экономически нерациональна, так как эксплуатационные расходы практически оказываются равными стоимости пара.

Паропроизводительность котлов-утилизаторов, устанавливаемых за современными отражательными печами, составляет 40 т/ч, поэтому экономическая целесообразность их применения вполне оправдана.

За последние 30—40 лет котлы-утилизаторы претерпели существенные изменения. В течение длительного времени за отражательными печами устанавливали двухбарабанные котлы-утилизаторы типа УКЦМ. Несмотря на конструктивные изменения, получить оптимальный вариант котла, успешно работающего на газах с повышенной запыленностью, не удалось. В конце 50—60-х годов внимание было сосредоточено на утилизационных котлах туннельного типа. Общий вид такого котла приведен на рис. 28. Камера охлаждения этого котла представляет собой прямоугольный газоход, грани которого экранированы рациональными поверхностями: боковые стены — испарительными ширмами в виде блоков, потолок — трубами пароперегревателя; в нижней части установлены водоохлаждаемые бункеры. За испарительными ширмами установлен ширмовый рекуператор из труб. Поверхности нагрева котла свободно подвешены на потолочном перекрытии. Предусмотрена система ударной очистки. Периодичность зависит от условий эксплуатации.

Основные параметры и расчетно-конструктивные характеристики котлов-утилизаторов типа ТОП приведены в табл. 22.

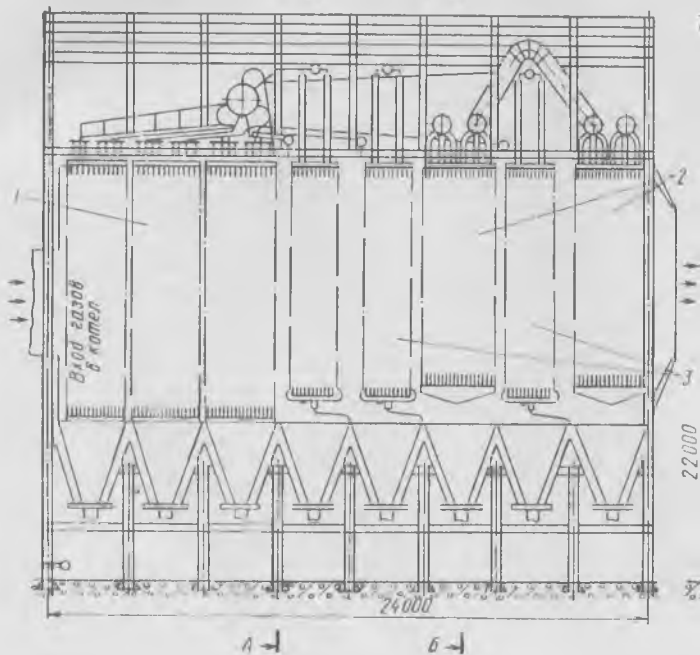
Подогрев воздуха до температуры 400° С позволяет возратить в печь до 30% тепла, выделяемого при сжигании топлива.

По данным З. Л. Берлина, котел-утилизатор производительностью 40 т/ч пара при давлении 4,0 МН/м² в состоянии вырабатывать электроэнергию 60 000 тыс. кВт·ч. Стоимость пара составляет 1,17 руб., капитальные затраты на котел-утилизатор 1933,3 тыс. руб.

¹ Берлин З. Л. Рациональное использование вторичных энергоресурсов цветной металлургии. М., «Металлургия», 1972. 115 с.

A →

← B



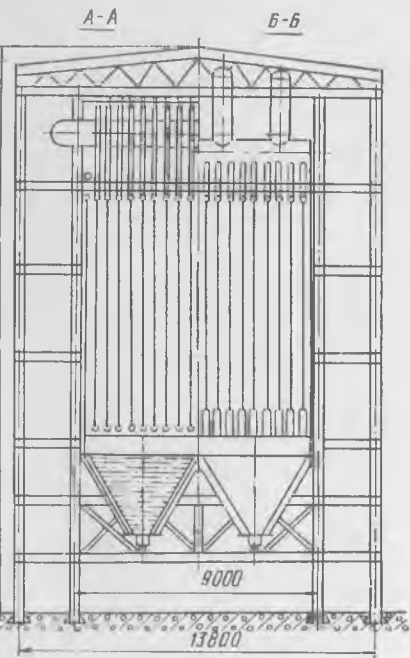


Рис. 28. Котел-утилизатор типа ТОП 50/40:
 1 — настенные экраны радиационной камеры;
 2 — экраны рекуператора; 3 — испарительные экраны

Основные параметры котлов-утилизаторов типа ТОП

Параметры	ТОП 50/40	ТОП 35/40	ТОП 25/40	ТОП 15/40
Количество печных газов на входе в котел, м ³ /ч	115 000	70 000	50 000	30 000
Температура газа на входе, °С	1250	1250	1250	1250
Количество воздуха, подогреваемого в рекуператоре, м ³ /ч	80 000	50 000	35 000	20 000
Температура воздуха, °С:				
на входе в рекуператор	100	100	100	100
на выходе из рекуператора	400—500	400—500	400—500	400—500
Температура газов за котлом, °С	300	290	290	280
Паропроизводительность котла при расчетных параметрах печных газов, т/ч	50	35	25	15
Давление пара в барабане котла, МН/м ²	4,5	4,5	4,5	4,5
Температура, °С:				
перегретого пара	320	300	310	290
питательной воды	145	145	145	145
Длина котла, м	24	24 (21)	21	18
Высота котла, м	18,4	18,4	18,4	18,4
Ширина котла в свету, м	9,0	6,0	4,5	3,0

В котлах-утилизаторах типа ТОП осуществляется производство пара и подогревается воздух. При применении котлов других конструкций воздух подогревается в рекуператорах, устанавливаемых за котлами. Наибольшее распространение получили трубчатые рекуператоры. Газы, выходящие из котла-утилизатора, имеют температуру 450—550° С, поэтому воздух подогревается в рекуператорах до температуры 230—250° С. Лучшим способом удаления пыли с труб является дробеочистка. В трубчатом рекуператоре общей поверхностью 2250 м² подогревается до заданной температуры в течение часа 30—35 тыс. м³ воздуха.

§ 7. ОТРАЖАТЕЛЬНАЯ ПЛАВКА И ЕЕ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ

Одним из основных показателей отражательной плавки, как и любого другого вида плавки, является извлечение основного и сопутствующих металлов в соответствующие продукты плавки. Значительная часть металла теряется со шлаками, так как несмотря на плавку относительно богатых исходных материалов (концентратов), основным продуктом плавки является шлак, а не штейн. Металлурги-практики уделяют большое внимание

выбору оптимального состава шлака и параметрам технологического режима, обеспечивающего получение шлаков с определенными свойствами.

Выбрать оптимальный состав шлака непросто, так как при этом необходимо учитывать не только физико-химические свойства расплавов и их влияние на потери металлов со шлаком, но и экономические факторы (затраты на топливо, флюсы, абсолютные и относительные потери). Отсутствие достаточно надежных данных о физико-химических свойствах расплавов заставляет прибегать к различного рода эмпирическим правилам, подсказанным многолетней практикой. Однако в последние годы появляется все больше сведений о влиянии отдельных компонентов шлака на его вязкость, межфазное и поверхностное натяжение, коэффициенты распределения металлов между фазами, что дает научную основу для выбора состава шлаков.

Отправным моментом для выбора оптимального состава шлака является состав исходных продуктов плавки. Так, плавку обожженных или подсушенных концентратов с повышенным содержанием цинка ведут на шлаки, содержащие 36—38% SiO_2 , 40—45% FeO , 3—7% CaO , 5—10% ZnO . Это довольно тяжелые по плотности железистые шлаки, характеризующиеся повышенным содержанием растворенной в них полусернистой меди.

Концентраты от обогащения порфирированных руд и медных песчаников содержат от 18 до 34% Cu ; 7,5—9,0% Fe ; 6—18% S , 20—45% SiO_2 . Из-за высокого содержания кремнезема и низкого содержания железа такие концентраты рационально плавить на высококремнистые шлаки. Их примерный состав: 40—48% SiO_2 , 12—20% CaO , 12—16% FeO , 10—15% Al_2O_3 . Повышение кислотности шлака отрицательно сказывается на его вязкости и положительно — на физико-химических свойствах, обеспечивающих снижение потерь извлекаемого металла со шлаком. В каждом отдельном случае целесообразно проводить соответствующие исследования и с их помощью определять пределы колебаний основных компонентов шлака.

Особое внимание, как уже было сказано ранее, при выборе оптимального состава шлака и режима плавки уделяется трехвалентному железу. В случае плавки необожженных концентратов трехвалентное железо, главным образом в виде магнетита, поступает в печь с конвертерным шлаком и частично с флюсами и оборотами; при плавке огарка к указанным продуктам добавляется сам огарок, в котором часть железа присутствует в виде сульфидов, а основная часть — в виде магнетита и гематита. Исследованиями, выполненными советскими и зарубежными учеными, убедительно доказано, что магнетит при отражательной плавке в лучшем случае восстанавливается на 80—85% от его общего поступления в печь. Невосстановленное трехвалентное железо распределяется между штейном и шлаком. Его избыток осаждается на лещади, образуя настыви, уменьшается объем печи, ухудшаются условия

отстаивания жидких продуктов плавки. Ниже приведен суточный баланс, т, магнетита одного из заводов.

оступает:		
с огарком	113	
с конвертерным шлаком	102	
с выломками	32	
Переходит:		
в штейн	70	
в отвальный шлак	21	
Восстанавливается в печи	120	
Остается не восстановленным и не растворенным	36	

Для качественной и количественной оценки влияния магнетита на жидкие продукты плавки необходимо прежде всего знать его растворимость в них.

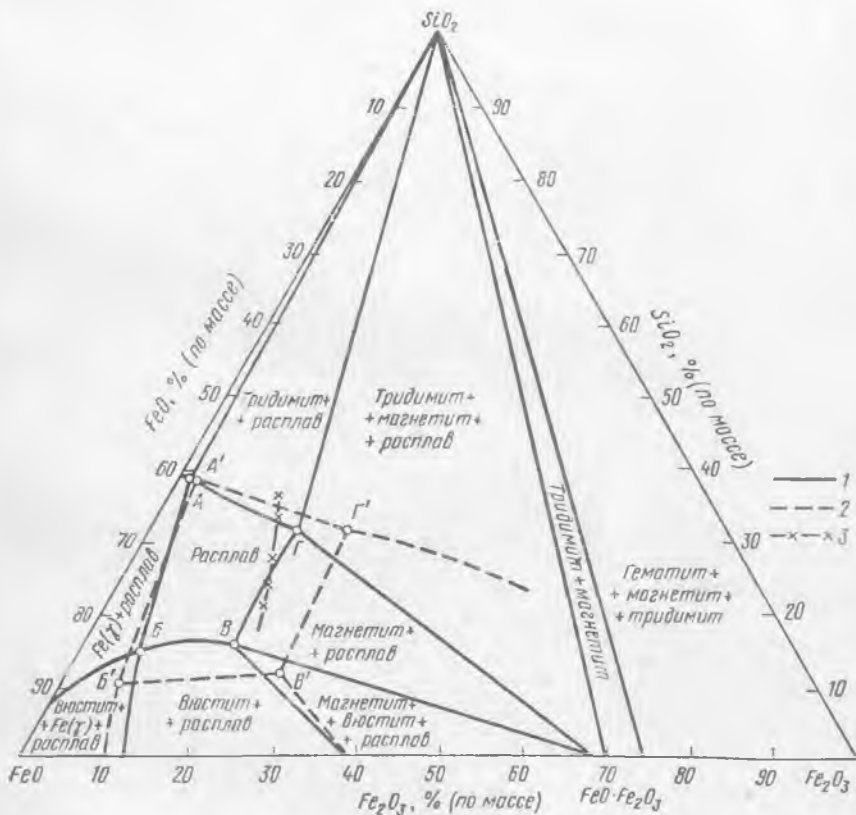


Рис. 29. Изотермическое сечение диаграммы состояния $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при 1300°C по данным Р. Шумана (1); А. Муана (2) и авторов (3)

О растворимости магнетита в шлаках можно судить в первом приближении по диаграмме состояния системы $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, являющейся основной для всех шлаковых расплавов цветной

металлургии. На рис. 29 приведено изотермическое сечение (1300° С) диаграммы состояния при равновесных составах газовой фазы по данным Р. Шумана. Исследованиями, выполненными А. В. Ванюковым с сотрудниками, установлено, что гетерогенизация конвертерных шлаков цветной металлургии по магнетиту зависит прежде всего от содержания в них кремнезема. Так, при 14% SiO_2 магнетит начинает выделяться в самостоятельную фазу при его концентрации 28% (по массе), а для шлака с 32% SiO_2

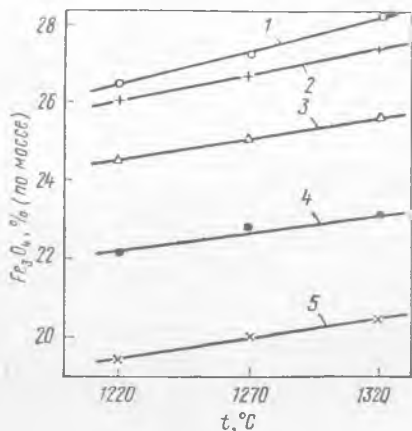


Рис. 30. Изменение растворимости магнетита в шлаках в зависимости от температуры при различном содержании SiO_2 :

1 — 12,88%; 2 — 16,56%; 3 — 20,24%; 4 — 25,36%; 5 — 29,44%

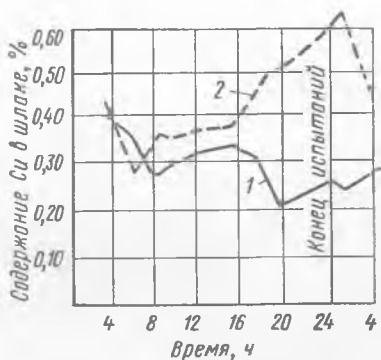


Рис. 31. Изменение содержания меди в отвалных шлаках в зависимости от количества залитого в печь конвертерного шлака:

1 — плавка без конвертерного шлака; 2 — плавка увеличенным (в два раза) по сравнению с обычным количеством конвертерного шлака

гетерогенизация начинается с 20% Fe_3O_4 . Зависимость растворимости магнетита в шлаках от температуры при различном содержании кремнезема приведена на рис. 30.

В промышленных шлаках отражательной плавки содержание магнетита составляет 5—7%, что обеспечивает гомогенность шлакового расплава.

Так как магнетит в основном поступает в печь с жидким конвертерным шлаком, были проведены заводские эксперименты, позволившие установить зависимость содержания меди в отвалных шлаках от количества залитого в печь конвертерного шлака, а следовательно, и от количества магнетита (рис. 31).

Современная тенденция в развитии способов переработки конвертерных шлаков сводится к выводу их из схемы отражательной плавки в самостоятельную схему переработки.

О работе отражательной печи с конвертерным шлаком и без него можно судить по данным, приведенным в табл. 23.

При плавке шихты в отражательной печи без слива в нее конвертерного шлака с правильным подбором шихты и надлежащей тепловой нагрузкой, можно в два раза снизить потери меди со шлаками и увеличить переработку металлосодержащих твердых

Т а б л и ц а 23

Показатели работы отражательной печи с конвертерным шлаком и без конвертерного шлака для различных составов шихт (1—6)

Показатели	Плавка с конвертерным шлаком		Плавка без конвертерного шлака			
	1	2	3	4	5	6
Состав шихты, %:						
концентрат	82	75	80	85	82	75
оборот	15	20	15	15	15	20
известняк	3	5	5	—	3	5
			(холодный штейн)			
Среднее содержание в концентрате, %:						
меди	15,7	16,3	19,3	18,1	16,0	17,5
кремнезема	5,9	4,4	4,24	4,11	4,22	5,60
серы	33,2	34,1	35,0	34,8	34,6	33,7
Состав конвертерного шлака, %:						
меди	2,6	2,3	—	—	—	—
кремнезема	21,6	20,4	—	—	—	—
Количество залитого конвертерного шлака на 1 т шихты, т . . .	0,6	0,7	—	—	—	—
Температура в печи, °С:						
в голове	1465	1465	1515	1485	1485	1455
в хвосте	1335	1345	1325	1325	1315	1315
Температура, °С:						
шлака	1235	1235	1225	1225	1225	1225
штейна	1047	1077	1042	1047	1037	1057
Содержание меди в штейне, %	18,5	17,3	20,8	22,2	21,4	21,0
Содержание в отвальном шлаке, %:						
меди	0,47	0,51	0,63	0,44	0,31	0,19
кремнезема	34,6	31,1	45,7	43,2	48,4	44,1
окиси кальция	4,3	5,7	7,8	5,4	6,1	12,7
заокиси железа	43,3	46,6	26,6	23,4	21,2	22,6
Тепловая нагрузка, млн. кДж/ч	208	199	191	199,5	203	206
Удельный проплав, т/(м ² ·сут) . .	3,7	3,7	3,24	3,44	3,6	4,09

материалов за счет увеличения удельной производительности печи. Извлечение меди увеличивается также и за счет снижения выхода отвального шлака.

Некоторые технико-экономические показатели отражательной печи с конвертерным шлаком и без него приведены ниже:

	С конвертерным шлаком	Без конвертер- ного шлака
Выход штейна на 1 т шихты, %	75,45	63,1
Выход отвального шлака на 1 т шихты, %	78,7	24,7
Выход отвального шлака на 1 т меди в штейне, т	5,71	1,85
Удельный проплав печи, т/(м ² ·сут)	3,89	3,92
Извлечение меди в штейн, %	96,0	98,3
Потери меди со шлаком, %	2,7	0,96

Приведенные показатели получены на одном из отечественных предприятий медной промышленности. Аналогичные результаты достигают на американских заводах. Сравнение работы двух отражательных печей, из которых одна действовала по обычной схеме, а во вторую не заливали конвертерный шлак, показало следующее: содержание меди в шлаках первой печи составило 0,45%, второй 0,23%; содержание магнетита равнялось соответственно 9,0 и 3,5%. Только за одни сутки на первой печи со шлаками было потеряно 6,08 т меди, на второй — в три раза меньше (2,0 т). В настоящее время целесообразность вывода конвертерного шлака из шихты отражательной плавки ни у кого не вызывает сомнений.

Следующим источником потерь меди и других металлов при отражательной плавке являются потери с отходящими газами в виде пыли. Пылевынос из печи зависит от способа подготовки шихты к плавке, скорости газового потока в рабочем пространстве печи, способа загрузки твердой шихты в печь. Наибольшую склонность к пылеобразованию имеет огарок. Пылевынос из печи при плавке огарка в случае загрузки через свод составляет примерно 5%; при загрузке через боковые стенки он может быть снижен до 2,5—3,0%. Интенсификация процесса плавки за счет сжигания большего количества топлива в единицу времени сопровождалась образованием повышенного объема газа, а следовательно, и увеличением скорости газового потока в печи до 10—12 м/с, снизить скорость газа удалось в результате увеличения газового объема путем подъема свода печи и увеличения ее ширины. Практика показывает, что до 70% пыли улавливается котлами-утилизаторами и рекуператорами, 30% выбрасывается вместе с отходящими газами в трубу. Выбрасывается, как правило, наиболее ценная пыль, содержащая повышенное количество благородных, редких и рассеянных элементов в виде соответствующих соединений. Зарубежной практикой доказана целесообразность очистки газов отражательных печей в электрофильтрах. Расчеты показывают, что несмотря на большие затраты и сложность эксплуатации, расходы на сооружение электрофильтров окупаются за 2,5—3 года.

Актуальность этого вопроса в связи с использованием для отопления отражательных печей воздуха, обогащенного кислородом, значительно выросла.

Показатели работы отражательных печей *1

Завод, страна	Количество и размеры печей	Проплав шихты (на одну печь)	Расход топлива, %	Содержание меди в шихте, %	Содержание в шлаке, %	
					меди	кремнезема
«Гарфильд» (США)	3 печи (в работе 2)	1011 т/сут	—	41	0,41	38,3
«Хейден» (США)	—	2,9 т/(м ² ·сут) *2	23,6	27,2	0,34	37,6
«Моренси» (США)	4 печи, 7,8×31,2 м	2,7 т/(м ² ·сут)	21,0	35,7	0,44	37,3
«Норанда» (Канада)	3 печи	4,45 т/(м ² ·сут) *3	10,65 *3	—	—	—
		2,48 *1 т/(м ² ·сут)	18,65 *2	—	—	—
«Гаспе» (Канада)	—	2,66—3,5 т/(м ² ·сут)	19,0	28,31	0,23—0,30	40,4
«Чукикамата» (Чили)	3 печи, 8,53×36,6 м	2,5 т/(м ² ·сут)	4150 л/ч, мазут	55—58	0,6—0,9	30
«Потрерильос» (Чили)	2 печи, 6,4×35,0 м 7,62×32 м	3,2 т/(м ² ·сут)	—	—	—	—
«Ля-Оройя» (Перу)	2 печи, 8,53×30,5 м	590—720 т/сут	—	26,0	0,35	36
«Норддойче Аффинерии» (ФРГ)	6,3×30 м	550 т/сут	50 кг мазута на 1 т огарка, 50 кг угольной пыли на 1 т огарка	48—50	0,5	38,0
«Онахама» (Япония)	—	2,25 т/(м ² ·сут)	147,6 л мазута на 1 т шихты	31,8	0,4	37,6
«Наосима» (Япония)	8×30 м	—	—	40,59	0,62	34,19
«Муфулира» (Замбия)	3 печи, 8,5×32,м; 1 печь 9×33 м	450 т/сут	—	56,0	0,57	37,7

*1 Развитие пирометаллургических процессов производства меди за рубежом. М., «Цветметинформация», 1972.

*2 Сырая шихта.

*3 Огарок.

С учетом безвозвратных потерь со шлаками и газами извлечение меди в штейн при отражательной плавке на отечественных предприятиях медной промышленности находится на уровне 96—98%. Это несколько ниже, чем на предприятиях Канады и США, вследствие более низкого содержания меди в концентратах, поступающих на медеплавильные заводы (15—20%, редко больше 30%).

Т а б л и ц а 25

Состав перерабатываемого сырья

Завод	Вид перерабатываемого сырья	Содержание, %			
		Cu	S	Fe	Zn
«Гарфильд» (США)	Концентраты	29,2	31,0	29,2	—
	Цементная медь	83,0	1,0	1,0	—
«Моренси» (США)	Концентрат	27,2	37,6	26,2	—
«Хейден» (США)	Местный концентрат	28,36	36,9	31,0	—
	Привозной концентрат	27,23	—	—	—
	Цементная медь	80,0	—	—	—
«Норанда» (Канада)	Местный концентрат	10,0	39,0	39,0	—
	Привозной концентрат	22—26	31—32,7	28,3	—
«Гаспе» (Канада)	Привозной концентрат	20,0	38,0	35,0	1,6
	Местный концентрат	28—29	29,0	28,0	0,4
«Потрерильос» (Чили)	Концентрат	48,0—50,0	23—24	15,0	—
«Чукикамата» (Чили)	»	50,0	27,0	—	—
«Ля-Оропа» (Перу)	Концентрат	9,15	28,7	23,0	2,3
«Норддойче Аффинери» (ФРГ)	»	30,5	35,5	30,2	0,002
	Медно-свинцово-цинковый концентрат	15,5	27,9	16,0	13,6
«Онахама» (Япония)	Концентрат	23,6	27,2	22,8	4,1
	Цементная медь	60,0	—	8,0	—
«Муфулира» (Замбия)	Концентрат	49—52	20,8	9—10	—

Некоторые показатели работы зарубежных отражательных печей и составы перерабатываемых материалов приведены в табл. 24 и 25. К ним следует добавить данные по десульфуризации, которая, как известно, зависит от минералогического состава шихты и изменяется от 15 до 50%. Повышенная десульфуризация имеет место при плавке необоженной шихты, низкая — при плавке огарка.

В стоимости передела отражательной плавки основные затраты приходятся на топливо — до 50% (а иногда и больше) от суммы всех расходов по переделу.

В современной металлургии по технологическим схемам, в которых применяют отражательную плавку, выплавляют около 80% черновой меди. Отражательной печи присущи существенные недостатки: невозможность использования тепла экзотермических реакций, происходящих при окислении сульфидов; низкий тепловой к. п. д.; низкая удельная производительность, большой объем отходящих газов с низким содержанием сернистого ангидрида (0,5—1%). Использование воздуха, обогащенного кислородом, увеличивает его содержание до 2—6%. В целях сохранения окружающей среды необходимо улавливание более 90% серы, перешедшей в газы.

Известно более 100 различных процессов и их модификаций, применяемых для извлечения сернистого ангидрида из разубожженных газов. Решающим фактором при выборе схемы очистки является экономика. В настоящее время очистку газов отражательных печей от SO_2 не производит ни один завод мира. Большинство процессов находятся в стадии лабораторных и полупромышленных исследований, сводящихся к промывке газов в аппаратах типа «скруббер» растворами или пульпами, поглощающими сернистый ангидрид. Наиболее дешевыми являются пульпы известняка или извести, а также растворы сульфида натрия. Исследованиями, выполненными фирмой «Кеннекот Коппер Корпорейшн», показано, что использование известковой пульпы позволяет извлечь 70% сернистого ангидрида из газа, содержащего его 0,4%. При повышении концентрации SO_2 до 0,7% извлечение снижается до 50%. Отрицательное влияние на очистку оказывают продукты горения топлива, количество которых в газах отражательных печей значительно. Схема очистки включает три последовательно установленных скруббера. В первом происходит охлаждение газов до 55° С и удаление пыли, в двух других — поглощение сернистого ангидрида. Образующийся сульфит кальция отделяют от жидкой фазы на центрифугах и направляют на выброс.

Схема очистки с раствором сульфита натрия предусматривает регенерацию едкого натра, включающую перемешивание NaOH с бисульфатом натрия.

В связи с проблемой очистки воздушного бассейна в ряде стран мира неоднократно ставился под сомнение вопрос о дальнейшем использовании отражательных печей в качестве головных агрегатов в металлургии.

Одновременно с разработкой дешевых процессов очистки разубожженных по SO_2 газов проводятся работы по созданию новых, более совершенных металлургических процессов, позволяющих получить богатые по сернистому ангидриду газы, пригодные для получения серной кислоты или элементарной серы, а также улучшить другие технико-экономические показатели.

Исследования проводятся в двух направлениях: создание агрегатов для плавки мелких материалов во взвешенном состоянии и агрегатов для непрерывного проведения процесса с получением из концентрата сразу черновой меди. Первое направление реализуется в практике несколько быстрее, чем второе. Уже в настоящее время в ряде стран работают печи, плавящие сульфидные концентраты во взвешенном состоянии на подогретом дутье (финская схема), с применением технического кислорода (канадская схема), в небольших масштабах внедрена циклонная плавка. Непрерывные процессы «Воркра», «Норанда», «Мицубиси» осуществляются пока в опытно-промышленных условиях.

В основу разработки новых процессов положены не столько кинетические факторы, сколько условия массообмена и теплообмена. Скорость окисления сульфидов при температурах в металлургических агрегатах не лимитирует их производительность.

Обжиг-плавка и автогенная плавка позволили за счет использования теплового эффекта реакции окисления сульфидов сконцентрировать тепло в макроучастках и интенсифицировать процесс шлакообразования, а следовательно, и увеличить скорость плавления шихты. Основными реакциями, обеспечивающими получение нужного для плавления шихты тепла, следует считать реакции окисления пирита и халькопирита в присутствии кремнезема:



Тепловые расчеты, выполненные с учетом тепловых эффектов приведенных выше реакций, показывают, что в случае применения технического кислорода процесс идет без затраты топлива, так как выделяющееся тепло полностью компенсирует все потери и нагревает продукты плавки до температуры, превышающей температуру их плавления.

При обжиге-плавке концентратов во взвешенном состоянии на обычном воздухе требуется его подогрев. Температура подогрева тем выше, чем меньше сульфидов в шихте. Так, при плавке концентрата, содержащего 20% халькопирита и 70% пирита, требуется подогрев воздуха до 500° С; при 50% пирита и 40% халькопирита воздух нужно подогревать до 675° С.

Десульфуризация в рассматриваемых видах плавки составляет 85—90%. Она регулируется количеством вдуваемого в печь воздуха (кислорода). Вследствие высокой десульфуризации в шлак переходит значительное количество железа. В целях минимального расхода флюсов, а также минимальных затрат тепла на образование шлаков плавку ведут на легкоплавких железистых шлаках.

В некоторых случаях медные концентраты содержат значительное количество сульфида цинка. Поведение его аналогично

поведению сернистого железа. Образующаяся при этом окись цинка в основном переходит в шлак, но некоторая его часть (до 25—30% и больше) восстанавливается до металла, испаряется и переходит в газы, в которых окисляется до окиси цинка.

Процесс обжига-плавки медных концентратов во взвешенном состоянии в течение ряда лет применялся на финском заводе

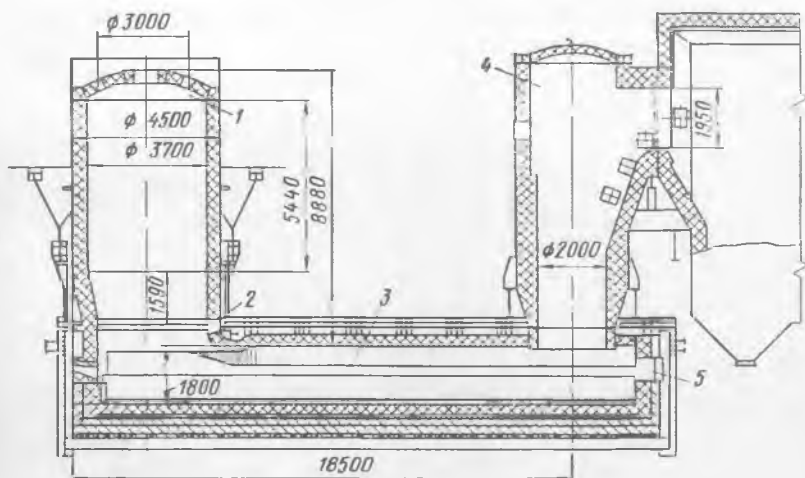


Рис. 32. Печь для обжига-плавки медных концентратов во взвешенном состоянии (Финляндия):

1 — шахта печи; 2 — кессонированное основание шахты печи; 3 — отстойник; 4 — газоход; 5 — шлаковое окно

«Харьявалта». В 1973 г. по этой схеме работало пять заводов в Японии.

В ближайшие два—три года предполагается строительство еще 11 заводов.

На заводе «Харьявалта» в переработку поступает медный концентрат, содержащий 21% Cu, 31% Fe и 34% S. Концентрат предварительно подсушивают в трубчатых вращающихся печах длиной 22 м и диаметром 2,2 м. Производительность такой печи 350 т/сут при расходе жидкого топлива 8,0 кг/т сухих концентратов. Подсушенные до остаточной влажности 0,1% концентраты посредством трубчатой горелки вдуваются в верхнюю часть шихты обжигово-плавильной печи (рис. 32).

Отстойная часть печи представляет собой отражательную печь. Ее основные размеры: длина 17 м, ширина 4,5 м, высота от пода до свода 2,38 м. Печь футерована магнезитовым кирпичом. Ее отстойная часть имеет шпуровые отверстия для выпуска штейна и лентку для выпуска шлака. Горелка для подачи в печь пылевидной шихты и подогретого воздуха установлена в центре свода шахты печи. Она состоит из двух концентрических труб. Через

внутреннюю трубу подается шихта, через концентрическое пространство — подогретый в рекуператоре воздух.

Частицы шихты при выходе из горелки распыляются сжатым воздухом под давлением 5 кН/м^2 и проходят шахту печи во взвешенном состоянии. Окисление сульфидов при температуре выше 500°C протекает очень быстро. В результате экзотермических реакций происходит плавление частиц шихты; расплавленные частицы в виде капель потоком газов выносятся в отстойную часть печи и осаждаются на жидкую ванну продуктов плавки. Времени пребывания в отстойной части достаточно для отделения штейна от шлака.

При установленном режиме процесс обжига-плавки концентратов приведенного состава при подаче в печь подогретого до 500°C воздуха идет с расходом мазута $1,5\%$ от массы шихты. Получающиеся при плавке штейны содержат $65\text{—}75\%$ Cu , т. е. по своему составу они приближаются к белому матту. Типичный шлак этой плавки содержит $29\text{—}31\%$ SiO_2 ; $50\text{—}54\%$ FeO ; $2\text{—}4\%$ CaO ; до $1,0\%$ Cu и $0,8\text{—}2,0\%$ S .

Показанная на рис. 32 печь перерабатывает за сутки 350 т шихты при расходе воздуха на 1 т концентрата 1230 м^3 . Отходящие из отстойной части печи газы имеют температуру $1300\text{—}1350^\circ \text{C}$. Средняя их запыленность 14 г/м^3 . С газами уносится пыль в количестве от 2 до 5% от массы шихты. Воздух подогревают в рекуператорах, установленных за котлами-утилизаторами, или в специально отапливаемых рекуператорах. Расход топлива (мазута) при этом $3,5\%$ от массы сухого концентрата. Безвозвратные потери составляют $1,5\%$ от массы уносимой пыли, или $0,15\%$ от массы концентрата. Состав пыли, взятой из отдельных участков газоходной системы, приведен в табл. 26.

Т а б л и ц а 26

Состав пыли, получаемой при обжиге плавки, %

Место отбора пыли	Cu	Zn	FeO	SiO ₂	S
Камера	27,85	3,48	52,49	8,30	5,11
Рекуператор	11,43	2,52	61,11	6,11	11,71
Циклоны	14,43	18,13	41,10	11,20	13,58

Содержание сернистого ангидрида в отходящих газах при воздушном дутье составляет $10\text{—}12\%$. Некоторые предприятия в последние годы наряду с подогревом воздуха стали вводить в него кислород, что позволило увеличить содержание сернистого ангидрида в отходящих газах до $15\text{—}20\%$. Особенностью плавки является высокое содержание меди в шлаках ($0,8\text{—}1,2\%$). Такие шлаки не являются отвальными. Их нужно дополнительно перерабатывать. В начале на заводе «Харьявалта» использовали способ обеднения шлаков в электрических печах, расположенных

в непосредственной близости от печей обжига-плавки. За счет перегрева и введения в печь концентрата содержание меди в шлаке удавалось снизить до отвального (0,4—0,45%) и получать вторые штейны с несколько пониженным содержанием меди (40—45%). Эти штейны, так же как и штейны основного процесса, поступали на конвертирование. Расход электроэнергии на переработку в электропечи 1 т жидкого шлака составлял около 150 кВт·ч.

С 1956 г. японский завод «Хитати» в промышленном масштабе начал применять при плавке медных концентратов в конвертерах воздух, обогащенный кислородом. Параллельно с освоением этого процесса внедряли процесс флотационного выделения меди из получающихся конвертерных шлаков. Практика подтвердила технологическую и экономическую целесообразность флотационного способа обеднения шлака. Извлечение меди в концентрат составило 90—95%, содержание в хвостах 0,3—0,4%. Расход электроэнергии по сравнению с электроплавкой снизился в два раза. Это послужило основанием для отказа от переработки шлаков в электропечах на заводе «Харьявалта». В настоящее время шлаки обжига-плавки на этом заводе совместно с конвертерными перерабатывают способом флотации. Извлечение меди в концентрат составляет 85—87%. В странах с относительно дешевой электроэнергией способ обеднения в электропечах сохранился, в том числе на японских заводах «Саганосеки» и «Касака». На заводе «Ассио» (Япония) печные шлаки обедняют способом флотации. Таким образом, к выбору способа переработки конвертерных шлаков следует подходить с учетом конкретных условий.

Плавка мелких материалов в распыленном состоянии в атмосфере кислорода впервые была применена на заводе «Коппер-Клифф» (Канада) и получила в технике название «автогенной» плавки, т. е. плавки, идущей автогенно без затраты топлива. В Канаде по способу автогенной плавки перерабатывают концентраты, содержащие 31,5% Cu + Ni (до 1,5% Ni), 30,7% Fe; 33,3% S; 1,9% SiO₂. В качестве кварцевого флюса применяют песок с содержанием 79,0% SiO₂. Для сушки медных концентратов завод имеет три сушильных барабана диаметром 1,2 м и длиной 5,4 м каждый. Общая производительность барабана 50 т/ч. Флюсы и концентраты сушат раздельно. Перемешивают их в барабанных смесителях. Шихта через две горелки, установленные в торцовой части печи, инжeksiруется кислородом в печь. Кислород вводят в концентрическое пространство горелки под давлением 160 кН/м².

Первая промышленная печь для автогенной плавки габаритными размерами 16,0 × 6,1 м была рассчитана на суточную производительность 500 т шихты. Под и стены были выложены из магнезитового кирпича, свод — из форстеритового кирпича. Печь имела герметичную стальную обшивку. В противоположной торцовой стене имелась одна горелка для подачи в печь пирротинного концентрата для обеднения шлака.

Вторая промышленная печь на этом же заводе, пущенная в эксплуатацию в 1954 г., имеет следующие размеры: длину 20,73 м, ширину 7,82 м, высоту 5,18 м. Производительность новой печи составляет 1500 т/пихты в сутки.

При плавке концентрата приведенного выше состава получают штейны, содержащие 45—55% меди и никеля. Сумма этих металлов в шлаке составляет 0,75—1,0% при содержании кремнезема 35%. Применение метода обеднения шлаков посредством вдувания в печь перед выпуском шлаков пирротинового концентрата дает возможность получать шлак с суммарным содержанием металлов 0,58% и содержанием кремнезема 36%.

Отходящие газы, содержащие до 75% сернистого ангидрида, подвергают сжижению. Их температура в вертикальном газоотводе составляет около 1260° С. Газы пропускают через пылеосадительную камеру и затем подвергают последовательной дополнительной очистке и охлаждению в три стадии:

- 1) охлаждение и осаждение грубой пыли в металлической пылевой камере, стенки которой охлаждаются воздухом. Температура газов в этой камере уменьшается до 650° С;
- 2) противоточное охлаждение газов до 400° С и отмывка пыли в скрубберах с осаждением тумана воды и пыли в циклоне;
- 3) осаждение тонкой пыли и тумана серной кислоты в мокром электрофилт্রে.

Очищенный от тонкой пыли газ сушат серной кислотой и затем последовательно два раза подвергают сжатию и охлаждению для сжижения сернистого ангидрида. Остающийся после второй конденсации газ используют для производства серной кислоты. Все оборудование мокрой газоочистки изготовлено из кислотоупорной стали.

Краткое описание двух способов плавки пылевидных материалов во взвешенном состоянии позволяет отметить следующие их достоинства по сравнению с отражательной плавкой: использование тепла экзотермических реакций окисления сульфидов, более высокую производительность агрегатов и высокую десульфуризацию, способствующую эффективному использованию отходящих газов для производства серной кислоты и жидкого сернистого ангидрида. Практика также показывает, что рассматриваемые процессы легко механизуются и автоматизируются, что дает возможность существенно сократить численность обслуживающего персонала.

Достоинства процессов привлекают к ним внимание как при реконструкции действующих, так и при строительстве новых предприятий, особенно в связи с вводом новых, более жестких норм загазованности атмосферы.

Большие работы в этом направлении проведены советскими учеными и металлургами. При этом, помимо технологической стороны, подробно рассмотрены технико-экономические показатели процесса. Некоторые сравнительные данные приведены в табл. 27.

Сравнение некоторых технико-экономических показателей различных видов плавкок концентратов

Показатели	Отражательная плавка		Взвешенная плавка на подогревом дутье («Харьявалта»)	Кислородно-взвешенная плавка («Коппер-Клифф»)
	«Норанда»	«Эль-Пасо»		
Удельная производительность, т/(м ² ·сут)	4,1	2,9	7,8	12
Расход топлива, кг/т шихты:				
сушка	—	—	10 (мазут)	10 (условное топливо)
плавка	90 (усл.)	88 (нефть)	20 (мазут)	—
Расход технического кислорода, м ³ /т шихты . .	—	—	—	146
Полный расход топлива и технологической энергии, кг/т шихты (в переводе на условное топливо) . . .	90	137	96	47
Использование тепла отходящих газов в переводе на условное топливо, кг/т шихты	30	48	51	5,0
Чистые затраты условного топлива, кг/т шихты	60	89	45	42
Степень десульфуризации, %	—	25	75	50
Выход газов, м ³ /т шихты	2600—3000	2600—3000	1200	126
Содержание в газах SO ₂ , %	1,0—1,5	1,0—1,5	12—13	75
Содержание меди в шлаках, %	0,3—0,4	0,3—0,4	0,6—1,0	0,7—1,0
Содержание меди в шлаках с учетом обеднения в электрических печах или способом флотации, %	—	—	0,3—0,4	0,3—0,4

Технико-экономические расчеты, выполненные Гинцветметом, показали высокую эффективность плавки сульфидных концентратов в атмосфере технического кислорода. Металлургический завод производительностью 250 тыс. т черновой меди в год, построенный по схеме плавки концентратов в кислородном факеле, должен дать экономический эффект по сравнению с отражательной плавкой около 5,0 млн. руб. в год. Процесс был рекомендован для освоения с последующим внедрением на медеплавильных предприятиях. В Советском Союзе он получил название кислородно-взвешенной плавки (КВП).

С 1957 г. в Гинцветмете под руководством Л. М. Бочкарева и К. М. Ушакова начались лабораторные и полупромышленные

эксперименты по изучению данного процесса. Полупромышленные исследования проводились на опытном заводе на печи с площадью пода $8,4 \text{ м}^2$. Было установлено, что минимальное содержание серы в шихте, достаточное для протекания автогенного процесса, должно быть не менее 25%. При этом получают штейны с со-

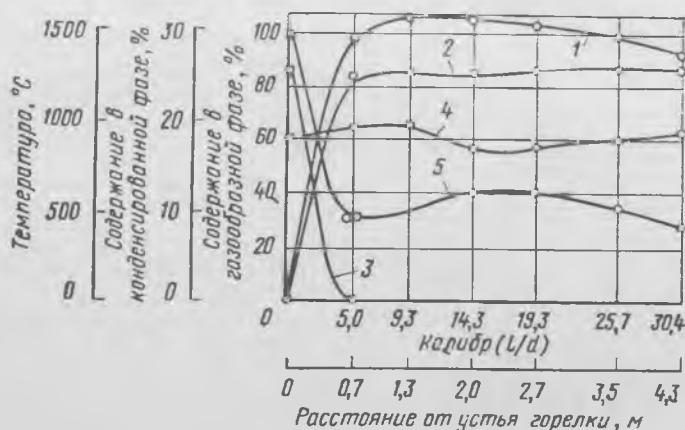


Рис. 33. Изменение состава конденсированной и газообразной фаз и температуры по длине факела:

1 — температура; 2 — содержание SO_2 в газовой фазе; 3 — содержание O_2 в газовой фазе; 4 — содержание меди в конденсированной фазе; 5 — содержание S в конденсированной фазе

держанием меди 50%, содержание сернистого ангидрида в газах составляет 75—80%, пылевынос 3,3%, расход кислорода 140—170 $\text{м}^3/\text{т}$ шихты. Температура шлаков колебалась в пределах 1230—1360° C, температура отходящих газов 1300° C.

Эксперименты позволили получить интересную зависимость изменения состава конденсированной и газообразной фаз и температуры по длине факела (рис. 33). Как следует из графика, энергетическая длина факела, на которой в основном завершилось тепловыделение в результате окислительных реакций, не превышает 2 м. Таким образом, удельная производительность печного агрегата лимитируется не энергетической, а аэродинамической длиной факела, т. е. условиями выпадения расплавленных частиц из факела.

Для подсушки концентрата была разработана труба-сушило, которая обеспечила снижение влажности до 0,3%. Длительные полупромышленные испытания позволили получить устойчивые данные, которые в последующем были положены в основу проектирования опытно-промышленной установки (рис. 34). В конструкции печи наряду с огнеупорной кладкой предусмотрено кессонирование наиболее ответственных участков печи (шлакового пояса, арки, часть стен аптейка). Для охлаждения газов были предусмотрены котлы-утилизаторы. Однако в связи с тем, что

в отличие от опытной полупромышленной печи пылевынос на промышленной печи составил 10% от массы шихты, запыленность газов на выходе из печи 400 г/м^3 , при температуре газов 1300°C пыль оплавлялась и заплывала нагревательные трубки котла-ути-

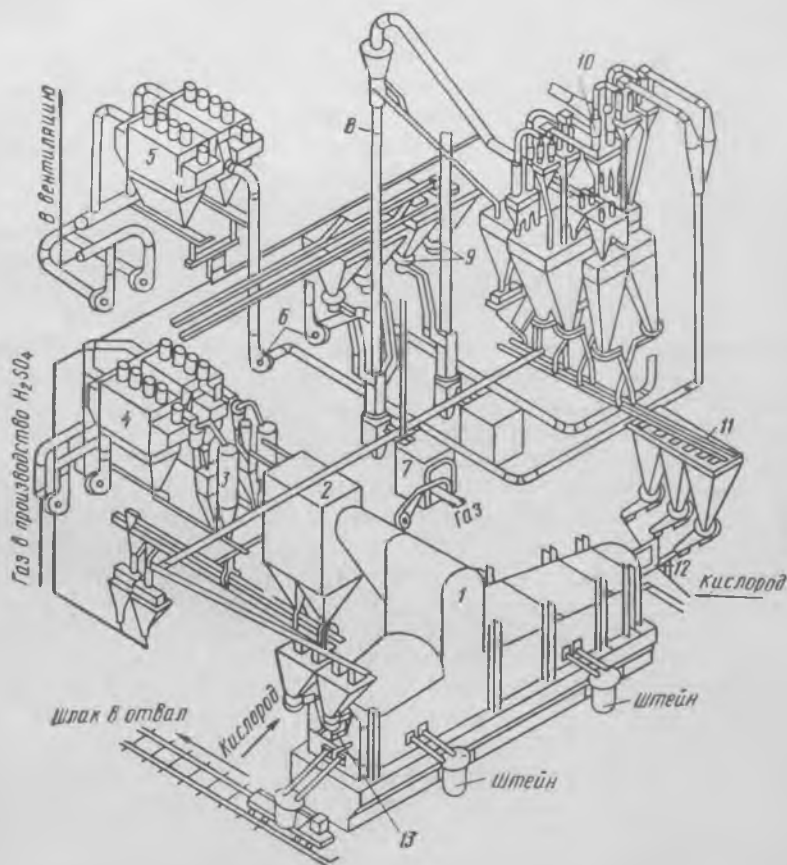


Рис. 34. Опытно-промышленный комплекс кислородно-факельной плавки:
1 — печь КФП; 2 — газоохладительная камера; 3 — инерционный пылеуловитель;
4, 5 — электрофильтры; 6 — дымсос; 7 — топка трубы-сушила; 8 — труба-сушило;
9 — автоматический дозатор; 10 — групповой циклон; 11 — скребковый транспортер;
12 — шахтовые горелки; 13 — пиритные горелки

лизатора. При такой высокой запыленности газов конструкция этих котлов оказалась непригодной. Наиболее удачными, по-видимому, следует считать котлы туннельного типа.

Шихту для КВП готовят смешиванием пульпы концентратов и флюсов. Однако отсутствие автоматизации затрудняет оптимальное дозирование, вследствие чего наблюдаются колебания в содержании отдельных компонентов и прежде всего, кремнезема, что приводит к нарушению режима плавки.

Печь КВП объемом 580 м³ (площадью пода 120 м²) при удельной производительности 12 т/(м²·сут) может проплавить 1440 т шихты. Отражательная печь такой же площади проплавит в сутки в лучшем случае 600 т шихты. С точки зрения удельной производительности кислородно-взвешенная плавка имеет бесспорные преимущества. Относительно небольшой объем газов (в пять раз меньше, чем при отражательной плавке) упрощает решение вопроса о снижении содержания пыли и эффективной утилизации сернистого ангидрида, содержащегося в нем.

Одним из первостепенных вопросов является разработка оптимального варианта переработки получающихся при плавке шлаков. В Советском Союзе в этом направлении проводятся исследования по флотационному и внутрипечному обеднению шлаков. Содержание основных компонентов в них колеблется в следующих пределах: 23—27% SiO₂; 25—45% Fe_{осщ}; 0,8—3,0% CaO; 0,75—2,5% MgO и S; 1,0—3,5% Cu. Представляет интерес не только химический, но и вещественный состав шлака. Исследованиями, выполненными Гиндзетметом и Уральским политехническим институтом, установлено, что в шлаках КВП содержится до 18% магнетита. На долю силикатов приходится до 70—75% (объемн.). Сульфиды в шлаках представлены халькозином, борнитом, халькопиритом, пирротином и их твердыми растворами. Установлено, что для удаления пирротина сравнительно крупных размеров, пригодных для флотации, необходимо медленно охлаждать шлаки, начиная с температуры 1000—1100° С. Помимо сульфидной меди в шлаках присутствует некоторое количество меди, металлической и окисленной. Металлическая медь в виде мельчайших корольков диаметром от 0,01 до 0,1 мм обычно тесно сростается с сульфидами. Данные о вещественном составе шлака позволили сделать вывод о возможности эффективного использования флотационного обогащения для обеднения шлаков. Чтобы получить хорошие показатели, шлак нужно специально готовить путем медленного охлаждения или предварительно продувать природным газом в аппарате типа миксер.

Промышленные опыты по флотационному обогащению проводили со шлаками примерно следующего состава: 1,2% Cu; 41% Fe, 29,7% SiO₂; 3,17% Al₂O₃; 1,13% CaO. Содержание магнетита в шлаках составило 11,89%.

Перед флотацией шлак подвергали дроблению и мокрому измельчению до крупности 93% — 0,04 мм. В качестве флотореагента использовали 150 г/т ксантогената; 75 г/т вспенивателя Т-66; 100 г/т сульфида натрия. Выход концентрата составлял 8—10% от массы шлака, извлечение меди в него 85—87% при содержании 12—15%, содержание меди в хвостах 0,37—0,41%.

Шлаки можно обеднить непосредственно в печи путем фильтрации через него сульфидов железа, коагулирующих мелкие сульфидные и металлические вкрапления, как это делается на заводе «Коннер-Клифф».

Большим недостатком существующих технологических схем является их прерывность. Ученые и инженеры давно работают над созданием непрерывных схем, позволяющих в одном металлургическом агрегате из сульфидного сырья сразу получить черновую медь. Разработано и проверено в опытно-промышленных масштабах несколько установок, в том числе печь «Воркра» на заводе «Порт Кемпделл» в Австралии (рис. 35).

Одна из первых печей «Воркра» производительностью 65 т/сут концентрата имела U-образную форму и состояла из трех зон: коны плавления, зоны конвертирования штейна и зоны обезме-

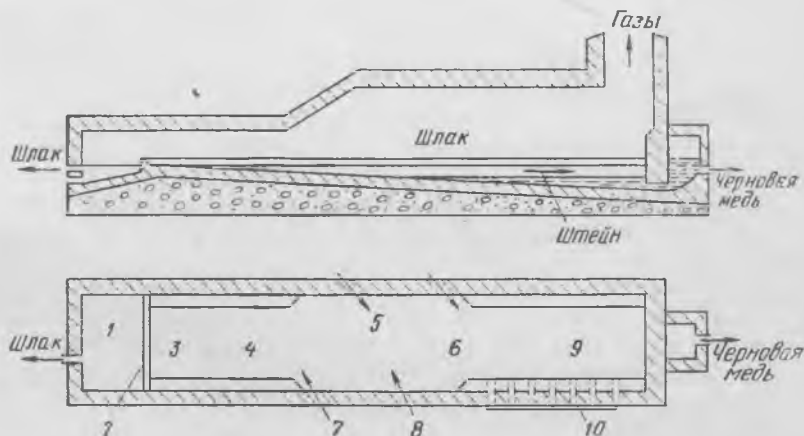


Рис. 35. Промышленная печь Воркра:

1 — камера для отстаивания шлака; 2 — плотина; 3 — зона обеднения шлака; 4 — вторичный зумпф; 5 — плавильная зона; 6 — первичный зумпф; 7 — питатель; 8 — фурмы; 9 — зона конвертирования штейна; 10 — стенд для закрепления фурм

живания шлака. Концентрат загружали в две зоны: окатанный крупный (до 19 мм в диаметре) — в зону плавления и более мелкий (до 4,8 мм) — в зону обезмеживания. В процессе плавки и конвертирования в газ переходило серы около 97% от ее содержания в концентрате. При освоении печи встретились с рядом трудностей. Очень сильно изнашивались огнеупоры из-за их быстрого прогара в месте изгиба струи газа, поэтому промышленную печь запроектировали прямоугольной, напоминающей по своей конструкции обычную отражательную печь.

При выборе конструкции фурмы для подачи в печь воздуха к шихте остановились на вертикальных фурмах, обеспечивающих меньший износ футеровки и легко заменяющихся. Однако вследствие того что конец этих фурм погружался в расплав, они быстро выходили из строя. Вертикальные фурмы непрерывно проработали только 20 ч. Из расчетов специалистов стало очевидным,

что если срок их службы не превысит 5 суток, новый процесс следует признать неэкономичным. В последующем была испытаны другие конструкции фурм со средней продолжительностью службы 264 ч. Предполагается довести продолжительность действия фурм до 336 ч, а может быть и до одного месяца. Пропускная способность фурм должна составлять примерно 39 м³/мин воздуха при избыточном давлении 90—190 кН/м².

Расчеты показали, что для промышленной печи с учетом тепла от конвертирования штейна необходимо дополнительно расходовать 2,92 млн. кДж/т топлива.

Расход можно существенно снизить путем использования воздуха, обогащенного кислородом. В отходящих газах содержание кислорода было практически постоянным и колебалось в пределах 0,5—1,5%. Газы, выходящие из печи, содержали 5—8% сернистого ангидрида. На промышленной печи в результате сокращения расхода топлива содержание сернистого ангидрида в газах должно повыситься до 9—14%. При использовании воздуха, обогащенного кислородом, можно будет получать газы, пригодные для выделения сернистого ангидрида, в жидком виде.

Отвальные шлаки опытной печи содержали 0,38—0,63% меди. Оно зависит от режима отопления, постоянства загрузки шихты, регулировки тяги, массообмена расплавов между зоной плавления концентратов и зоной обеднения шлака. Получающаяся черновая медь имела следующий состав: 98,75% Cu; 0,74% S; 0,15% Fe; 0,06% Pb; 0,01% Zn. Был сделан вывод, что способом «Воркра» можно перерабатывать концентраты широкого по составу диапазона (например, вплоть до содержания цинка более 7%).

Сравнительные данные о капитальных вложениях и эксплуатационных расходах для различных металлургических процессов приведены в табл. 28.

К числу освоенных следует отнести установку непрерывного действия, разработанную фирмой «Норанда» (рис. 36). В отличие

Т а б л и ц а 28

Затраты на реализацию некоторых металлургических процессов,
% к отражательной плавке

Процесс	Капитальные вложения, %, при годовой производительности		Эксплуатационные расходы, %, при годовой производительности	
	30 тыс. т	80 тыс. т	30 тыс. т	80 тыс. т
Отражательная плавка	100	100	100	100
Шахтная плавка, процесс «Мамода»	90	110	130	150
Плавка во взвешенном состоянии	92	93	110	105
Процесс «Воркра»	85	85	72	72

от установок, описанных выше, эта установка по своей конструкции напоминает конвертер. При повороте конвертера-печи фурмы могут выводиться из расплава. Отличительной особенностью установки является также и то, что шлак не обезмеживается внутри печи, хотя в первом варианте предполагалось его обеднять в печи путем продувки газом-восстановителем и иметь в шлаке 30—32% SiO_2 . В последующем от этой идеи отказались и стали работать на шлаках следующего состава: 22—24% SiO_2 ; 20—30% Fe_2O_3 ; 8—12% Cu . Этот шлак медленно охлаждают, дробят, измельчают до крупности 90%—0,044 мм и пульпу подвергают фло-

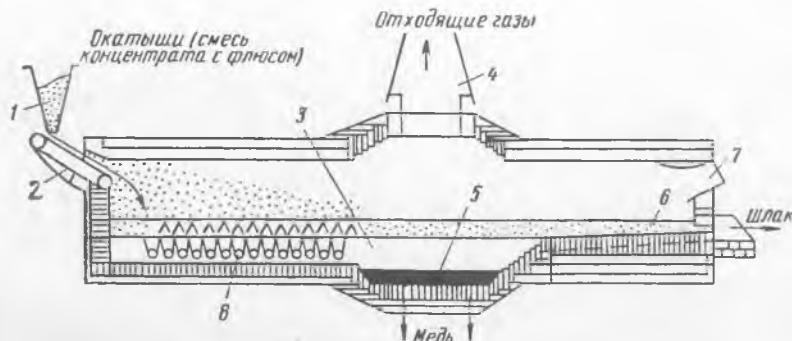


Рис. 36. Промышленная печь фирмы «Норанда»:

1 — бункер с окатышами из смеси концентрата с флюсом; 2 — питатель; 3 — штейн; 4 — напыльник; 5 — медь; 6 — отстой шлака; 7 — горелка; 8 — фурмы для подачи воздуха

тации с расходом 90,7 г/т шлака натриевого изопропилового ксанта и изопропилового этилтиокарбоната с добавкой в качестве вспенивателя соснового масла и метилизобутилкарбиноля. Хвосты флотации содержали 0,5% Cu ; теряется с хвостами 1,6% Cu от ее исходного количества. Концентрат, полученный при флотации, содержал 50—60% меди.

Шихту в виде окатышей загружают в печь через торцовую стенку металлическими питателями. Под действием воздуха, подаваемого через 12 фурм, шихта интенсивно окисляется и плавится. Отходящие газы, содержащие 7—8% сернистого ангидрида, отводятся из печи через горловину. Пылевынос составляет около 5% от массы загруженной шихты. Черновая медь сосредоточивается в специальном углублении и периодически выпускается через шпур. Шлак сливают через летку, расположенную в противоположном торце. Для поддержания определенной температуры шлака летка с помощью горелки, установленной в торцевой стенке, подогревается мазутом. Печь длиной 10 м и диаметром 2,15 м может переработать в течение суток 90 т концентрата. Запроектирована и уже построена промышленная установка длиной 21,34 м и диаметром 4,25 м. Такая печь будет перерабатывать 725 т сут концентрата.

Технические показатели процессов «Воркра» и «Норанда»

Показатели	«Воркра»	«Норанда»
Крупность концентрата, мм	Мелкий 4,8, крупный до 19,0	Окатыши, 13—25
Состав концентрата, %:		
медь	23,7	23,7
железо	30,6	28,6
сера	32,9	27,6
кремнезем	3,7	8,2
цинк	5,0	0,4
свинец	2,2	0,9
Состав черновой меди, %:		
медь	98,7	97,4
сера	0,7	1,5
железо	0,15	0,3
свинец	0,06	0,08
цинк	0,01	0,1
Содержание меди в шлаке, %	0,3—0,8	При выпуске 8—12, в хвостах 0,5
Извлечение меди, %	97,8	98,3
Расход топлива для промышленной печи, млн. кДж/т	2,6 на 1 т сухой шихты	3,5 на 1 т сухого концентрата

Сравнительные технические показатели процесса «Воркра» и фирмы «Норанда» приведены в табл. 29.

Японские металлурги в решении проблемы непрерывности плавки пошли по пути создания многостадийного процесса (рис. 37). Первой его ступенью является плавка сухого необоженного концентрата, вводимого в печь вместе с дутьем сверху вниз на слой расплава через фурмы, не погруженные в расплав. Через эти же фурмы в случае необходимости можно вводить технический кислород и топливо. В опытных плавках в печи переплавляли около 3 т/ч концентрата. Расход воздуха при этом составлял 2—3 тыс. м³/ч, технического кислорода 200—300 м³/ч и мазута 150—200 л/ч. Вместе с концентратом через фурмы вдували кварц и известняк. Загрузку флюсов производили с расчетом получения шлаков с отношением $\frac{Al_2O_3}{CaO} < 1$. Содержание основных компонентов в шлаке колебалось в пределах: 30—35% SiO₂; 5—7% CaO; 2—6% Al₂O₃; 40—45% (Fe + Zn); 0,43—0,35% Cu. Коэффициент распределения меди между шлаком и штейном равен 0,7—1,0, в то время как при отражательной плавке он составляет 1,0—1,5.

Более благоприятному распределению способствует вторая стадия, осуществляемая в печи, выполняющей роль отстойника.

В печи для конвертирования фурмы также не погружены в расплав, дутье подают из расчета $1000 \text{ м}^3/\text{ч}$, а технический кислород из расчета $20\text{--}50 \text{ нм}^3/\text{ч}$. Штейны, поступающие на конвертирование, содержат $57\text{--}63\%$ Cu. Конвертерный шлак содержит $7\text{--}15\%$ Cu; $40\text{--}50\%$ Fe; $10\text{--}20\%$ $\text{SiO}_2 + \text{CaO}$ (известняк вводили в печь для получения жидкоплавкого шлака). Около $40\text{--}60\%$ Cu присутствует в шлаке в виде сульфида и металлической меди, остальное количество — в виде закиси меди. По технологической схеме шлак возвращают в печь для плавки концентрата. Получение при

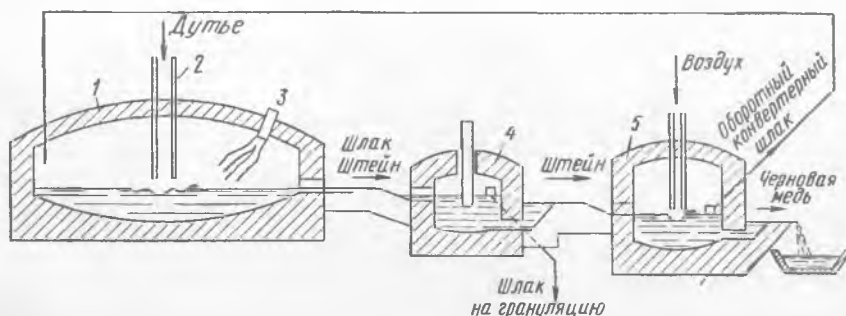


Рис. 37. Полупромышленная печь для многостадийной обработки медного концентрата
1 — плавильная печь; 2 — фурмы; 3 — горелка; 4 — печь для отстоя шлака; 5 — печь для конвертирования

плавке газов, содержащих 10% сернистого ангидрида (при дутье, с 25% кислорода), позволяет использовать их для производства серной кислоты и предохранить окружающую атмосферу от загрязнения. Сравнение различных видов плавки на примере японских заводов и завода «Харьявалта» приведено в табл. 30.

Черновая медь, получаемая по непрерывным процессам, содержит: $98,0\text{--}99,0\%$ Cu; $0,4\text{--}0,8\%$ S; $0,01\text{--}0,5\%$ Pb; $0,004\text{--}0,08\%$ Fe; $0,05\%$ Zn.

Таблица 30

Скорость плавки и расход топлива при использовании различных металлургических агрегатов

Вид плавки	Скорость плавки, $\text{т}/\text{м}^3$	Расход топлива, $\text{кг}/\text{т}$
Непрерывный процесс «Мицубиси»:		
на штейн (40% меди)	4,7	145
на богатый штейн (70% меди)	6,0	82
на богатый штейн (60% меди)	5,5—6,0	35—50
Отражательная плавка:		
на холодной шихте	0,8	160
на горячем огарке	1,0	120
Плавка во взвешенном состоянии (завод «Харьявалта»)	2,0	50

Советские металлурги работают над непрерывным процессом в варианте, близком к японскому. Много внимания уделяется созданию непрерывных процессов с использованием на металлургических предприятиях существующих агрегатов. Одним из примеров решения этой задачи является каскадное расположение агрегатов. Создан также ряд установок по плавке концентратов в жидкой ванне и установок с погруженным факелом. В настоящее время все эти работы ведутся в опытно-промышленных условиях.

Глава IV

ЭЛЕКТРОПЛАВКА МЕДНЫХ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ

По физическому характеру исходных материалов и химизму процесса плавка медных руд и концентратов в электрических печах аналогична плавке в отражательных печах, хотя условия нагрева материалов в этих агрегатах совершенно различны. В отражательной печи шихта нагревается с поверхности за счет тепла печных газов и отраженного тепла стенок и свода печи. В электрической печи материалы нагреваются изнутри за счет тепла, выделяемого при прохождении тока через слой образующегося при плавке шихты шлака и газовый слой между шлаком и погруженными в него электродами.

Основное преимущество электроплавки заключается в концентрации тепла и быстром достижении высокой температуры, что обеспечивает большую гибкость и оперативность процесса наряду с его высокой тепловой эффективностью.

Электроплавка — довольно прогрессивный процесс, поддающийся автоматизации и механизации. При электроплавке не нужно подавать в печь воздух для сжигания топлива, поэтому в процессе плавки образуется очень мало газов. В связи с этим потери тепла и пыли с газами значительно ниже, чем при отражательной плавке, а использование тепла и извлечение металлов в штейн соответственно выше. Кроме того, концентрация сернистого ангидрида в газах электроплавки (при их малом объеме) больше, чем в газах отражательных печей, что позволяет их использовать для производства серной кислоты (при условии в хорошей герметизации электропечей). Электроплавка позволяет экономить флюсы и получать уменьшенный выход шлака, что в свою очередь приводит к уменьшению потерь тепла и металлов.

В электропечи поддерживается нейтральная атмосфера, поэтому окисление серы за счет кислорода газовой фазы полностью исключается. В результате этого десульфуризация при электроплавке ниже, чем при взвешенной плавке, и примерно одинакова с отражательной плавкой¹. Это обстоятельство имеет важное

¹ Шахназаров А. К. Эффективность электроплавки медных концентратов. М., «Металлургия», 1971. 250 с. с ил.

значение в тех случаях, когда желательно сохранить серу исходных материалов и извлечь ее в штейн. Однако в тех случаях, когда в переработку поступают высокосернистые материалы, для получения штейнов с достаточно высоким содержанием металлов перед электроплавкой требуется обязательное проведение обжига. Плавка в электропечах не требует специальных сооружений и устройств для хранения и приготовления топлива (складов угля, пылеугольных фабрик, мазутохранилищ и т. д.).

Таким образом, основные преимущества электроплавки перед отражательной плавкой заключаются в повышенном извлечении металлов, экономии флюсов, высоком коэффициенте использования тепла и возможности использования газов для производства серной кислоты. Однако важными условиями, определяющими выбор электроплавки, являются низкая стоимость электроэнергии и высокая стоимость топлива. Поэтому впервые значительное применение электроплавка получила в скандинавских странах, т. е. в странах с дешевой гидроэнергией и отсутствием запасов угольного топлива. В настоящее время электроплавка медных руд и концентратов получила сравнительно широкое распространение в ряде зарубежных стран и на некоторых заводах Советского Союза.

§ 1. ТЕПЛОВАЯ РАБОТА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПЕЧИ

Электропечь для плавки сульфидных медных и медно-никелевых руд и концентратов работает с закрытой дугой и в первом приближении может быть представлена как тепловая ванна, заполненная несмешивающимися расплавами шлака и штейна. Толщина верхнего шлакового слоя составляет 0,8—1,8 м, нижнего — штейнового 0,5—0,8 м. Исходную шихту загружают через отверстия в своде на слой жидкого шлака, на котором она располагается в виде погруженных в расплав конических куч-откосов. Электрический ток подводит в рабочее пространство печи при помощи трех или шести углеродистых электродов, концы которых заглубляются на 200—800 мм в шлаковый расплав, имеющий определенную величину электрического сопротивления.

На рис. 38 показана схема процесса электроплавки¹, дающая представление о работе печи. Преобразование электрической энергии в тепловую происходит на границе электрод — шлак и в самой толще шлака, участвующей в канализации тока. Наибольшее количество тепла при этом (40—80%) выделяется в слоях, близко примыкающих к электродам; в остальных участках шлаковой ванны выделяется значительно меньше тепла. Значительное выделение тепла наблюдается на границе электрод — шлак, что объясняется наличием вокруг рабочего конца электрода газового

¹ Дюмидовский Д. А. Печи цветной металлургии. М., Металлургиздат, 1956. 219 с. с ил.

слоя, через который электрический ток проходит в виде большого числа точечных разрядов — микродуг. Высокое электросопротивление газового слоя обуславливает большое падение напряжения на этом участке цепи и выделение соответствующей доли тепла, количество которого зависит от глубины погружения электродов в шлак: при малом заглублении электродов в тепловую

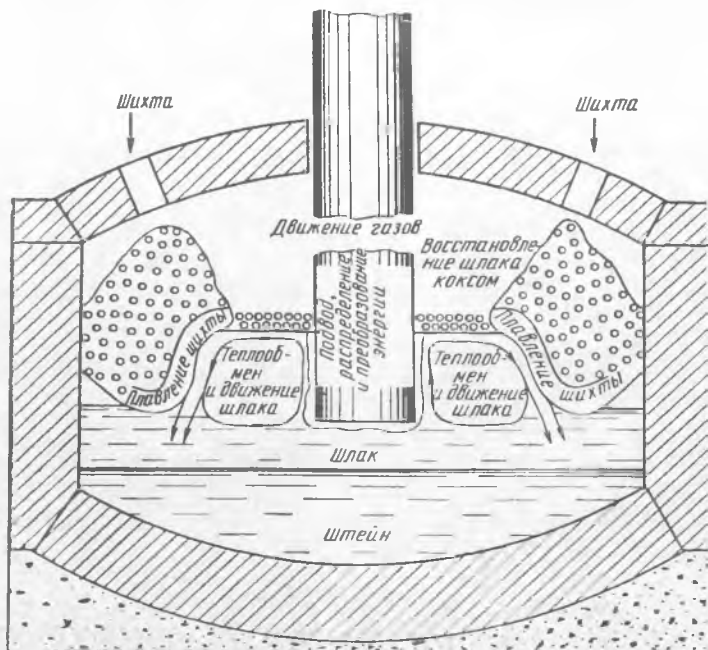


Рис. 38. Схема процесса электроплавки

Таблица 34

Удельная электропроводность некоторых сульфидов

Наименование материала	Удельная электропроводность, Ом ⁻¹ см ⁻¹ , при температуре, °C					
	700	800	900	1000	1100	1200
Полусернистая медь	410	105	100	95	90	85
Сернистое железо	1000	1130	1250	1400	1600	1900
Низший сульфид никеля	6650	6300	6200	6100	6000	5900
Медный штейн (33% Cu ₂ S, 67% FeS)	560	510	620	840	860	900
Медный штейн (60% Cu ₂ S, 40% FeS)	170	210	240	290	340	380
Медно-никелевый фаянштейн (31,42% Cu, 1,84% Fe, 43,97% Ni, 22,73% S)	2570	2630	3160	3470	—	—

энергию преобразуется до 80% мощности печи, при большом — до 40—50%, остальная часть электроэнергии преобразуется в тепловую в шлаковом расплаве за счет его электросопротивления.

Путь электрического тока определяет количество и место выделения тепловой энергии в плавильной зоне печи; он зависит от величины электропроводности отдельных участков этой зоны, которая в свою очередь определяется их линейными размерами и удельной электропроводностью материалов плавки. Главным образом это относится шлакам и штейнам.

На рис. 39 приведены данные об электропроводности шлаков, характерных для электроплавки сульфидных медных и медно-никелевых руд, а в табл. 31 — некоторых сульфидов, штейнов и медно-никелевого файнштейна. Из этих данных следует, что электропроводность шлаков по сравнению со штейнами очень мала и при температуре 1300—1350° С меняется от 0,11 до 0,98 $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, увеличиваясь с повышением содержания закиси железа в шлаке и уменьшаясь с повышением содержания в нем кремнезема.

Наивысшей проводимостью среди указанных в табл. 31 сульфидов обладает сульфид никеля. При температуре 1400° С удельная электропроводность его достигает $6000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Почти такую же высокую электропроводность имеет медно-никелевый файнштейн, что объясняется некоторой его металлизацией. Электропроводность медных штейнов занимает промежуточное положение между электропроводностью сернистого железа и полусернистой меди. Повышение содержания железа в штейне сопровождается увеличением его проводности. Исследованиями проф. Д. А. Диомидовского установлено, что тепловыделение током осуществляется на участках шлаковой ванны электропечи, отстоящих от осей электродов не более, чем на два диаметра электрода; более удаленные слои в тепловыделении током почти не участвуют.

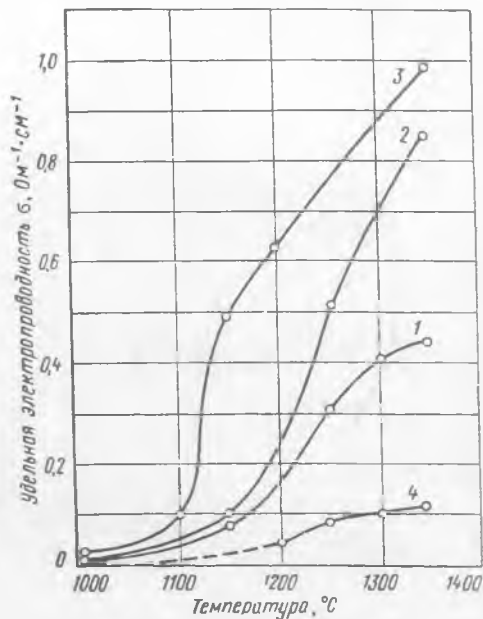


Рис. 39. Изменение удельной электропроводности шлаков в зависимости от температуры при содержании в шлаке 25% FeO, 36% SiO₂, 8% CaO, 15% MgO и 10% Al₂O₃ (1); 38% FeO, 35% SiO₂, 3% CaO, 10% MgO, 5% Al₂O₃ (2); 42% FeO, 34% SiO₂, 2% CaO, 5% MgO и 5% Al₂O₃ (3); 16% FeO, 50% SiO₂, 15% CaO и 8% Al₂O₃ (4)

Электрический ток в ванне печи движется в двух направлениях: от электродов к слою штейна и от электрода к электроду. Таким образом, по характеру прохождения тока нагрузка печи осуществляется одновременно по схемам «звезда» и «треугольник». С увеличением глубины погружения электродов в ванну печи доля нагрузки по схеме «звезда» увеличивается, а по схеме «треугольник» соответственно уменьшается. При этом выделение тепла переносится с поверхности ванны в ее глубокие слои, что делает тепловую работу печи более эффективной.

Вследствие неравноценности различных участков шлаковой ванны в тепловом отношении в печи возникает энергичное конвек-

тивное движение шлака от электродов к стенкам печи (рис. 40), в результате чего тепловая энергия переносится из более нагретой центральной зоны печи в более холодные периферийные области. Непрерывная циркуляция шлака, осуществляемая с линейной скоростью 1—2 м/с, характерна только для верхней части расплава, равной глубине погружения электродов. Нижний подэлектродный слой шлака по существу является застойным, так как он почти не участвует в конвекционном движении, особенно при глубокой ванне.

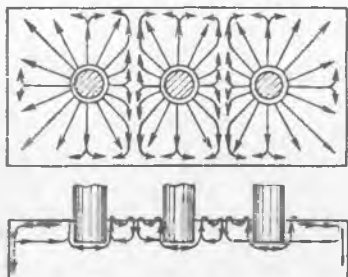


Рис. 40. Схема конвекции шлака в электропечи

В верхних частях ванны перемешивание шлака также осуществляется газами, выделяющимися при взаимодействии жидких и твердых веществ процесса. Конвективное перемещение шлака имеет очень большое значение для процесса электроплавки: оно обеспечивает теплообмен в ванне печи и плавление шихты, растворяющейся в потоках движущегося шлака. Несмотря на довольно интенсивное перемешивание шлака, тепловое поле электропечи остается неравномерным: максимальная температура порядка 1500—1700° С поддерживается в приэлектродной области. По мере удаления от электродов по направлению к стенкам и поду печи температура шлакового расплава понижается, составляя всего лишь 1200° С в самых удаленных зонах. Для подэлектродных слоев шлака, где отсутствует конвективное перемешивание и ванна находится в спокойном состоянии, характерна почти постоянная, ограниченная по величине температура. Вследствие неравномерности теплового поля электропечи скорость плавления шихты в отдельных ее зонах неодинакова. Наиболее интенсивно шихта плавится на поверхности, погруженной в шлак и обращенной в сторону электродов. По мере удаления от электродов скорость плавления шихты уменьшается.

Конвекционное перемещение шлака в печи, условия теплообмена и распределения температур в ванне, а также условия пла-

вления шихты в большой степени зависят от глубины шлаковой ванны, заглубления электродов и способа загрузки шихты в печь. Практически установлена целесообразность работы на глубокой ванне при преимущественной загрузке шихты в центральную часть печи. Обычно на откосы, расположенные у электродов, загружают 90—95% материала, а остальную часть — на откосы около продольных стен печи.

Существуют два способа загрузки шихты: центральная загрузка и загрузка «на электрод». При центральной загрузке откосы

Рис. 41. Расположение откосов по продольному сечению печи при центральной загрузке шихты

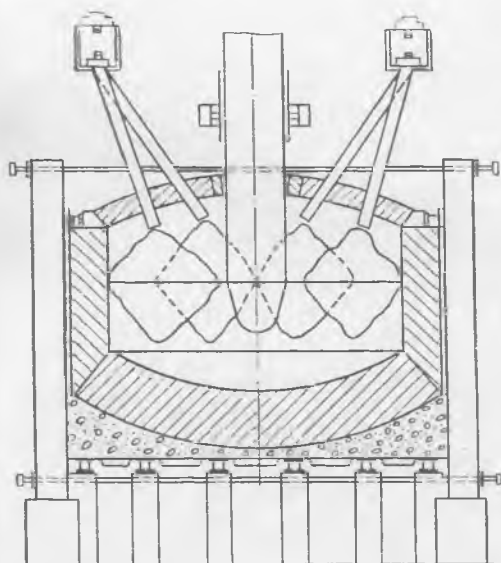
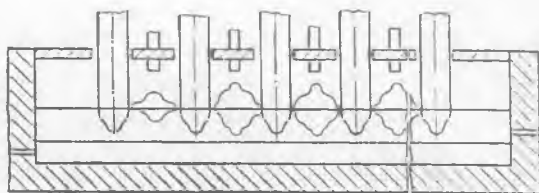


Рис. 42. Расположение откосов по поперечному сечению печи при центральной загрузке шихты

шихты располагаются таким образом, что между электродом и основанием конусов откосов на поверхности ванны остается открытым кольцевой зазор шириной 100—150 мм (рис. 41 и 42). Это — наиболее горячий участок ванны с интенсивным конвективным перемешиванием, обеспечивающий форсированное плавление шихты. При хорошо подготовленной к плавке шихте центральная загрузка обеспечивает высокий проплав. Однако при этой системе загрузки плавка сырой шихты часто сопровождается «хлопками» — взрывами, что приводит к разрушению свода и выбросу из печи

расплавленной массы. Это связано с неравномерностью расплавления загруженной в расплав части шихты: сторона, обращенная к электроду, подплавляется быстрее, а противоположная — медленнее. Вследствие этого центр тяжести перемещается в верхнюю, непогруженную часть шихты, и куча переворачивается. В расплав попадает не успевшая просохнуть верхняя часть материала, что приводит к термической диссоциации воды с образованием гремучего газа (смеси водорода и кислорода), дающего очень сильные взрывы.

При загрузке шихты «на электрод» материал также располагается в зоне максимальных тепловыделений, но при этом основание верхней непогруженной части кучи опирается на электрод, покрывая его поверхность на некоторую высоту, а в нижней погруженной части имеется достаточное пространство между электродом и шихтой для циркуляции шлака. Такая система загрузки придает откосам шихты хорошую устойчивость, гарантируя безопасность работы. Кроме того, при загрузке «на электрод» полностью ликвидируется участок открытой ванны вокруг электрода, чем предотвращается выбивание факела раскаленных газов через кольцевой зазор между электродом и сводом. В связи с этим уменьшаются потери тепла с газами и улучшается подготовка шихты к плавке, предварительно прогреваемой рассредоточенными потоками газов, пронизывающими откосы. Это обеспечивает увеличение производительности печи и снижение расхода электроэнергии. При загрузке «на электрод» уменьшается расход электродов, так как кожух электрода сохраняется необгоревшим до самой поверхности ванны, увеличивается срок службы деталей электрододержателя и резко снижается загазованность загрузочных площадок печи. Загрузка шихты «на электрод» при правильной ее организации и соблюдении небольших колебаний по высоте кучи может явиться оптимальным методом загрузки электропечи.

В электропечь поступает различная по своему характеру шихта: кусковая руда, сырые, подсушенные и обожженные мелкие концентраты, окатыши и агломерат. Эти материалы имеют различную насыпную массу и при постоянном удельном весе жидкого шлака в разной степени погружаются в расплав при их загрузке в печь. С точки зрения максимальной производительности печи нужно стремиться к созданию наиболее развитой тепловоспринимающей поверхности шихты, т. е. к максимально возможному погружению ее в расплав в пределах зоны интенсивной циркуляции перегретого шлака. При этом в зависимости от характера материала метод его загрузки должен быть различным.

Если шихта имеет большую насыпную массу (например, кусковая шихта, состоящая из сульфидов железа, никеля и меди при незначительном содержании пустой породы), то кучи нельзя насыпать на большую высоту, так как они могут погрузиться до слоя штейна, что вследствие малой электропроводности шихты изолирует электрод и вызовет автоматическое, чрезмерно большое

их заглубление и «закорачивание» штейном. При загрузке такой шихты нужно ориентироваться на наиболее часто расположенные кучи относительно небольшой высоты, но достаточно глубоко погруженные в расплав. Это делают увеличением общего числа загрузочных отверстий. Наоборот, при загрузке шихты с небольшой насыпной массой (например, пористого агломерата) можно ограничиться меньшим числом загрузочных отверстий, но для получения достаточной тепловоспринимающей поверхности нужно поддерживать в печи кучи большой высоты, т. е. иметь большое пространство внутри печи от уровня шлака до свода. В этом случае шихта должна быть обязательно газопроницаемой, ибо выделяющиеся в расплаве, хотя и в небольшом количестве, газы должны проходить через слой шихты в газовое пространство печи. Этому требованию удовлетворяют агломерат и окатыши; кроме того, они легче и быстрее нагреваются внутри печи. Поэтому агломерат и окатыши считаются самыми лучшими материалами для плавки в электропечи.

Некоторые зарубежные заводы («Томпсон», Канада, «Брикслег», Австрия, им. Дамянова, Болгария) и Алавердский медно-химический комбинат (Советский Союз) загружают в электропечи горячий огарок или смесь огарка и подсушенного концентрата («Роншер», Швеция), чем достигается существенное снижение расхода электроэнергии при плавке. Однако загрузка горячей шихты имеет свои особенности. Мелкая горячая шихта растекается по поверхности шлака, почти не образуя куч. Это явление усиливается конвективным движением шлака. Поэтому горячую шихту приходится загружать часто, мелкими порциями, что затрудняет автоматизацию загрузки.

Теплообмен между шихтой и жидкой ванной расплавленного шлака зависит от разности температур шлака и начала шлакообразования шихты. Растворение шихты в шлаке снижает его температуру, поэтому плавкость шихты в значительной степени предопределяет устанавливающуюся в жидкой ванне температуру отвального шлака. Чем больше будет подводиться электроэнергии к электродам, тем выше будет нагрев шлака в околоэлектродном слое, тем больше тепла будет перенесено и отдано шихте и тем выше при прочих равных условиях будет производительность печи.

Сила тока от трансформатора имеет определенный максимум, повышать который нельзя из-за опасности перегрева обмоток трансформатора. Кроме того, набивные самоспекающиеся электроды, применяемые на современных мощных руднотермических электропечах, не допускают высокой плотности тока. При увеличении подаваемой силы тока приходится увеличивать диаметр электродов, чтобы получить допустимую плотность тока. Предельный диаметр увеличения диаметра электродов действующих печей равен 1250 мм. Дальнейшее увеличение диаметра практически не снижает плотности тока внутри электрода из-за скин-эффекта, когда электрический ток протекает преимущественно по внешнему

кольцевому пространству электрода, примыкающему к его поверхности, центральная же часть электрода практически не работает как проводник тока.

Пока не будет найдена новая конструкция (возможно плоская прямоугольная) или новый, более электропроводный материал для электродов, работа современных электропечей (кроме мощности трансформаторов) будет лимитироваться силой тока, которая может пройти по электродам, не перегревая их. Предельный ток в настоящее время равен около 32 000 А, следовательно, дальнейшее повышение мощности электропечей может быть достигнуто только повышением рабочего напряжения печи. В этом отношении большие достижения имеют медно-никелевые заводы Советского Союза: если при освоении электроплавки начинали с напряжения 120 В (при неглубокой ванне), то в настоящее время (при глубокой ванне) оно доведено до 500—750 В. При этом удельная мощность печей на отдельных предприятиях достигает 517 кВА/м² площади пода. На медеплавильных заводах при рабочем напряжении 255—317 В удельная мощность печей составляет около 240 кВА/м².

Примерный тепловой баланс рудной электроплавки сульфидных медных и медно-никелевых руд и концентратов характеризуется данными, приведенными в табл. 32. Как следует из приведенного баланса, термический коэффициент полезного действия электроплавки значительно выше, чем при отражательной плавке. Для хорошо герметизированных печей большой мощности (больше 10 МВт) он практически достигает 60—80%.

Таблица 32

Примерный тепловой баланс рудной электроплавки

Приход тепла	Количество тепла, %	Расход тепла	Количество тепла, %
Тепло, выделяемое электрическим током . . .	75—85	Тепло, уносимое шлаком и штейном	50—65
Тепло, вносимое твердой пыльной и конвертерным шлаком	10—15	Тепло, уносимое газами	20—25
Тепло экзотермических реакций процесса . . .	10—15	Теплопотери во внешнюю среду	15—20
		Прочие потери	5
Итого	100	Итого	100

§ 2. СОВРЕМЕННЫЕ КОНСТРУКЦИИ РУДНОТЕРМИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОПЕЧЕЙ И ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОПЛАВКИ

В цветной металлургии для плавки медных и медно-никелевых руд и концентратов наибольшее распространение получили прямоугольные печи с тремя или шестью электродами; иногда также

применяют печи круглого сечения. Продольный и поперечный разрезы прямоугольной руднотермической печи показаны на рис. 43 и 44.

Фундамент печи обычно выполняют в виде отдельных железобетонных столбов или рамы на столбах. Подину печи поддерживают уложенные на фундамент двутавровые балки, поверх которых настилают стальные литые плиты. Свободное пространство под

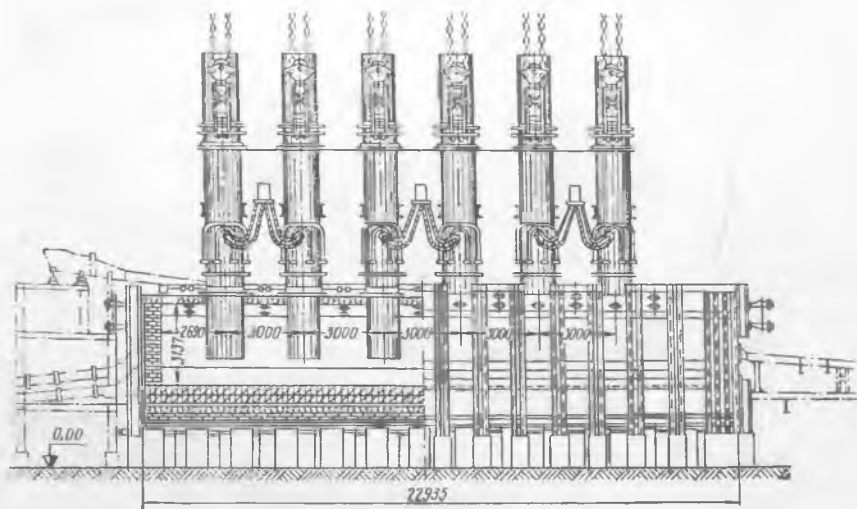


Рис. 43. Продольный разрез электропечи

фундаментом позволяет охлаждать подину циркулирующим воздухом и вести наблюдение за ее состоянием.

Подина печи выложена в форме обратного свода: сверху из двух рядов магнезитового кирпича, снизу из одного ряда шамотного кирпича. Между шамотной и магнезитовой кладками имеется прослойка толщиной 30 мм из спрессованной магнезитовой крошки, позволяющая кладке свободно расширяться при нагревании. На некоторых заводах подины электропечей подвергают принудительному воздушному охлаждению.

Стены печи опираются на подину. На уровне ванны они выложены из магнезитового или хромомagneзитового кирпича толщиной 750—920 мм. Кладку стен выше возможного уровня расплава выполняют из шамота. Для удлинения службы кладку продольных стен на некоторых заводах осуществляют со ступенчатым утолщением к подине. На электропечах медно-никелевых предприятий в последние годы широко практикуется применение закладных холодильников для охлаждения футеровки шлакового пояса по всему периметру. Применение принудительного охлаждения стен (а иногда и подины) приводит к некоторому увеличению тепловых потерь, но вместе с тем увеличивает межремонт-

ную компанию электропечей, повышает надежность службы футеровки и стимулирует повышение рабочей мощности агрегатов.

Свод печи имеет арочную конструкцию и изготавливается обычно из большемерного шамотного кирпича ($300 \times 150 \times 75$ мм) или жаропрочного бетона. Ос-

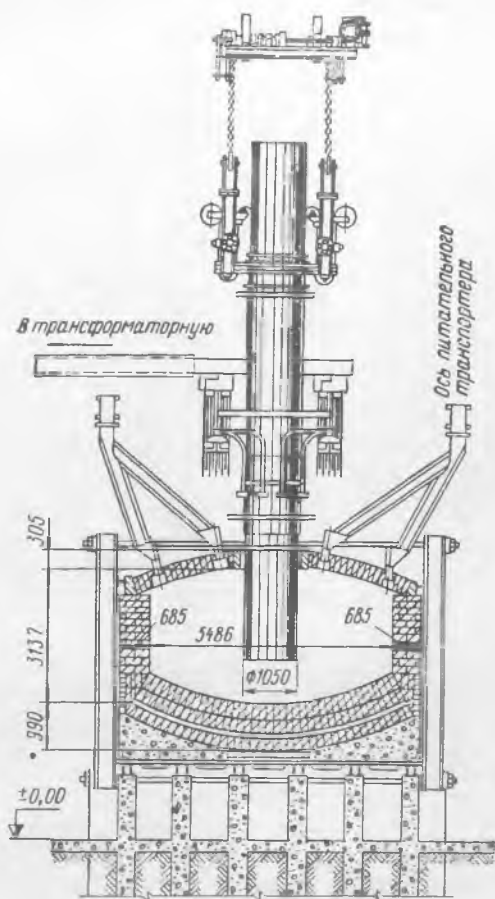


Рис. 44. Поперечный разрез электропечи

ближе к электродам. Для заливки жидкого конвертерного шлака печь имеет чугунный желоб в своде или торцевой стенке.

Для выпуска жидких продуктов плавки — шлака и штейна — в противоположных торцевых стенках на разных уровнях устраивают шпуровые отверстия. Газообразные продукты плавки отводят через отверстия в своде по нескольким круглым газоходам.

В настоящее время на рудных электропечах для подвода тока в ванну печи применяют набивные самообжигающиеся угольные электроды диаметром 800—1250 мм. Электроды с помощью тросов

жаропрочного бетона. Ос-нованием свода служат пя-товые кирпичи, опи-рающиеся на подпятьевые балки. Стены и подина печи заключены в сталь-ной кожух. Вдоль боковых и торцовых стен печь укрепляют вертикальными стальными колоннами, стянутыми верхними (над сводом) и нижними (под сводом) тягами.

Твердую шихту в печь загружают через стальные или чугунные трубы, вставленные в отверстия в своде. Шихта по трубам распределяется скребко-вым транспортером или же поступает непосредственно из бункеров, расположен-ных над печью. В совре-менных электрических пе-чах загрузочные отвер-стия располагаются по всей длине печи в четыре ряда: два ряда вдоль бо-ковых стен и два ряда между боковыми отверстиями и электродами (см. рис. 42). Такое расположение от-верстий позволяет грузить основную часть шихты в зону, расположенную

подвешивают на лебедках. Подъем и опускание электродов автоматизированы. Набивной электрод имеет стальной кожух толщиной 2 мм, который периодически заполняется электродной массой. По мере опускания электрода в печь электродная масса в кожухе спекается и затвердевает. Система подвески электрода имеет следующее устройство. Электрод зажимается кольцевым электродозажимом, состоящим из 6—8 водоохлаждаемых медных щек; щеки прижимаются к электроду упорными болтами, пропущенными через стальное кольцо, или пружинными прижимами

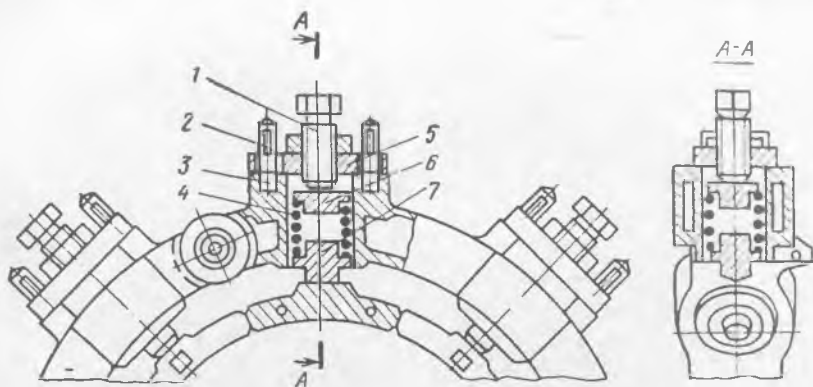


Рис. 45. Пружинно-болтовой прижим:

1 — нажимной болт; 2 — клин; 3 — шпилька; 4 — пружина; 5 — крышка стакана с гайкой; 6 — упорная втулка; 7 — нажимная втулка

(рис. 45). У новых электропечей пружинно-болтовой прижим контактных щек заменен более совершенным сильфонным прижимом. Сильфоны, установленные в электрододержателе против каждой щеки, представляют собой коробки, сваренные из стальных колец в виде гармоник. При подаче в сильфоны масла под давлением коробки сильфонов удлиняются и прижимают к кожуху электрода контактные щеки (рис. 46).

При помощи тяг электродозажим связан со стальным цилиндром-мантилем; последний имеет диаметр на 100—150 мм больший, чем диаметр электрода и свободно охватывает его. Мантиль с помощью системы блоков подвешивают на тросах электролебедки. В процессе плавки электрод сторае и автоматически заглубляется в ванну печи. При этом электродозажим и мантиль приближаются к своду печи, что требует перемещения электрода относительно электродозажима и мантиля. Это перемещение (или перепуск электрода) осуществляется с помощью ленточного тормоза Висдома, который состоит из колодок с гибкой стальной лентой. Лента тормоза, приваренная к кожуху электрода, удерживает последний при ослаблении болтов электродозажима. Подвеска самообжигающегося электрода с ленточным тормозом Висдома изображена на рис. 47.

В последние годы в Советском Союзе и за рубежом стали применять механизированные системы перепуска электродов, исключющие ленточное устройство и позволяющие полностью автоматизировать эту операцию. В частности, используется пружинно-гидравлический механизм с дистанционным управлением. В этой конструкции электрод зажат двумя кольцами: нижнее кольцо жестко крепится к мантилю электрода, верхнее — свободно надето на кожух электрода. Между верхним и нижним кольцами установлены амортизационные пружины. В каждое из колец вмонтировано шесть цилиндрических коробок с пружинно-гидравлическим устройством, прижимающим щеки

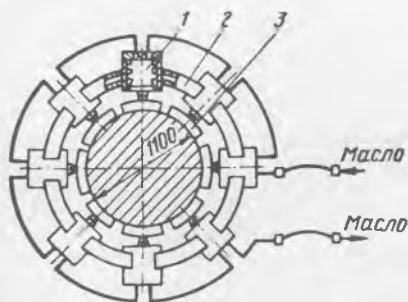


Рис. 46. Гидравлический прижим контактных щек:

1 — сильфон; 2 — бутель; 3 — контактная щека

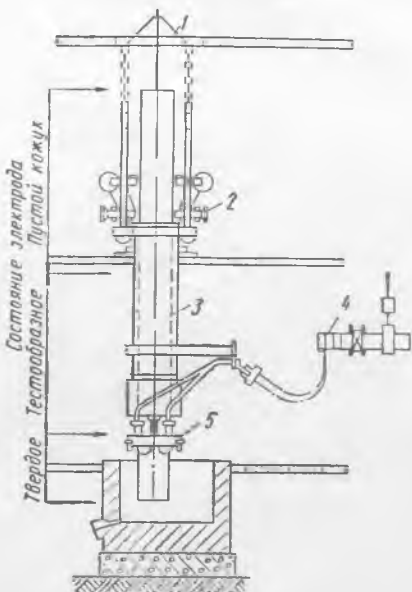


Рис. 47. Подвеска самообжигавшегося электрода:

1 — подъемные лебедки; 2 — тормоз Висдома; 3 — мантиль; 4 — шины от трансформатора; 5 — вентрилодозажим

к кожуху электрода пружинами. Давление пружин снимается гидравлическим устройством, состоящим из цилиндра, в котором перемещается плунжер под действием масла, подаваемого под давлением 60 ат. В нижнем кольце установлены вертикальные цилиндры для подъема электрода вверх относительно мантили (обратный перепуск).

Нормально работающий электрод зажат в верхнем и нижнем кольцах и в контактных щекках. При перепуске электродов контактные щеки электрододержателя должны быть отжаты, чтобы электрод под действием собственного веса мог опуститься в ванну печи, при помощи переключателей дистанционного управления открывается подача масла в цилиндры нижнего кольца, плунжеры которых сжимают пружины и снимают давление со щек, освобожденный электрод опускается вниз до посадки верхнего кольца на упоры нижнего, после чего масло из цилиндров нижнего кольца выпускается и щеки снова зажимают электрод. Затем также

с помощью переключателя дистанционного управления освобождают электрод от верхнего кольца, которое с помощью амортизационных пружин возвращается в первоначальное положение и после выпуска масла из его цилиндров вновь зажимает электрод. Эти операции могут повторяться до тех пор, пока электрод не опустится на требуемую глубину в шлаковый расплав печи.

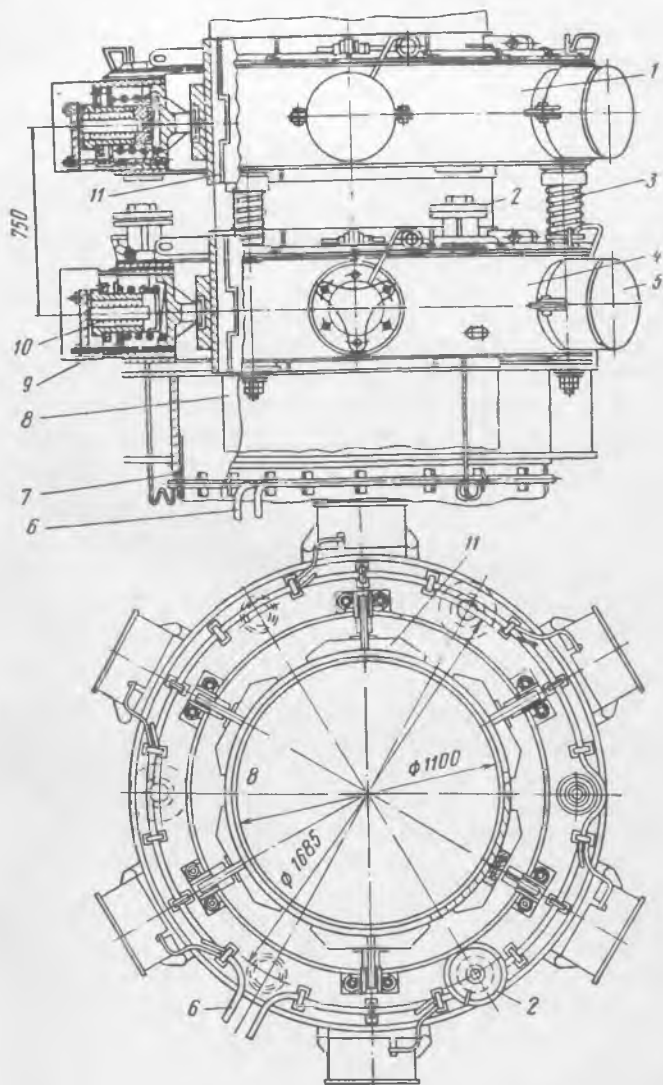


Рис. 48. Пружинно-гидравлический механизм перепуска электродов:

1 — верхнее кольцо; 2 — вертикальный цилиндр для обратного перепуска электрода; 3 — амортизационная пружина; 4 — нижнее кольцо; 5 — коробка с пружинно-гидравлическим устройством; 6 — маслопровод; 7 — мантия электрода; 8 — электрод; 9 — пружина; 10 — цилиндр для снятия давления пружин; 11 — пистон

Для обратного перепуска электрода с помощью дистанционного управления его сначала освобождают от зажима в нижнем кольце и затем приводят в действие механизм вертикальных цилиндров. При этом электрод вместе с кольцом и вертикальными цилиндрами поднимается. После подъема электрода его зажимают снова в нижнем кольце, освобождают от зажима в верхнем и, выпуская масло из вертикальных цилиндров, позволяют опуститься верхнему кольцу под действием собственного веса до нормального положения. Устройство пружинно-гидравлического механизма перепуска электродов показано на рис. 48.

Подача электрического тока к электродам от трансформатора осуществляется по пластинам шинного пакета, от которого отходят гирлянды гибких проводников-шлейфов. Последние присоединяются к башмакам, закрепленным на траверсе мантии электрода, откуда ток подается по медным водоохлаждаемым трубкам, питающим водой и током щеки электродозажима.

Печи круглого сечения для плавки медных концентратов применяются сравнительно редко. Поэтому подробное описание их конструкции здесь не приводится. Характеристика электрических печей, применяемых для сульфидных медных руд и концентратов, и некоторые показатели их работы приведены в табл. 33.

На шведском заводе «Роншер» в электропечи перерабатывают смесь (1 : 1) обожженного и подсушенного концентратов со средним содержанием меди 20—25%.

Штейн с содержанием в нем 35—40% Cu; 27—30% Fe; 24—25% S и 5—5,5% Zn выпускают из печи через три шпуровых отверстия, расположенных в торцовой стенке, обращенной к конвертерам, по футерованным желобам. Шлак, содержащий 0,7—0,8% Cu; 10—12% Zn; 32—36% SiO₂; около 34% FeO; 2—5% (SiO₂ + MgO) и 8% Al₂O₃, выпускают через три летки, армированные медными кессонами, по трем медным водоохлаждаемым желобам, расположенным на противоположном от выпуска штейна торце печи. Шлак выпускают непрерывно и направляют на фьюмингование. Газы, образующиеся при плавке, имеют температуру 300° C и содержат 1,0—1,5% сернистого ангидрида. Их отводят из печи по двум газоходам диаметром 1,2 м, подвергают очистке в электрофильтре и совместно с газами обжиговых печей используют для производства серной кислоты.

На медеплавильном заводе «Бриксlegt» (Австрия) установлена круглая электропечь диаметром 5 м и площадью пода 20 м² с тремя самоспекающимися электродами диаметром 0,78 м. Печь не имеет свода, газы отводятся через специальный зонт. Концентрат, содержащий 28% меди, 33% железа, 35% серы и 0,7% никеля, обжигают почти намертво в семиподовой печи с механическим перегибанием шихты до содержания серы в огарке 1—1,2%. Огарок с подшихтовкой к нему 25% кварца, 12% известняка и 4—5% оборотных материалов подвергают восстановительной плавке в электропечи с получением черновой меди (93—95% Cu)

Характеристика печей и некоторые показатели электроплавки медных руд и концентратов

Характеристика электропечей и показатели их работы	«Рошпер» (Швеция)	«Трикслегг» (Австрия)	«Джинджа» (Уганда)	Им. Г. Дамиянова (Болгария)	Советский Союз
Характер пихты . . .	Огарок и подсу- шенный кон- центрат	Обожженный намертво концентрат	Концентрат и окисленная руда	Медный огарок	Медный огарок
Форма рабочего простран- ства печи	Прямоугольная	Круглая	Прямоугольная	Прямоугольная	Прямоугольная
Внутренние размеры пе- чи, м	23,5 × 6,0	Ø 5	14,35 × 6,58	22,4 × 6,0	—
Площадь пода, м² . . .	141,0	20,0	68,3	132,6	—
Общая глубина ванны, м . . .	1,1	—	1,1—1,2	1,8—2,1	1,6—2,0
Уровень штейна, м . . .	0,25—0,3	—	0,5—0,6	0,7—0,75	0,6—0,8
Число электродов . . .	6	3	3	6	6
Диаметр электродов, м . . .	1,2	0,78	1,054	1,1	1,2
Заглубление электродов, м	0,35	—	—	0,4	—
Номинальная мощность, кВА	12 000	2500	5500	24 000	33 000
Удельная мощность номи- нальная (фактическая), кВА/м²	85 (70)	125	81	181 (124)	262 (147,5)
Удельный проплав, т/(м²·сут)	4,55	3,6—4,2	3,8	6,8	6,7—6,8
Удельный проплав, т/1000 кВА номинальной мощности в сутки . . .	53,5	28,8—33,5	47,3	38,5	—
Удельный расход электро- энергии, кВт·ч/т . . .	394	580	460	380	373—388
Расход электродной мас- сы, кг/т	1,54	—	5,4	2,3	1,84

и небольшого количества штейна. Штейн получают с целью снижения потерь меди со шлаками и предупреждения частичного восстановления железа, загрязняющего выплавляемую медь. Извлечение меди в черновую медь и штейн при плавке составляет 98%, потери меди со шлаками не превышают 1,5—2%.

Завод в Уганде, введенный в эксплуатацию в 1964 г., перерабатывает в электропечи сульфидный медный концентрат, содержащий 26—30% Cu; 30—32% Fe; 34—35% S и 7—7,5% влаги и богатую окисленную медную руду, содержащую до 7,5% Cu. Шихта состоит из 79,5% концентрата, 7,3% руды, а также известняка и оборотных материалов. Шихтовку осуществляют в 10 бункерах емкостью по 200 т каждый. Из шихтовых бункеров материалы подают системой транспортеров в бункера, расположенные на своде печи (по три с каждой стороны). Загрузку шихты в печь осуществляют вручную, открывая шиберы патрубков загрузочных воронок (сечение 250 × 250 мм), установленных над сводом с каждой стороны печи на расстоянии 1,2 м от стен. Под загрузочными воронками против электродов в боковых стенах сделаны окна, через которые шихту подгребают вручную к электродам. Боковая загрузка, подгребание шихты к электродам и заправка торцовых стен обеспечивают достаточную стойкость последних и исключают перегрев свода. Кроме твердой шихты в печь заливают жидкий конвертерный шлак.

Внутренняя сторона стен футерована магнезитовым кирпичом (450 мм) до уровня окон. Снаружи стены имеют шамотную кладку (150 мм). Кладка по периметру окон хромомagneзитовая, выше окон — шамотная. Свод выложен из шамота (400 мм): радиус кривизны равен 5,4 м. Под печи выполнен из магнезита толщиной 600 мм в форме обратной арки. Расстояние от пода до свода составляет 3 м. Ток к каждому электроду подводят четырьмя медными шинами сечением 12 × 350 мм, соединенными гибкими кабелями с водоохлаждаемыми электрододержателями.

Плавку ведут при рабочем напряжении 220 В. Коэффициент использования печи под нагрузкой составляет 97,1%. Штейн, содержащий 30% Cu, 24—25% S и 38—41% Fe, выпускают через два шпуровых отверстия, расположенные в торцовой стене на уровне 50 мм от подины. Температура штейна в среднем составляет 1100° С. Шлак, содержащий 0,6% Cu, 36—38% SiO₂, до 49% FeO, до 4% CaO и до 6,5% Al₂O₃, выпускают при температуре 1160° С через три шпуровых отверстия, расположенных в противоположной торцовой стенке на уровне 950 мм от пода печи. Печные газы по двум газоходам (диаметр каждого газохода равен 300 мм) отводят в пылевую камеру, а затем в дымовую трубу.

На комбинате им. Г. Дамянова (НРБ) в 1967 г. введена в эксплуатацию печь с площадью пода 132,6 м² и мощностью трансформаторов 24 000 кВА. В этой печи перерабатывают медный огарок, содержащий 16—18% Cu, 14—16% S, до 38% Fe и 12—13% SiO₂. Кроме огарка, имеющего температуру 550—600° С, в печь загру-

жают оборотные материалы и заливают конвертерный шлак в количестве до 34% от массы твердой шихты. В результате плавки получают штейн, содержащий 28—30% Cu и 24—25% S (выход этого продукта 47—50% от массы твердой шихты), и отвальный шлак (80% от твердой шихты), содержащий 34—40% SiO_2 , 45—50% FeO , 4—6% ($\text{CaO} + \text{MgO}$) и 0,6—0,65% Cu.

Извлечение меди в штейн при плавке составляет 95,9%, потери меди со шлаками 3,83% и потери меди с пылью 0,27% (1969 г.). При плавке степень десульфуризации достигает 23—24%. Отходящие газы содержат 2% сернистого ангидрида и совместно с газами обжиговых печей используются для производства серной кислоты.

В течение ряда лет на комбинате им. Г. Дамянова проводятся обширные исследования по изысканию рационального режима электроплавки и снижению потерь меди с отвальными шлаками¹.

Опытами высокотемпературного центрифугирования шлаков было установлено, что медь в них в основном теряется в форме механически увлеченных капелек штейна. Образование взвеси сульфидов в шлаке обусловлено исходным состоянием шихты, газовой флотацией корольков штейна в толщу шлака и высоким содержанием в шлаке магнетита.

Электроплавка огарка совместно с жидким конвертерным шлаком характерна значительным содержанием магнетита (12—13%) в получающемся отвальном шлаке. Около 65% магнетита от общего его количества вносится в печь огарком, содержащим до 20% этого компонента, 30% — конвертерным шлаком и 5% — оборотными материалами. В процессе плавки 35—40% поступившего в печь магнетита восстанавливается сульфидами шихты в присутствии кремнезема, а 60—65% — между продуктами плавки — штейном (25%) и шлаком (40%). Являясь поверхностно активным веществом, магнетит уменьшает межфазное натяжение, затрудняя седиментацию капелек штейна, что приводит к повышению механических потерь меди со шлаками. Кроме того, магнетит повышает плотность и вязкость шлака и способствует газовой флотации, что также обуславливает увеличение механических потерь меди.

Вредное влияние магнетита при электроплавке обожженного медного концентрата можно уменьшить введением в шихту восстановителя. Возможны и другие пути, в частности, вывод конвертерных шлаков на отдельную переработку и предварительное восстановление медного огарка. На комбинате им. Г. Дамянова в качестве восстановителя используют 7—10% магнитной фракции клинкера (продукта вальцевания цинковых кеков), содержащего 40—45% металлического железа и 5—10% углерода, а также медь и благородные металлы, которые при плавке переходят в штейн. Это позволяет повысить долю восстановленного в печи магнетита до 54%, вместо 35—40% при плавке без клинкера, и снизить содержание магнетита в отвальном шлаке до 7% (вместо 12—13%).

¹ Schopov Nicola—«Neue Hütte», 1972, Bd. 17, № 5, S. 265—269.

При этом потери меди со шлаками уменьшились на 20—25% (отн.).

Существенное значение для уменьшения потерь меди со шлаками имеют расположение шлаковой летки в печи, скорость выпуска шлака и режим выпуска. До последнего времени на комбинате им. Г. Дамянова шлак выпускали периодически через отверстие, расположенное на расстоянии 1200 мм от пода печи, при глубине штейновой ванны 650 мм. При периодическом выпуске скорость струи шлака превышала 20 см/с, что обуславливало вынос из печи не только мелких, но и крупных частиц штейна, и приводило к повышенным потерям меди. Кроме того, периодический выпуск сопровождался

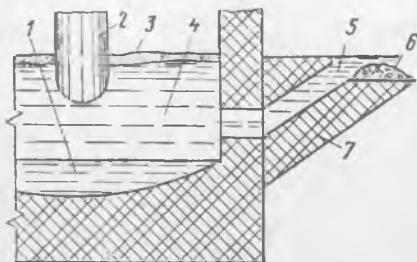


Рис. 49. Устройство для непрерывного выпуска шлака из электропечи:

1 — штейн; 2 — электрод; 3 — огарок; 4 — шлак; 5 — канал; 6 — порог; 7 — сифонное устройство

из печи крупных частиц штейна, в результате чего удалось сократить потери меди со шлаками дополнительно на 10—15%, стабилизировать слой шлака в печи и температуру его при выпуске (1160—1180° С). Устройство для непрерывного выпуска шлака показано на рис. 49*.

В настоящее время данное устройство принято для промышленной эксплуатации.

Промышленные опыты на электропечах показали, что оптимальная глубина слоя шлака должна составлять 2000—2200 мм. При этом ограничивается перегрев штейна и нижних слоев шлака, в результате чего снижается расход электроэнергии и повышается проплав шихты, кроме того улучшается электрический режим плавки, повышается тепловой к. п. д. печи. При глубокой ванне заливка конвертерного шлака существенно не сказывается на изменении состава печного шлака.

Значительным резервом уменьшения расхода электроэнергии при плавке и увеличения использования тока в электропечи, как показали промышленные опыты, является увеличение рабочего напряжения печи. При напряжениях на электродах 360 В, кроме

* Харлампиев Г. А., Шопов Н. П. — «Цветные металлы», 1973, № 5, с. 13.

указанных преимуществ, было достигнуто уменьшение глубины погружения электродов в слой шлака с 650 до 400 мм. Это способствовало ограничению зоны конвекции и расширения спокойной зоны, из которой шлак может выпускаться с меньшим содержанием меди. Установлено, что при содержании в шлаках, образующихся при электроплавке огарка, 35—40% SiO_2 минимальная глубина погружения электродов в ванну без опасности возникновения дугового разряда составляет 300 мм.

В целом комплекс мероприятий по оптимизации процесса электроплавки, проведенный на комбинате им. Г. Дамянова, позволил снизить содержание меди в отвальном шлаке до 0,3—0,35%, а удельный расход электроэнергии довести до 320—340 кВт·ч/т шихты.

В 1970 г. на одном из отечественных медеплавильных заводов пущена в эксплуатацию электропечь с площадью пода 126 м² и мощностью трансформаторов 33 000 кВА (три трансформатора типа ЭОЦНК-21000/35). Печь предназначена для плавки обожженных медных концентратов на штейн. Особенностью конструкции печи является наличие герметизирующих электродных устройств сальникового типа. Каждое из устройств состоит из водоохлаждаемого кольца, лежащего на своде, и водоохлаждаемого цилиндрического кожуха, прикрепленного к нижней поверхности нажимного кольца электрододержателя. Зазор между кольцом и кожухом заполнен сальниковой набивкой. Печь не имеет принудительного охлаждения стен и подины. Загрузку огарка осуществляют через 12 воронок с загрузочными трубами диаметром 245 мм.

Газы отводят по шести газоходам: двум торцовым (диаметром 1000 мм) и четырем боковым (диаметром 800 мм). Очистку газов от грубой пыли ведут в 8 группах циклонов ЦН-15 диаметром 800 мм (по три аппарата в группе). Пыль циклонов и бункеров газового тракта возвращают пневмотранспортом через осадительную камеру в электропечь. Огарок, подаваемый от печи кипящего слоя к загрузочным воронкам электровозами в кубелях емкостью 8 м³, имеет температуру 500—600° С и содержит 18—19,6% Cu, до 2,8% Zn; 15,6—16,4% S; 28—38% Fe и 10—17% SiO_2 . Конвертерный шлак, содержащий 1,7—2,3% Cu и 17—24% SiO_2 , заливают в печь при температуре 1140—1190° С.

Первая кампания печи продолжалась 16 месяцев. В этот период печь работала при мощности 12—15 МВт и рабочем напряжении 255—317 в.

Плавка характеризовалась следующими показателями:

Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/т огарка	337,3
Удельный проплав огарка за 24 ч работы печи под нагрузкой, т/м ²	6,76
Переработка конвертерного шлака, % от массы огарка	38
Выход от массы огарка, %:	
штейна	63
отвального шлака	67
Содержание меди в штейне, %	29,0

Содержание в шлаке, %:	
меди	0,71
закиси железа	46,0
кремнезема	34,0
Извлечение меди в штейн, %	96,06
Потери меди, %:	
с отвальным шлаком	2,49
с пылью и неучтенные	1,45

Вследствие износа футеровки и выхода из строя герметизирующих устройств на электродах (из-за химической коррозии) печь была остановлена и после ремонта работала как обычный негерметизированный агрегат со значительными подсосами воздуха.

Послеремонтный период работы печи характеризуется более высоким расходом электроэнергии (388 кВт·ч/т) и худшим распределением меди между шлаком и штейном (0,033 вместо 0,0243 в первом периоде работы печи). Последнее, вероятно, обусловлено большим количеством перерабатываемого конвертерного шлака (46,7% от массы твердой шихты). В соответствии с проведенным тепловым балансом к. п. д. печи в этот период составил 60,6%. Для снижения расхода электроэнергии и повышения к. п. д. агрегата необходимо восстановление системы герметизации печи и повышение ее стойкости против коррозии.

Десульфуризация при плавке огарка составляет 13,8%, содержание сернистого ангидрида в отходящих газах 1,55% (в негерметичной печи).

На другом медеплавильном заводе осваивается плавка предварительно окатанного высококремнистого медного концентрата в электропечи мощностью 50 000 кВА. Печь прямоугольная, трехфазная с шестью самоспекающимися электродами диаметром 1200 мм, имеет три однофазных трансформатора ЭОЦН 25 000/35. Внутренние размеры печи: 24 × 7 × 4,5 м площадь пода 168 м². На уровне расплава печь футерована магнезитовым и магнезитохромитовым кирпичом повышенной плотности. Свод печи выполнен из шамота. Стены охлаждают закладными холодильниками, под — воздухом, продуваемым по каналам. Ввод электродов в свод уплотнен герметизирующим устройством сальникового типа в титановом исполнении. Применен гидравлический прижим контактных щек к электродам. Система перепуска и перемещения электродов — гидравлическая.

Загрузку шихты осуществляют через 24 точки у электродов и через 6 течек у стен печи. Плавку ведут на штейн с содержанием 55% меди и шлак, содержащий 45% кремнезема и 0,35% меди. Для создания в печи восстановительной атмосферы и улучшения отгонки летучих компонентов в состав шихты вводят до 1% коксика. Газы, содержащие 4% сернистого ангидрида, подвергают последовательной очистке в циклонах и электрофильтрах. Циклонную пыль используют как оборотный материал. Пыль электрофильтров направляют на свинцовые заводы.

§ 3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ И АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОПЛАВКИ

Технологический контроль процесса электроплавки сводится к следующему. Производят взвешивание и опробование загружаемой в печь шихты: определяют химический состав, массу и температуру штейна и шлака; проводят анализ и измеряют температуру отходящих газов; измеряют температуру пода, стенок и свода печи; силу тока, напряжение, мощность и расход электроэнергии; падение напряжения и температуру в различных участках ванны печи. Схема технологического контроля электроплавки представлена на рис. 50. Особое внимание при осуществлении контроля за процессом электроплавки должно быть уделено наблюдению за поддержанием определенной глубины ванны, за величиной заглубления электродов и состоянием футеровки пода, стен печи и температурой продуктов плавки. Тщательный контроль за состоянием пода и выпускных отверстий может предупредить аварийную утечку расплава из печи.

Важное значение для нормальной работы печи, обеспечивающей высокие технико-экономические показатели процесса, имеет стабилизация ее электрического режима. При изменении уровня ванны печи или состава шлака и его температуры изменяется электрическое сопротивление шлака, что при постоянной величине фазового напряжения влечет за собой возрастание или увеличение силы тока между электродами и приводит к изменению потребляемой печью мощности. Привести мощность к заданной величине можно, изменяя величину погружения электродов в расплав.

Для автоматического регулирования мощности печей раньше чаще всего использовали релейно-контактные регуляторы. В последнее время разработаны новые, более совершенные регуляторы мощности, в частности бесконтактный регулятор типа БРМ-1, обслуживающий каждый электрод печи в отдельности¹. Принцип действия этого регулятора основан на измерении и регулировании

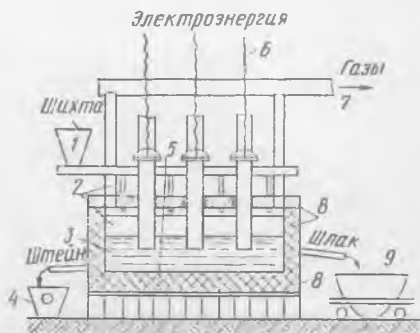


Рис. 50. Схема технологического контроля электроплавки:

- 1 — взвешивание и опробование шихты;
- 2 — замер давления в печи и газоходах;
- 3 — замер падения напряжения и температуры в различных участках ванны;
- 4 — опробование штейна; 5 — замер глубины ванны; 6 — замер электрических параметров плавки; 7 — определение состава и температуры газов; 8 — замер температуры свода, стен и пода; 9 — опробование шлака

¹ В. Б. Рудницкий. Автоматизация процессов рудной плавки в цветной металлургии. М., «Металлургия», 1973. 248 с. с ил.

проводимости — частного от деления фазового тока на напряжение электрода с воздействием на привод перемещения электрода. Функциональная схема регулирования проводимости данного электрода фазы приведена на рис. 51.

Сигналы от измерительных трансформаторов тока и напряжения, установленных в цепи питания электродов печи (объекта регулирования $ОР$), поступают в измерительную часть регулятора. Входные преобразователи тока и напряжения $ТТ$ и $ТН$ подают сигналы в виде напряжения постоянного тока пропорционально току фазы I_ϕ и напряжению на электроде U_ϕ . В делительном устройстве $ДУ$ получается частное от деления фазного тока на напряжение электрода, пропорциональное проводимости на электроде.

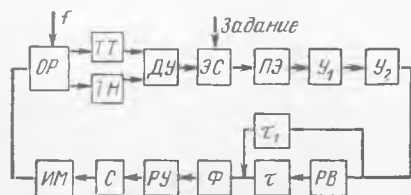


Рис. 51. Функциональная схема регулирования проводимости одного электрода фазы

Эта фактическая проводимость сравнивается с заданной в элементе сравнения $ЭС$ и поступает в преобразовательный элемент $ПЭ$, откуда сигнал рассогласования передается на вход каналов управления перемещением электрода. Каждый из этих каналов включает усилитель сигнала рассогласования $У_1$, эмиттерный повторитель $У_2$, реле времени $РВ$, форми-

рователь релейного сигнала $Ф$, релейный усилитель $РУ$. В приведенной схеме τ представляет звено, учитывающее временное запаздывание цепи: $ОР—ТТ(ТН)—ДУ—ЭС—ПЭ—У_1—У_2—РВ—Ф—РУ—С—ИМ$, а τ_1 — звено, учитывающее временное запаздывание цепи: $ОР—ТТ(ТН)—ДУ—ЭС—ПЭ—У_1—У_2—Ф—РУ—С—ИМ$.

Реле времени служит для фильтрации высокочастотных возмущений электрического режима печи. Выдержку времени устанавливают при настройке регулятора в зависимости от характера технологических возмущений и режима процесса. На выходе регулятора установлены соленоиды, управляющие исполнительным механизмом $ИМ$ перемещения (подъема и опускания) электрода. Особенность работы каждого канала управления состоит в том, что включение соленоида (вверх или вниз) при отключении регулируемой величины происходит с задержкой во времени, а отключение соленоида сигналом противоположного знака — без выдержки времени. Каждая фаза имеет элемент перераспределения мощности, который обеспечивает поддержание заданной мощности фазы одним из электродов, в случае, если другой электрод находится на нижнем концевом выключателе. Регулятор имеет элементы настройки задания, зоны чувствительности времени задержки на включение. Он изготовлен из отдельных функциональных блоков на разьемах, размещенных в одном корпусе. Регулятор выполнен на транзисторах и является полностью бес-

контактным, что значительно повышает его эксплуатационную надежность.

На ряде предприятий внедряется автоматизация загрузки шихты в электропечи. Один из вариантов автоматической загрузки предусматривает подачу импульсов на включение тарельчатых питателей и скребковых транспортеров с помощью датчиков, реагирующих на отсутствие шихты в загрузочных трубах. Наряду с этим принципиально возможны и другие системы регулирования загрузки.

В НИИавтоматике разработаны системы автоматического дозирования компонентов шихты, регулирования разрежения в печи и контроля уровня жидкой ванны. Система автоматического дозирования компонентов шихты обеспечивает регулирование расхода составляющих шихты из отдельных бункеров шихтарника автономными схемами стабилизации. Датчиками служат весоизмерители типа ВЛ-1058 со встроенной индукционной катушкой, сигнал от которой поступает сначала на вторичный прибор типа ДС с реостатным задатчиком, а затем на регулирующее устройство типа РУ-4-16А и исполнительный механизм МЭК-63-40, перемещающий нож тарельчатого питателя.

Регулирование разрежения осуществляется раздельно на каждом вертикальном газоходе. Датчиком служит бесшкальный дифманометр типа ДК-1 с вторичным прибором типа ДС с реостатным задатчиком. Регулирующий сигнал подается регулирующим устройством типа РУ-4-12А на исполнительный механизм типа МЭК-10, который управляет дроссельной заслонкой, установленной на вертикальном газоходе.

Электромеханический уровнемер расплава, разработанный НИИавтоматикой, предназначен для периодического замера уровня шлака и штейна в электропечи. Принцип его действия основан на контактном методе измерения с помощью измерительного электрода, питающегося от отдельного трансформатора мощностью 20 кВА. Один конец вторичной обмотки трансформатора присоединен к измерительному электроду, другой — заземлен.

Опущенный в ванну печи отключенный от трансформатора электрод фиксирует потенциал поверхности расплава в момент контакта со шлаком. При дальнейшем опускании электрода, уже с подключением к нему трансформатора, фиксируется резкое увеличение силы тока на границе шлак — штейн.

Управление и контроль процесса электроплавки, включая выпуск продуктов плавки, могут быть полностью автоматизированы. Схемы автоматизации должны быть построены в зависимости от теплового, электрического и газового режимов процесса.

§ 4. ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОПЛАВКИ

Обладая рядом преимуществ по сравнению с отражательной плавкой, электроплавка в будущем должна получить более широкое применение в металлургии меди при переработке медных кон-

центратов. В связи с резким ограничением загрязнения атмосферного воздуха сернистым ангидридом некоторые фирмы США приступили к реконструкции медеплавильных заводов, применяющих отражательную плавку, с заменой этого процесса электроплавкой. Так, фирма «Инсперейшн Консолидейтед Коппер» перестраивает завод в штате Аризона на схему сушка концентратов — электроплавка — конвертирование. Проектом реконструкции предусмотрена установка барабанной печи диаметром 4,88 м и длиной 24,4 м для сушки концентратов, электропечи мощностью 51 000 кВА и внутренними размерами $10,67 \times 35,7$ м и производительностью 1360 т/с твердой шихты и пяти конвертеров диаметром 4,27 м, длиной 9,75 м с боковым отводом газов. Все газы, отходящие от конвертеров и электропечи, намечено подвергать очистке в циклонах, электрофильтрах и направлять на производство серной кислоты на установке фирмы «Лурги» с двойным катализом производительностью 1207 т/с.

В 1972 г. на заводе «Копперхилл» штат Теннесси, США, после реконструкции введено в эксплуатацию новое оборудование, включающее обжиговые печи, электропечи и конвертеры. Завод выпускает черновую медь, серную кислоту и химические продукты, полностью используя серу, содержащуюся в медных концентратах, состоящих из смеси халькопирита с пирротинном. В 1971 г. на заводе «Муфулира» (Замбия) пущены две электропечи мощностью 36 000 кВА каждая для переработки медных концентратов с содержанием: 31—51 % Cu; 17,8—27,7 % S и 6,5—21,3 % Fe.

В Советском Союзе электроплавка может быть использована для переработки ряда предварительно окатанных или предварительно обожженных медных концентратов. Большую роль сыграет электропечь как агрегат для переработки шлаков медеплавильных заводов и других предприятий цветной металлургии.

Развитие и усовершенствование процесса электроплавки должно идти по пути применения печей большой мощности (50 000 кВА и более) при рабочем напряжении до 500 В. Необходимо коренным образом изменить и улучшить подготовку шихты к плавке на действующих электропечах. Должны быть решены вопросы герметизации печей, охлаждения стен и пода, непрерывного выпуска шлака, полной автоматизации и механизации трудоемких процессов при обслуживании агрегата. Усовершенствование процесса должно также идти по пути улучшения технико-экономических показателей — снижения расхода электроэнергии, повышения термического и электрического к. п. д. электропечей, снижения расхода электродов и т. д.

Залогом успешного развития и широкого применения электроплавки в цветной металлургии Советского Союза являются неуклонный рост выработки дешевой электроэнергии за счет ввода в строй новых мощных электростанций (гидроэлектростанций и тепловых электростанций). Кроме заводов Заполярья, где электроплавку применяют очень широко, и двух медеплавильных комби-

натов, осваивающих этот процесс, перспективно применение электроплавки для переработки медных концентратов Центрального Казахстана, Рудного Алтая и возможно Урала.

Глава V

ШАХТНАЯ ПЛАВКА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

§ 1. ЗНАЧЕНИЕ ШАХТНОЙ ПЛАВКИ И ЕЕ РАЗНОВИДНОСТИ В СОВРЕМЕННОЙ МЕДНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В связи с обогащением медных руд методом флотации на современных медеплавильных заводах широкое применение получила плавка концентратов в обожженном или подсушенном виде в отражательных и электрических печах. Наряду с отражательными печами и электропечами в металлургии меди нередко применяют на современных медеплавильных заводах и шахтные печи. Так, плавка медистых пиритов на ряде медеплавильных заводов осуществляется в шахтных печах по методу усовершенствованной пиритной плавки. На некоторых медеплавильных заводах применяют шахтную плавку предварительно агломерированных или гранулированных медных концентратов, а на одном из японских заводов шахтной плавке подвергают влажные концентраты в смеси с флюсами и кусковой рудой (процесс «Момода»). Почти всю вторичную медь также выплавляют в шахтных печах.

Применение шахтной плавки в металлургии меди объясняется некоторыми преимуществами шахтных печей по сравнению с отражательными печами и электропечами. К числу основных преимуществ шахтных печей следует отнести их высокую удельную производительность, высокий коэффициент использования тепла, высокую десульфуризацию и незначительный расход огнеупорных материалов в связи с применением кессонированных стенок.

К основным недостаткам шахтной плавки необходимо отнести расход дорогого и дефицитного топлива-кокса и необходимость подавать на плавку в основном крупнокусковой материал, из-за чего концентраты приходится в большинстве случаев предварительно окусковывать.

В зависимости от состава газов в печи различают два основных вида шахтной плавки — восстановительную и окислительную. Восстановительную плавку применяют для переработки окисленных медных руд и вторичного медьсодержащего сырья, окислительную — для переработки сульфидных руд. Восстановительная плавка медьсодержащих материалов характеризуется повышенным расходом кокса, который играет при плавке одновременно роль теплового реагента и восстановителя, причем восстанавливающее действие оказывает в основном продукт газификации кокса — окись углерода.

Восстановительную плавку окисленных руд ведут на черновую медь и шлак (чистая восстановительная плавка) или на штейн и шлак (восстановительно-сульфидирующая плавка). Выбор того или иного типа плавки зависит от характера этих руд, в первую очередь от содержания в них меди и серы, и от ряда местных условий: наличия в районе завода гипса или сульфидных руд, стоимости топлива и т. д. Как правило, руды с небольшим содержанием меди целесообразно перерабатывать на штейн, богатые руды — на черновую медь. Это обеспечивает достаточно высокое извлечение меди в основной продукт плавки. Вторичное сырье обычно подвергают плавке с получением черновой меди, при этом значительная часть летучих составляющих шихты отгоняется с газами и извлекается в системе тонкой очистки газов.

Известны три разновидности окислительной плавки сульфидных медных руд: пиритная, усовершенствованная пиритная и полупиритная. Если руда представляет собой чистый медистый пирит, ассоциированный с тем или иным количеством халькопирита и, следовательно, имеет высокую теплотворную способность, переработка ее в шахтной печи возможна при очень небольшом расходе кокса. В этом случае процесс плавки осуществляется благодаря теплу, выделяемому при протекании реакций окисления расплавленного сернистого железа у фурм и ошлакования образующейся при этом закиси железа. Небольшие количества кокса, добавляемые к шихте при такой плавке, не достигают области фурм и сгорают в нижней части подготовительной зоны печи при взаимодействии с сернистым ангидридом, образующимся в области фурм при окислении сернистого железа. Плавка такого типа носит название чистой пиритной плавки.

При наличии в руде большого количества породы и при пониженном содержании в ней пирита теплотворность руды становится недостаточной для того, чтобы обеспечить самопроизвольное протекание процесса плавки без добавки постороннего топлива. Недостаток сульфидов в этом случае приходится компенсировать увеличением, по сравнению с чистой пиритной плавкой, количества кокса, добавляемого к шихте. Процесс приобретает характер полупиритной плавки.

Усовершенствованная пиритная плавка характерна тем, что в подготовительной зоне печи за счет некоторого избытка кокса создают восстановительную атмосферу для восстановления сернистого ангидрида до элементарной серы; по выходе из печи газы поступают на очистку и последующее выделение элементарной серы. В фокусе печи при этом процессе протекают те же реакции, что и при чистой пиритной плавке.

Несмотря на то, что каждая из разновидностей окислительной плавки имеет свои отличительные особенности, для всех них характерно окисление сульфидов (в первую очередь сернистого железа) с переводом железа из состояния нешлакуемого сульфида в состояние шлакуемой закиси.

В настоящее время восстановительная плавка окисленных или обожженных сульфидных руд в шахтных печах почти не применяется. Она сохранила свое значение в основном при переработке вторичного медьсодержащего сырья. В связи с истощением запасов чисто пиритных руд с равномерно распределенным в их массе кварцем чисто пиритная плавка также утратила свое промышленное значение. Наиболее распространенными разновидностями окислительной шахтной плавки сульфидных медных руд в настоящее время являются усовершенствованная пиритная и полупиритная плавки.

§ 2. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ШАХТНОЙ ПЛАВКИ СУЛЬФИДНЫХ МЕДНЫХ РУД

Как уже отмечалось, окислительную шахтную плавку применяют для переработки сульфидных материалов. Сульфиды при этом виде плавки подвергаются окислительному действию кислорода дутья в твердом или расплавленном состоянии. В процессе усовершенствованной пиритной плавки окислительная атмосфера существует только в зоне фокуса печи, куда сульфиды поступают в расплавленном состоянии. Следовательно, в этом процессе происходит окисление только жидких сульфидов.

При полупиритной плавке окислительная атмосфера наблюдается в фокусе и в верхних подготовительных зонах печи, в связи с чем имеет место окисление твердых и жидких сульфидов. Окисление твердых сульфидов представляет собой более сложный процесс, чем окисление расплавленных сульфидов. Реакции окисления твердых сульфидов являются реакциями окислительного обжига, рассмотренными в главе II. Окислительному действию обычно подвергается комплекс сульфидов и породообразующих компонентов. Внутри шихты возникают различные взаимодействия между сульфидами, сульфатами и окислами различных металлов, а также между образующимися окислами и некоторыми окислами породообразующих минералов.

Практически при окислении кусковой руды решающее влияние на результаты процесса оказывают реальные физические условия, в которых этот процесс протекает. В связи с кусковым характером руды непосредственный контакт между кислородом газов и отдельными сульфидами оказывается очень несовершенным, поэтому окисление сульфидов в значительной степени идет за счет диффузии кислорода внутрь отдельных кусков. Таким образом, скорость окисления определяется не только химическими, но и физическими свойствами отдельных сульфидов и продуктов их окисления. Из физических свойств, оказывающих влияние на скорость окисления, необходимо отметить плотность и газопроницаемость сульфидов и продуктов их окисления.

Начало окисления сульфида определить трудно. Интенсивное окисление, при котором происходит загорание или воспламенение

руды или сульфида, имеет место при нагреве материала до определенной температуры. Температура воспламенения сульфида зависит от его природы и крупности. Из сульфидов, обычно присутствующих в медных рудах, наиболее легко (при более низких температурах порядка 320—380° С) воспламеняется пирит, затем пирротин, халькозин, свинцовый блеск, цинковая обманка и т. д. При полупиритной плавке в окислительной атмосфере подготовительной зоны печи идет преимущественное окисление сульфидов железа.

О порядке окисления расплавленных сульфидов, поступающих в фокус печи, можно судить, сравнивая величину убыли энергии Гиббса однотипных реакций. По данным Р. Раддла, для реакций окисления расплавленных сульфидов железа и меди при температуре 1400° С убыль энергии Гиббса характеризуется следующими величинами:



$$\Delta G^\circ = -205\,310 \text{ Дж/моль},$$

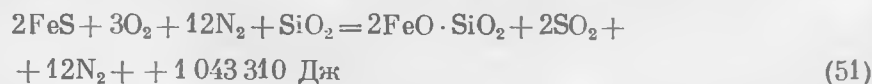


$$\Delta G^\circ = -324\,726 \text{ Дж/моль}.$$

Приведенные данные указывают на значительно большую вероятность реализации процесса окисления расплавленного сернистого железа. Кроме того, концентрация сернистого железа в шихте плавки значительно выше концентрации сульфида меди и это тоже является причиной преимущественного окисления FeS. Если же Cu_2O образуется, то вследствие взаимодействия с неокислившимся FeS она переходит снова в Cu_2S по реакции

$$\text{Cu}_2\text{O} + \text{FeS} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S} + \text{FeO}. \quad (50)$$

Образующаяся закись железа взаимодействует с кремнеземом, присутствующим в шихте и в отложениях над фурмами печи. Суммарная реакция окисления FeS и ошлакования FeO



сопровождается выделением большого количества тепла, обеспечивающего самопроизвольное протекание процесса без затраты топлива. Убыль энергии Гиббса этой суммарной реакции выражается довольно значительной отрицательной величиной, составляющей при 1400° С — 373 560 Дж/моль FeS.

При отсутствии или недостатке кремнезема закись железа окисляется до магнетита. В сильноокислительной атмосфере до состояния магнетита может окисляться также и силикат закиси железа. При повышенных температурах и избытке кремнезема

в печи магнетит разлагается и дает силикат закиси железа. Таким образом, в шлаковом расплаве в окислительной атмосфере печи существует равновесие

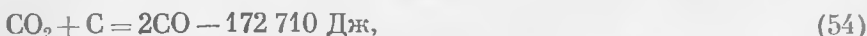


При повышении температуры концентрация магнетита и свободного кремнезема в расплаве убывает, а концентрация силиката закиси железа возрастает. При постоянной температуре повышение концентрации кремнезема в шлаке приводит к уменьшению в нем концентрации магнетита и наоборот.

Для усовершенствованной пиритной плавки характерна реакция взаимодействия углерода кокса с сернистым ангидридом



которая сопровождается довольно значительным выделением тепла и образованием элементарной серы. Эта реакция протекает в нижней части подготовительной зоны печи, имеющей восстановительный характер, и сопровождается рядом побочных реакций:

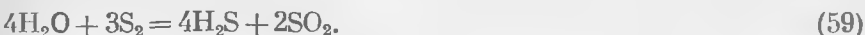
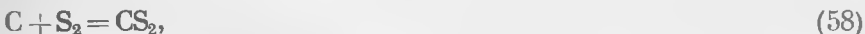
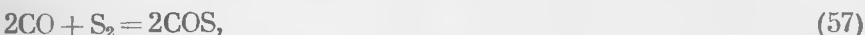


Константа равновесия второй реакции

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}^4 \cdot P_{\text{S}_2}}{P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{CO}}} \quad (56)$$

с повышением температуры уменьшается, но даже и при температуре 1200°C равновесие этой реакции сдвинуто в значительной степени слева направо, и в равновесной газовой фазе при этой температуре содержится 3,58% SO_2 ; 7,15% CO ; 71,4% CO_2 и 17,8% S_2 .

Кроме полезных реакций восстановления сернистого ангидрида до элементарной серы, в восстановительной зоне протекают некоторые реакции, связывающие серу в нежелательные соединения:



Кроме того, H_2S может образоваться за счет взаимодействия сульфидов с парами воды, содержащимися во вдуваемом в печь воздухе.

Указанные побочные реакции препятствуют полному восстановлению серы до элементарного состояния и обуславливаются наличием в отходящих газах вместе с парами элементарной серы

нежелательных ее соединений: сероокиси углерода, сероуглерода и сероводорода. Во избежание окисления элементарной серы верхняя часть шахтной печи и газоотвод должны быть герметично закрыты и недоступны для подсоса воздуха. Газы выходят из печи с температурой 400—450° С и после грубой и тонкой очистки подвергаются катализу в контактной камере для разрушения побочных соединений серы и ее более полного восстановления. В присутствии катализатора в контактной камере при температуре около 400° С идут следующие реакции:



Эти реакции обратимы. Равновесие их в условиях температур восстановительной зоны печи сдвинуто влево, т. е. в сторону связывания серы. При понижении температуры равновесие смещается в сторону выделения элементарной серы, однако процессы идут очень медленно и приобретают заметную скорость только в присутствии катализатора. Для более полного смещения равновесия реакций вправо нужно из газовой фазы удалить пары серы. Поэтому обычно катализ ведут в две ступени: после первой контактной камеры газы поступают на конденсацию элементарной серы, затем опять подогреваются и проходят вторую контактную камеру для более полного разложения соединений серы и ее более полного восстановления.

При полупиритной плавке кокс в основном сгорает над фурмами за счет кислорода дутья, что объясняется большим его расходом, ускоренным сходом калаш (т. е. увеличенной скоростью плавки) и пониженным уровнем загрузки печи. Преимущественное использование кислорода дутья для горения углерода кокса, а не для окисления сернистого железа объясняется также физическими условиями плавки. Кокс над фурмами присутствует в виде отдельных раскаленных кусков, которые остаются здесь в твердом состоянии до полного сгорания. Расплавленное сернистое железо быстро проходит через слой раскаленного кокса и кварца в область внутреннего горна печи. Время пребывания сернистого железа в окислительной зоне над фурмами несравнимо меньше, чем время пребывания кокса. Степень окисления сернистого железа тем меньше, чем больше расход кокса и чем меньше расход известняка.

§ 3. ШАХТНАЯ ПЛАВКА ВТОРИЧНОГО МЕДЬСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Вторичная медь имеет значительный удельный вес в общем производстве меди за рубежом и в Советском Союзе. В основе технологии получения вторичной меди лежит восстановительная плавка медьсодержащего лома и различных отходов цветных ме-

таллов в шахтной печи. Своеобразие вторичного сырья и некоторые специфические особенности процесса его переработки требуют отдельного рассмотрения шахтной плавки этого сырья.

Для вторичного сырья характерна разнообразная крупность кусков и непостоянный химический состав. В переработку поступают следующие виды вторичных материалов: 1) лом старых изделий; 2) военный лом; 3) обрезки, высечки, стружка, опилки с заводов, обрабатывающих цветные металлы и цветные сплавы; 4) концы проводов и путанка кабельного производства; 5) литники, прибыли, шлаки, изгарь, сера и формовочная земля цехов цветного литья и т. д. Вторичное сырье в большинстве случаев имеет полиметаллический характер, поскольку оно содержит наряду с медью цинк, свинец, олово и другие цветные металлы. Поэтому требуется комплексная переработка вторичного сырья с извлечением из него ряда ценных составляющих.

На заводе вторичное сырье обычно подвергают сортировке. Медную и латунную стружку, а также лом изделий из биметалла, как правило, направляют на переплавку в конвертеры. Мелкие сыпучие материалы, например сора и мелкие фракции шлаков, часто подвергают спеканию на агломерационных машинах после добавки соответствующих флюсов.

В состав шихты шахтной плавки входят отходы загрязненной (нешихтовой) латуни: агломерат, в котором цветные металлы присутствуют в металлической и окисленной формах; биметаллические отходы со значительным содержанием железа; оборотные шлаки, в которых медь и другие цветные металлы находятся в металлическом виде и в ошлакованной форме. Целью шахтной плавки является восстановление меди и олова из их окисленных соединений, восстановление и отгонка летучих соединений свинца и цинка, ошлакование железа и других компонентов с целью отделения их от меди.

Расход кокса при плавке составляет 10—12% от массы шихты. Кокс в основном выполняет роль топлива для расплавления шихты и перегрева продуктов плавки, а также для испарения цинка, свинца и их соединений и испарения соединений других летучих металлов. Создание сильновосстановительной атмосферы в печи не требуется, так как значительная часть составляющих шихты содержит медь и другие металлы в свободном виде или в виде сплавов. Поэтому воздушный режим шахтной печи устанавливают с учетом достаточно полного сжигания топлива.

Шахтную печь для плавки вторичных медьсодержащих материалов по высоте можно условно разделить на пять зон. Верхняя зона включает верхние слои шихты и характеризуется температурой газов в пределах 400—600° С. В этой зоне происходит подготовка шихты к последующим физико-химическим изменениям, а именно: подогрев и дегидратация. За счет кислорода воздуха, подсасываемого через загрузочные окна, над поверхностью шихты происходит догорание паров цинка и окиси углерода.

Вторая зона сверху имеет температуру газов и шихты в пределах 600—1000° С. В этой зоне происходит разложение карбонатов и начинаются процессы восстановления силикатов меди и свинца. В нижней части зоны также начинаются восстановление олова, плавление латуни и частичная отгонка цинка. В третьей зоне, имеющей температуру 1000—1300° С, заканчиваются процессы восстановления соединений цветных металлов, в частности цинка и олова, происходит плавление шихты с образованием черной меди и шлаков и отгонка летучих компонентов.

В четвертой зоне (зоне фокуса) развивается температура порядка 1300—1400° С. Область над фурмами заполнена раскаленным коксом, через который фильтруются и в котором перегреваются жидкие продукты плавки. Здесь же идет интенсивная отгонка цинка. В пятой зоне, которая располагается в области внутреннего горна печи, происходит отстаивание расплава и разделение продуктов плавки по удельному весу.

Характерным для шахтной плавки вторичных материалов является ведение процесса с получением высокоцинковых шлаков. Содержание окиси цинка в шлаках этого процесса изменяется от 8 до 18%, чаще всего оно составляет 9,5—12%. Содержание глинозема в шлаках равно 5—13%, а суммарное содержание окиси цинка и глинозема достигает 20—30%, что существенно отличает эти шлаки от шлаков других процессов, применяемых в цветной металлургии. Цинк в шлаках в основном обнаруживается в форме шпинели и силиката. Шлаки носят основной характер, так как повышенное содержание окиси цинка вызывает необходимость в повышении содержания в шлаках закиси железа, а при недостатке железа — окиси кальция.

Практика показала, что оптимальным является следующий состав шлака: 24—26% SiO_2 , 40—48% FeO и 8—12% CaO . При работе на шлаке указанного состава уменьшаются потери меди в шлаке и достигается хорошая отгонка цинка; содержание меди в шлаке в этом случае не превышает 0,9%.

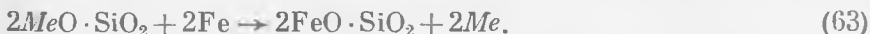
Другой характерной особенностью шахтной плавки вторичных материалов является работа с горячим колошником, что связано главным образом с экзотермическим эффектом окисления паров цинка и свинца над поверхностью шихты, а также с избытком вдуваемого в печь воздуха. Большое количество вдуваемого в печь воздуха приводит к увеличению (по высоте печи) зоны высоких температур и повышению температуры колошниковых газов.

В результате плавки основная часть меди шихты переходит в черную медь, небольшая часть ее (1,5—3,0% от общего содержания) — в шлак и совсем незначительная часть (0,2—0,4% общего содержания) — в газы в виде тонкой пыли. В шлаках медь теряется в виде механически запутавшихся корольков черной меди и в ошлакованном виде. В случае переработки мелкой неагломерированной шихты потери меди с уносимой газами пылью значительно увеличиваются. За печью обычно устанавливают

циклоны для очистки газов от грубой пыли, которую в качестве оборотного продукта перерабатывают в конвертере или возвращают в шахтную плавку. Тонкую пыль, представляющую собой возгоны цинка и других летучих компонентов, улавливают в рукавных фильтрах.

Около 60—65% Pb при плавке переходит в черную медь, остальное его количество примерно поровну распределяется между шлаком и газами. Около 70—80% Sn переходит в черную медь, 5—10% — в шлак и 10—15% — в газы. Цинк на 45—60% отгоняется с газами, на 10—15% переходит в черную медь и на 25—40% — в шлак. Вследствие высокой концентрации олова в черной меди, последнюю подвергают конвертированию с получением черновой меди и оловянистых конвертерных шлаков, подвергаемых плавке в шахтной печи на черную бронзу.

В качестве флюсов при шахтной плавке вторичных материалов используют биметалл, иногда кварц и известняк. Железо биметалла восстанавливает силикаты цветных металлов и обеспечивает получение шлака с заданным содержанием закиси железа:



Металлическое железо в присутствии восстановителя также разлагает ферриты, например:



При нормальном ходе плавки основное количество железа переходит в шлак и лишь небольшое его количество (1—3%) — в черную медь. Избыток кокса при плавке может привести к образованию в печи железистых настелей.

Разрушение силикатов и ферритов цветных металлов при плавке происходит также за счет свободной окиси кальция, которая, будучи сильным основным окислом, вытесняет из соединений окислы цветных металлов и способствует восстановлению последних. Применение флюсов при плавке особенно необходимо в случае переработки богатых оборотных материалов, например конвертерных и анодных шлаков, в которых медь частично присутствует в ошлакованной форме.

§ 4. КОНСТРУКЦИЯ ШАХТНЫХ ПЕЧЕЙ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА ПЛАВКИ

Практика работы шахтных печей, перерабатывающих рудное сырье, достаточно подробно описана в учебных пособиях по общему курсу металлургии меди. Ниже излагаются только сравнительно мало освещенные вопросы работы шахтных печей на вторичных материалах, а также новые данные из практики полуширитной и усовершенствованной пиритной плавки.

Шахтная плавка вторичного медьсодержащего материала характеризуется очень высокой удельной производительностью,

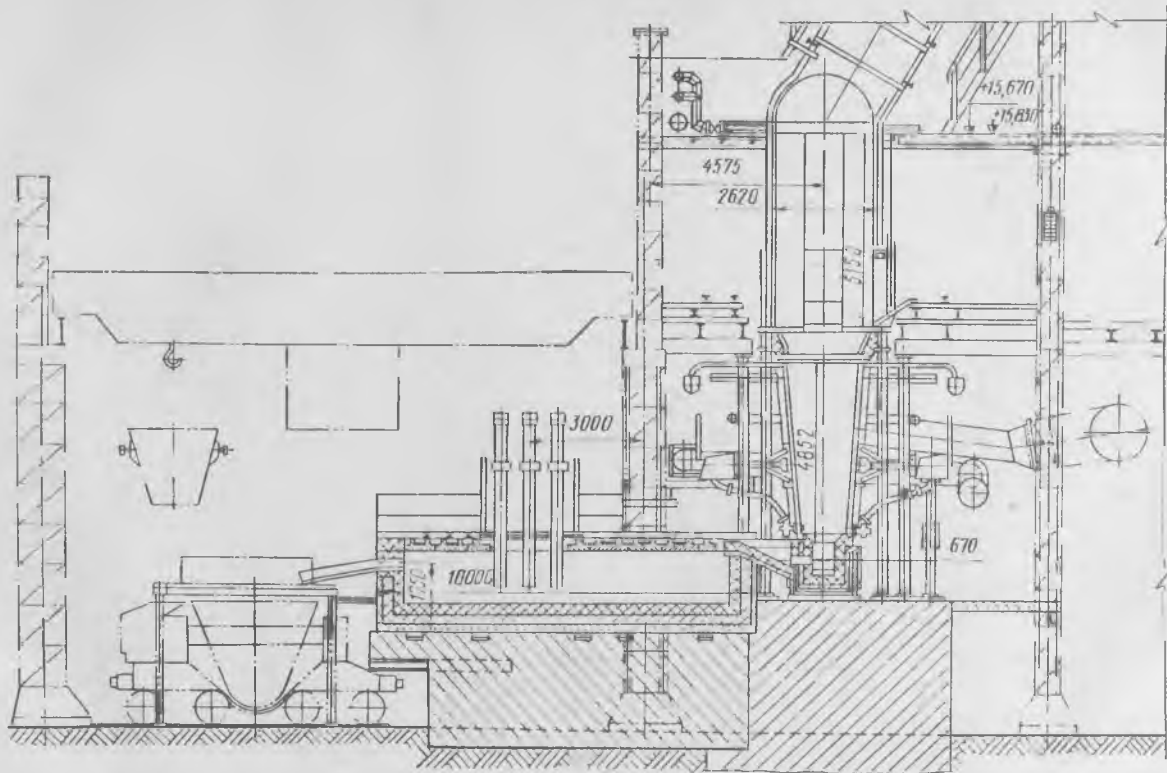


Рис. 52. Шахтная печь с передним электрообогреваемым горно-отстойником для плавки вторичного медьсодержащего сырья

достигающей 80—100 т/(м²·сут). Печи обычно сооружают небольших размеров с площадью сечения в области фурм 5—10 м². Так, на одном из отечественных медеплавильных заводов площадь сечения в области фурм составляет 5,4 м². На печи установлены 24 фурмы (по три на каждом кессоне) диаметром 125 мм каждая. Из 12 кессонов печи 8 боковых с фурмами и 4 торцовых без фурм. Чугунные плиты горна печи футерованы внутри хромомagneзитовым кирпичом, снаружи — шамотным. Верхняя часть шахты имеет такую же футеровку, как и горн, нижняя высокотемпературная часть и опорные балки кессонированы. Колошник выполнен из шамота, имеет два загрузочных окна с кессонированными заслонками, поднимаемыми электролебедками. Кампания печи составляет 6—10 месяцев.

На другом из отечественных заводов установлены печи с сечением в области фурм 8,35 м² (рис. 52). Печи полностью кессонированы, имеют по 26 фурм диаметром 130 мм каждая. Шихту загружают в печь вагонетками через окна, расположенные вдоль боковых стен на колошниковой площадке. Загрузочные окна закрыты водоохлаждаемыми заслонками, поднимаемыми и опускаемыми с помощью пневмоцилиндра. Расплав из внутреннего горна печи выпускают в передний электрообогреваемый горн-отстойник, снабженный графитированными электродами диаметром 300 мм, погруженными в шлак, и трансформатором мощностью 900 кВА. Использование внешнего горна-отстойника исключает простой печи при выпуске черной меди из внутреннего горна, позволяет снизить содержание меди в шлаке и создает резерв металла, необходимый для нормальной работы конвертерного отделения. Колошник и газоход печи кессонированы. Кампания печи достигает двух лет.

Профиль поперечного сечения печей этого завода неоднократно подвергался изменению. Вначале печи имели расширяющееся кверху рабочее пространство, затем кессоны были установлены вертикально, что несколько уменьшило образование настывлей, которые возникают при плавке мелкой шихты. В настоящее время проводится дальнейшая реконструкция печей, предусматривающая небольшое расширение печи книзу в верхней части и создание заплечиков в нижней. Таким образом, профиль реконструированных печей будет несколько напоминать профиль доменных печей черной металлургии. Это должно свести настывлеобразование к минимуму.

Вторичные материалы отличаются непостоянным составом, о чем свидетельствуют данные, приведенные в табл. 34.

При плавке вторичных материалов в шахтную печь обычно сначала загружают кокс, затем латунный лом и стружку и в последнюю очередь флюсы и прочие компоненты шихты. Шихта по возможности должна иметь одинаковую крупность. Плавку в большинстве случаев ведут на низкой сыпи, следя за тем, чтобы высота столба шихты не превышала 4—4,5 м от плоскости фурм.

Химический состав вторичных материалов шахтной плавки, %

Материалы	Cu	Zn	Pb	Sn
Агломерат	27—30	13—16	1,0—2,6	0,5—1,1
Латунная стружка . .	50—70	20—25	0,2—3,0	До 0,3
Латунный лом (нешихтовый)	60—72	18—28	1,0—2,5	0,2—1,3
Литейные шлаки, сплески	40—75	1—25	0,1—4,0	0,1—3,0
Отходы биметалла . . .	2—8	До 3,0	Следы	—
Оборотные шлаки шахтных печей	2—8	9—11	0,7—1,5	0,4—0,9
Конвертерные шлаки . .	10—25	7,5—21	4—10	5—10
Рафинировочные шлаки	36—65	1,3—4,5	3—9	3,2—7,2

Продолжение табл. 34

Материалы	Ni	SiO ₂	FeO	CaO	Al ₂ O ₃
Агломерат	—	10—20	6—26	0,5—0,8	4—12
Латунная стружка . .	—	1,5—3,0	—	—	—
Латунный лом (нешихтовый)	—	1,0—2,5	—	—	—
Литейные шлаки, сплески	—	10—35	3—13	1,0—7,0	1,0—6,0
Отходы биметалла . . .	—	—	—	—	—
Оборотные шлаки шахтных печей	—	20—24	42—47	1,2—5,0	7—12
Конвертерные шлаки	0,5—2,7	7—21	14—29	0,4—1,8	1,8—9
Рафинировочные шлаки	0,7—0,6	—	—	—	—

Воздух подают в печь под давлением от 4 до 10 кН/м². Расход воздуха составляет около 60 м³ в 1 мин на 1 м² сечения печи в области фурм. При таком воздушном режиме обеспечивается форсированный устойчивый ход плавки.

Шахтная плавка вторичного медьсодержащего сырья характеризуется следующим выходом продуктов плавки, % от массы шихты: черная медь 30—33, шлак отвалный 55—56, грубая пыль 3—4 и тонкая пыль 5—10. Состав продуктов плавки приведен в табл. 35.

Конвертерные и рафинировочные шлаки производства вторичной меди, в которых концентрируется значительная часть олова, подвергают отдельной переработке в шахтных печах на черную бронзу. Выплавка черной бронзы осуществляется методом восстановительной плавки в печах, имеющих небольшое сечение в области фурм. Вследствие легкоплавкости конвертерных и рафинировочных шлаков их переработку ведут без флюсов или с небольшой добавкой известняка. На результаты плавки сущест-

Химический состав продуктов плавки вторичных материалов, %

Продукты плавки	Cu	Zn	Sn	Pb
Черная медь	80—87	2—6	0,7—1,8	1—2
Шлаки	0,7—0,9	6—10	0,1—0,2	0,2—0,5
Тонкая пыль	0,1—0,6	65—71	0,3—1,5	5—6
Грубая пыль	10—15	29—36	0,2—0,3	3—6

Продолжение табл. 35

Продукты плавки	Ni	SiO ₂	CaO	FeO	Al ₂ O ₃
Черная медь	0,5—3,0	—	—	—	—
Шлаки	0,03—0,3	23—26	8—12	40—48	5—13
Тонкая пыль	—	—	—	—	—
Грубая пыль	—	10—20	2—3	8—10	—

венно влияет режим дутья. При форсированном дутье происходит недостаточно полное восстановление олова и других цветных металлов, что резко снижает их извлечение в черную бронзу. Недостаток дутья приводит к потере объема горна печи и повышает содержание олова в образующихся при плавке шлаках. При переработке одних конвертерных шлаков в печи небольшого сечения оптимальный расход воздуха составляет 52—56 м³ в 1 мин на 1 м² сечения печи в области фурм, а оптимальный расход кокса 16—18% от массы шлаков.

Шлаки, получающиеся при плавке конвертерных и рафинировочных шлаков на черную бронзу, подвергают повторной переплавке на черную же бронзу. Полученные при этом вторичные шлаки направляют в плавку на черную медь. Иногда в эту плавку для упрощения технологии направляют сразу первичные шлаки. Для повышения извлечения олова в черную бронзу в шихту плавки вводят медьсодержащие материалы — шлаки от плавки вторичного сырья на черную медь, сора или латунный лом в количестве 100—150% от массы конвертерных и рафинировочных шлаков. При этом олово наиболее полно коллектируется медью.

В настоящее время разработаны три следующие схемы переработки конвертерных и рафинировочных шлаков: 1) одностадийная плавка без добавки медного коллектора; 2) одностадийная плавка с добавкой медного коллектора и 3) двухстадийная плавка, включающая первичную плавку без медного коллектора и вторичную переплавку образующихся шлаков с медным коллектором. Кроме того, применяют комбинированную схему, в основе которой лежит одностадийная плавка с медным коллектором. Образующиеся при

этом шлаки частично (20—30% от общего количества) возвращают в шихту в качестве оборотного материала, а основную часть направляют в плавку на черную медь.

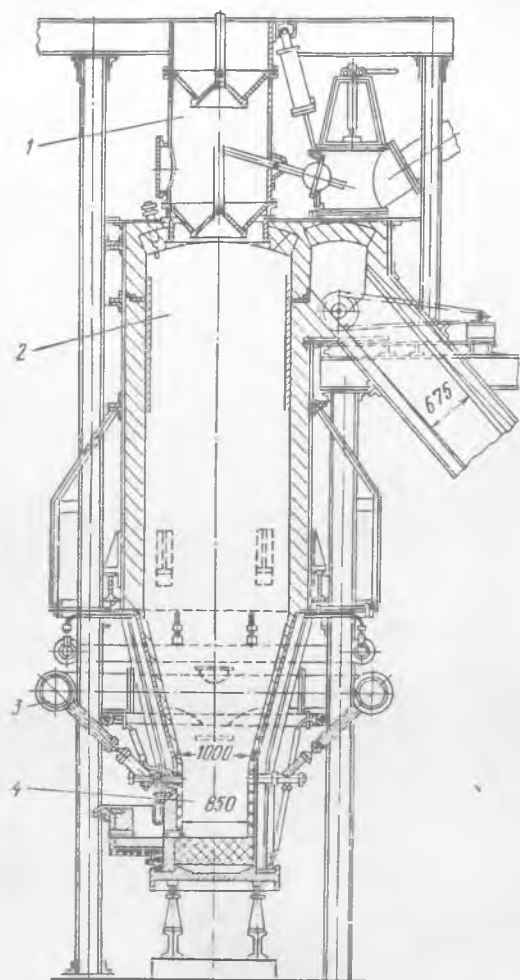


Рис. 53. Шахтная печь для усовершенствованной пиритной плавки;

1 — загрузочное устройство с конусными колоколами; 2 — шахта печи; 3 — кольцевой воздухопровод; 4 — внутренний горн

ки вторичного медьсодержащего сырья и на зарубежных заводах. Так, в США шахтную плавку используют для переработки лома с присадкой железа, а также для получения чистой меди или высокосортного медного лома. Американская фирма «Асарко» разработала и внедрила высокопроизводительную шахтную печь,

Лучшие результаты дает двукратная переплавка шлаков, при которой конечное извлечение олова в черную бронзу составляет до 85%. При этом в газовую фазу и конечный шлак переходит соответственно 3 и 12% Sn. Следовательно, и в этом случае шлаки требуют дополнительной переработки. Медь при двустадийном способе извлекается на 98—99% в черную бронзу, около 1% Cu переходит в шлак и около 0,5% — в газы. Полученная при плавке черная бронза, содержащая около 80% Cu; 6—6,5% Sn; 4,5—5% Pb и до 2% Zn, используется в производстве стандартной вторичной бронзы. При вторичной переплавке шлаков с медным коллектором удельная производительность печи составляет около 40 т(м²·сут), расход кокса 18% от массы шихты, расход воздуха 60—63 м³ на 1 м² сечения печи в области фурм.

Достаточно широко применяют шахтную плавку для переработки

работающую на газообразном топливе. В ней плавят шихту различного состава факелом горелок (35 шт.), расположенных в несколько ярусов по высоте печи. Производительность печи достигает 77 т/ч.

Печь «Асарко» работает также на заводе в Прескоте (Великобритания), где ее используют для переплавки медного скрапа.

Английская фирма «Элкингтон Коппер Рефайнинг Лимитед» использует обычные шахтные печи площадью сечения в области фурм около 2 м² для переработки шихты, содержащей вторичную

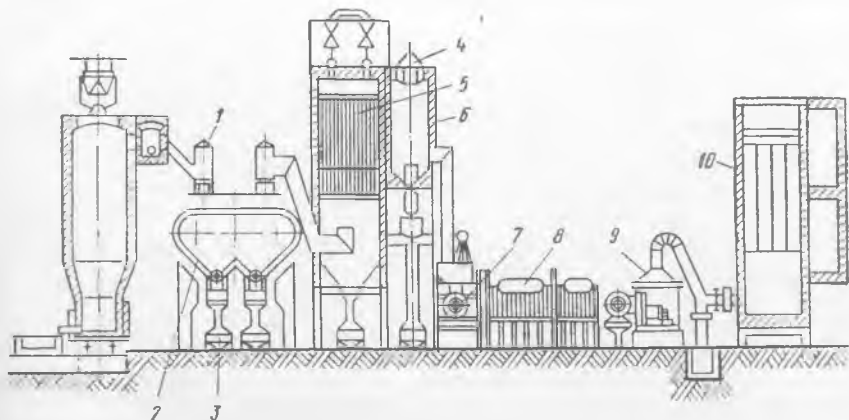


Рис. 54. Общая схема усовершенствованной пиритной плавки:

1 — газоход; 2 — газосмеситель; 3 — вагонетка для пыли; 4 — электрофильтр; 5 — воронка с клапанами для загрузки катализаторной массы; 6 — контактная камера; 7 — газоход; 8 — холодильник; 9 — кольцевая башня; 10 — теплообменник

медь, конвертерный шлак, дроссы, кокс и флюсы, на подогретом дутье. Получаемая при этом медь содержит: 70—75% Cu; 5—10% Sn; 3—5% Zn; 2—4% Fe и 2—4% Ni.

Из разновидностей окислительной шахтной плавки в настоящее время промышленное значение имеют усовершенствованная пиритная и полупиритная плавки. Усовершенствованную пиритную плавку применяют на заводах «Лекен» (Норвегия), в Рио-Тинто (Испания), в Сан-Доминго (Португалия) и на Медногорском медно-серном комбинате (Советский Союз). Для плавки используют герметизированные печи. Конструкция таких печей показана на рис. 53.

Для лучшей теплоизоляции верхнюю часть стенок печи и нижнюю (кессонированную) часть футеруют кирпичом. Каждая загрузочная воронка печи оборудована двумя конусными колоколами, как у доменной печи. Шихту загружают в печь из специальных вагонов, имеющих открывающиеся люки в днищах.

В состав шихты усовершенствованной пиритной плавки входят кусковая руда, брикеты из рудной мелочи, кварц и известняк. В качестве топлива применяют мелкий коксик (—50 + 20 мм).

Продуктами плавки являются штейн, шлак и обогащенные серой газы. Штейн подвергают сократительной плавке, а газы направляют в химический цех для извлечения элементарной серы. Из газов сократительной плавки штейна получают серную кислоту. Общая технологическая схема усовершенствованной пиритной плавки приведена на рис. 54.

Химический состав отдельных компонентов шихты усовершенствованной пиритной плавки и ее продуктов дан в табл. 36. Изменение состава газа по пути его движения приведено в табл. 37.

Таблица 36

Химический состав компонентов шихты и продуктов усовершенствованной пиритной плавки, %

Наименование материалов и продуктов	Cu	Fe	S	As	Zn	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃
Руда	2,5	38	44	—	0,2	10	0,8	1,8
Брикеты	4,5	30	34	0,1	0,5	11	4,5	1,0
Кварцит	—	0,6	—	—	—	94,5	—	1,4
Известняк	—	1,0	—	—	—	0,5	53,7	0,2
Штейн	16	50	25	0,04	0,8	0,5	—	2,2
Шлак отвальный	0,36	34	1,4	0,01	0,8	36,0	6,0	—

Таблица 37

Изменение состава газа усовершенствованной пиритной плавки в цикле химического производства

Место отбора пробы	Состав газа, г/м ³			
	S ₂	SO ₂	H ₂ S	COS+CS ₂
На выходе из печи	290	28	20	19
На выходе после 1-го катализа	300	25	20	13
На входе в камеры 2-го катализа	5	25	20	13
Перед дымовой трубой	1,5	14	7	9

Ниже приведены следующие технико-экономические показатели процесса:

Удельный проплав шихты, т/(м ² ·сут)	43,0
Извлечение меди в штейн, %	93,2
Потери меди с отвальными шлаками, %	5,8
Потери меди с газами, %	1,0
Расход на 1 т сульфидов шихты, кг:	
кварцита	73,2
известняка	40,5
Расход коксика, % от шихты	8,0
Расход воздуха, м ³ /(м ² ·мин)	30,0
Давление воздуха, кН/м ²	10,0
Извлечение серы из газа, %	85,5
Потери серы в виде различных соединений, %	13,1
Потери в виде элементарной серы, %	1,4

Для увеличения извлечения серы из исходного сырья газы сократительной плавки рудных штейнов и конвертирования обогащенных штейнов направляют на производство серной кислоты.

Наиболее распространенным процессом шахтной плавки является полуширитная плавка медных руд и агломерированных концентратов. При использовании этого процесса не предъявляют жестких требований к составу проплавленных материалов — его можно осуществлять с получением шлаков разнообразного состава. Содержание кремнезема в шлаках этой плавки может изменяться от 30 до 50%, закиси железа — от 15 до 45%, окиси кальция — от 5 до 30%, магнезии — до 20% и т. д. Кроме руды и агломерата, в плавку могут поступать клинкер, бедный штейн, оборотные шлаки и т. п.

Значительный интерес представляет практика полуширитной плавки агломерированных медно-цинковых концентратов. В Советском Союзе по схеме агломерация концентратов — полуширитная плавка агломерата работает Иртышский полиметаллический комбинат, на который поступают концентраты алтайских обогатительных фабрик, содержащие наряду с медью значительные количества цинка и небольшие количества свинца, а также отходы цинковых заводов и штейны свинцовых заводов. При агломерации смеси различных концентратов получают агломерат следующего состава, %: 15,5% Cu; 7,5% Zn; 1,2% Pb; 26,2% Fe; 13,3% S; 16,0% SiO₂.

Шихта состоит из агломерата, штейна свинцовых заводов и оборотных материалов собственного производства. Плавка первоначально характеризовалась большим расходом дутья [80—90 м³/(м²·мин)] и высоким удельным проплавом шихты [103,7 т/(м²·сут)] в 1959 г. и сравнительно небольшим расходом кокса, не превышавшим 8—9% от массы шихты. Получаемые при плавке штейны содержали: 40% Cu; 5,5% Pb; 5,7% Zn; 24% Fe; 22% S. Состав шлаков: 0,5% Cu; 0,9% Pb; 8,3% Zn; 35% Fe; 35% SiO₂ и 2% CaO. Извлечение меди в штейн составило около 90%. Плавку вели на низкой сыпи (2 м от плоскости фурм) из-за наличия большого количества мелочи в агломерате. Температура отходящих газов составляла в среднем 500—600° С. Плавка осложнялась настыеобразованием в верхней части печи, продувами, большим выносом пыли и ненормальной работой газоходной системы.

С 1961 г. при шахтной плавке стали применять дутье, обогащенное кислородом. Однако при этом пошли не по пути увеличения удельного проплава шихты, а наоборот, увеличивая размеры печей, систематически его снижали. Вследствие увеличения сечения печей удельный расход дутья был снижен до 30—35 м³/(м²·мин). При содержании кислорода в дутье, составляющем 28%, удельный проплав составил 65 т/(м²·сут), расход кокса 6% от массы шихты, а температура отходящих газов снизилась до 400° С.

Применение дутья, обогащенного кислородом, позволило повысить концентрацию сернистого ангидрида в отходящих газах на 20% (отн.) и содержание меди в штейне — на 2—3% (отн.), уменьшить пылевыхос на 20%. Появилась возможность вводить в состав шихты мелкий клинкер. Намного улучшились условия обслуживания печи.

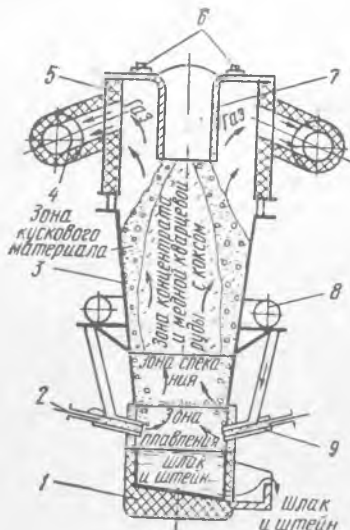


Рис. 55. Шахтная печь «Момода»: 1 — внутренний горн; 2 — труба для подачи угля через фурмы; 3 — кессон; 4 — газоход; 5 — колошниковое устройство; 6 — люки для сбивания настилей; 7 — загрузочная воронка; 8 — воздушный коллектор; 9 — фурма

ляет 10% от массы шихты. В трех печах проплавляют 1300 т шихты в сутки. Разделение жидких продуктов плавки — шлака и штейна — осуществляют во внутреннем горне печи, откуда штейн выпускают периодически, по мере его накопления, в отапливаемую отражательную печь, выполняющую роль миксера. Состав получаемых при плавке штейнов: 64—65% Cu; 5% Zn; 2,5% Pb; 0,3% As и 21% S, состав печного шлака 1,1% Cu; 16—17% Zn; 31% SiO₂ и 22% Fe, шлак гранулируют и вывозят в отвал. В дальнейшем предусматривается его специальная переработка в целях извлечения цинка и меди.

При подготовке сырья к шахтной плавке на заводах Японии наблюдается тенденция замены агломерации грануляцией. Внедрение грануляции на заводе «Саганосеки» позволило снизить затраты на подготовку шихты в три раза и уменьшить пылевыхос из печей в два раза.

Для интенсификации процесса шахтной плавки на японских заводах широко используют подогретое дутье (300—400° С) и

За рубежом агломерированные медно-цинковые концентраты перерабатывают методом полуспиритной плавки (завод «Любумбуши», Республика Заир). Завод располагает тремя агломерационными машинами размером 1,5 × 20 м каждая и четырьмя кессонированными шахтными печами размерами 1,37 × 6 м (каждая) в области фурм. В шихту агломерации входят: медный концентрат (28—30% Cu; 12% Zn; 14% Fe и 26% S), кварцевая руда (75% SiO₂ и 4% Cu), гранулированный конвертерный шлак (12—17% Cu; 20% ZnO; 7% PbO) и пыль шахтных печей. Получаемый при спекании агломерат содержит 30% Cu; 11% Zn; 15% SiO₂; 12% Fe и 12% S.

В состав шихты шахтных печей входит агломерат и кусковой конвертерный шлак. Плавку ведут при расходе воздуха 930 м³/мин на каждую печь при упругости дутья 10,50 кН/м². Расход кокса состав-

подачу мазута через фурмы. На заводе «Саганосеки» за счет этих мероприятий производительность шахтных печей увеличилась на 17%, одновременно на 7% снизились затраты на топливо. В настоящее время заводы «Хиби», «Косака», «Хитати» и «Онахама» также работают с подачей мазута через фурмы.

Интересна практика работы завода «Сисакаима», на котором отказались от агломерации концентратов и перешли на плавку влажных концентратов в смеси с рудой и флюсами в шахтной печи (процесс «Момода») особой конструкции (рис. 55).

Шихту, состоящую из медных концентратов, смешанных с пылью, медной и золотосодержащей рудой, холодного конвертерного шлака и известняка загружают сверху в центр печи вагонетками. В результате сегрегации крупные куски материала откатываются преимущественно к периферии, а основная часть мелкого материала — концентрат, пыль и кварцевая руда располагаются в центральной части печи и не выносятся из печи газами, движущимися вдоль стенок вверх. Загрузка в печь необожженных концентратов позволяет получать газы с 4,5—5,0% SO_2 и использовать их для производства серной кислоты. Пылевывос при плавке по способу «Момода» не превышает 3,5% от массы шихты. Кроме кокса, загружаемого вместе с шихтой в количестве 5—6% от ее массы, на этом заводе через фурмы вводят примерно 3% более дешевого каменного угля.

§ 5. ТЕХНИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССА

Для обеспечения заданного режима шахтной плавки и получения высоких технико-экономических показателей процесса необходим постоянно действующий контроль. Контролю процесса шахтной плавки подлежат следующие параметры:

- 1) количество и качество поступающих в плавку материалов и получаемых продуктов;
- 2) количество воздуха, подаваемого в печь, и его давления;
- 3) состав и температура отходящих газов из печи;
- 4) учет и регулировка расходуемого топлива;
- 5) запыленность газов перед пылеулавливающими устройствами и перед дымовой трубой; безвозвратные потери в трубу;
- 6) количество пыли, осаждающейся в пылеулавливающих аппаратах;

- 7) количество воды, охлаждающей кессоны, и ее температура.

Количество поступающих в плавку материалов и заданный состав шихты контролируют взвешиванием отдельных компонентов и шихты в целом на железнодорожных или конвейерных весах или при наборе шихты в вагон-весы. Для контроля воздушного режима плавки у каждой печи устанавливают ртутный или водяной манометр, а в диспетчерской (операторской) или на специальном щите контрольной аппаратуры — регистрирующий расходомер воздуха. Постоянство заданного воздушного режима шахтной

печи можно обеспечить только с помощью его автоматического регулирования. Другим объектом автоматизации также должно явиться регулирование температуры печи и температуры отходящих газов за счет ведения одновременного контроля за расходом воздуха, топлива и уровнем загрузки шихты в печь.

Автоматизацию контроля и управления работой шахтной печи следует осуществлять параллельно с механизацией подготовки шихты к плавке и механизацией загрузки печей. Особенно большое значение для автоматизации работы шахтной печи имеет автоматизация набора шихты и загрузки ее в печь. Опыты такой автоматизации сейчас проводятся на доменных печах большого объема. Положительные результаты этих испытаний должны быть использованы при автоматизации шахтных печей цветной металлургии.

§ 6. ПЕРСПЕКТИВЫ ДАЛЬНЕЙШЕГО ПРИМЕНЕНИЯ И УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ШАХТНОЙ ПЛАВКИ

Современная шахтная плавка представляет собой достаточно эффективный процесс в отношении производительности, использования топлива, извлечения металлов и в отдельных случаях имеет преимущества перед другими процессами пирометаллургической переработки материалов. В связи с открытием новых месторождений богатых руд и руд типа медистых пиритов шахтная плавка до сих пор сохранила значение в металлургии меди и имеет перспективы дальнейшего применения. Вместе с ростом производства первичной меди будет также увеличиваться переработка в шахтных печах вторичных материалов. В значительной степени расширяются перспективы применения полупиритной плавки агломерированных, гранулированных и сырых (метод «Момода») медных и медно-цинковых концентратов.

Дальнейшее применение шахтной плавки медных материалов создает условия для новых усовершенствований процесса, которые должны идти по пути интенсификации плавки, уменьшения расхода топлива, сокращения безвозвратных потерь металлов, замены части, а возможно и всего кокса каменным углем, мазутом или природным газом, и применения испарительного охлаждения кессонов и колошниковоу устройства печей. Интенсификация процесса и сокращение расхода топлива возможны при улучшении подготовки шихты к плавке, применении воздуха, обогащенного кислородом, и подогреве дутья. В последние годы были разработаны и внедрены в практику работы отдельных предприятий новые процессы: грануляция и окатывание мелких материалов, агломерация на машинах с дутьем снизу и т. д. Широкое применение новых способов подготовки шихты позволит значительно улучшить технико-экономические показатели шахтной плавки.

Использование подогретого и обогащенного кислородом дутья, а также замена части кокса более дешевыми видами топлива на

ряде заводов, применяющих полупиритную плавку, показали высокую эффективность этих мероприятий. Дополнительными исследованиями установлена целесообразность распространения этих усовершенствований на другие разновидности шахтной плавки — восстановительную плавку вторичного медьсодержащего сырья и усовершенствованную пиритную плавку.

Дальнейшее усовершенствование шахтной плавки должно идти также по пути решения вопросов, касающихся соотношения размеров и наиболее выгодного профиля агрегата, воздушного режима, автоматического регулирования и управления работой печи. Увеличение извлечения металлов при плавке и повышение комплексного использования состава перерабатываемых материалов возможны при комплексной переработке отходов шахтной плавки — шлаков и пылей. За последнее время разработаны специальные процессы комплексной переработки этих материалов, позволяющие извлекать из них не только цветные, благородные, редкие металлы и железо, но и рационально использовать породообразующие компоненты. Промышленное применение этих процессов позволит резко повысить экономическую эффективность шахтной плавки.

Глава VI

КОНВЕРТИРОВАНИЕ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ШТЕЙНОВ И ЧЕРНОЙ МЕДИ

§ 1. ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ КОНВЕРТИРОВАНИЯ

На заводах цветной металлургии при переработке сложных по составу материалов во многих случаях получают полиметаллические штейны, которые, помимо меди, содержат один или несколько других цветных металлов, например, свинец, цинк, никель, кобальт и т. д. По химическому составу различают следующие виды полиметаллических штейнов: медно-свинцовые, медно-цинковые, медно-свинцово-цинковые, медно-никелевые, никелево-кобальтовые и т. д. В настоящей главе рассмотрено конвертирование полиметаллических штейнов первых трех видов; конвертирование медно-никелевых и никелево-кобальтовых штейнов, являющихся полупродуктами никель-кобальтового производства, рассматривается во второй части книги. Химический состав полиметаллических штейнов, получаемых в основных процессах медных и свинцовых заводов, приведен в табл. 38.

Из табл. 38 следует, что содержание меди и свинца в штейнах изменяется в широких пределах. Концентрация цинка в них редко превышает 9—10%, содержание серы изменяется от 19 до 26%. Постоянным спутником штейнов является магнетит, содержание которого изменяется в широких пределах (от 1—2 до 8—10%).

Химический состав полиметаллических штейнов, %

Способ получения штейна	Cu	Pb	Zn	Fe	S
Шахтная плавка медеплавильного завода	35—40	5—8	6—8	18—25	23—24
Отражательная плавка медеплавильного завода	15—30	До 1	4—8	35—45	24—26
Шахтная плавка свинцового завода	10—20	12—30	6—9	20—27	22—24
Сократительная шахтная плавка свинцового завода	15—35	8—15	7—9	25—35	20—22
Электроплавка свинцового агломерата	8—20	10—30	5—7	25—40	19—22

В штейнах концентрируются также благородные металлы, в том случае, если плавка не идет на черновой свинец. В случае плавки на черновой свинец большая часть золота и серебра извлекается в металл, но некоторая часть благородных металлов переходит в штейн.

Структура сульфидных расплавов до настоящего времени недостаточно ясна. Определенная информация о строении жидких штейнов может быть получена при изучении их физико-химических свойств. В частности, результаты исследований электрофизических свойств сульфидных расплавов указывают на полупроводниковый или металлический характер их проводимости. Тип проводимости зависит от природы металла, образующего сульфид. Сульфиды металлов подгруппы меди являются ковалентно-ионными соединениями с некоторой долей металлической связи¹, Cu_2S является типичным полупроводником с электронной проводимостью как в твердом, так и в жидком состоянии. Высокая электропроводность расплавленного сульфида железа ($1500 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и отрицательный температурный коэффициент дают основание считать расплав FeS металлоподобной жидкостью. Металлоподобны также расплавы сульфидов кобальта и никеля. Следовательно, можно полагать, что в штейнах связь между частицами серы и металлов носит смешанный ионнометаллический характер.

При поступлении кислорода дутья в штейновую ванну конвертера в области фурм происходит окисление присутствующих в штейне сульфидов металлов до окислов с выделением газообразного сернистого ангидрида. При выходе из фурмы дутье образует газовый факел с высокой окислительной способностью, в котором диспергированы частицы конвертерной массы. В этом случае,

¹ Самсонов Г. В., Дроздова С. В. Сульфиды. М., «Металлургия», 1972. 304 с. с ил.

как отмечает Л. М. Шалыгин, окислительные процессы фактически идут в условиях местного избытка кислорода, что обуславливает специфический характер их протекания, окисление сульфидов металлов штейна протекает на внешней границе дутьевого факела и внутри его. Внутри факела в условиях местного избытка кислорода может происходить глубокое окисление штейна.

В. Я. Зайцев, А. В. Ванюков и др. показали, что в конвертере разобращения зон окисления и шлакообразования не происходит. В районе фурм при наборе штейна всегда имеется необходимое количество SiO_2 , поступившее в виде эмульгированного конвертерного плака. Наличие в фурменной зоне значительного количества SiO_2 исключает возможность образования в зоне факела в качестве самостоятельной твердой фазы магнетита до тех пор, пока содержание железа в штейне не упадет ниже 10%.

В начальной стадии взаимодействия газообразного кислорода со штейновым расплавом образуется гомогенная окисно-сульфидная фаза. Взаимная растворимость окисной и сульфидной фаз уменьшается при повышении концентрации меди в штейне и SiO_2 в шлаке. По мере насыщения окисно-сульфидной массы окислами металлов и изменения состава штейна происходит ее расслоение на бедную и богатую окислами железа фазы, а затем растворение в силикатном шлаке богатой железистой фазы как в области фурм, так и у поверхности расплава.

Образующиеся окислы железа и цветных металлов взаимодействуют с SiO_2 и сульфидами штейна и переходят в шлак или штейн (металл). В общем виде реакции, протекающие в конвертере, могут быть представлены следующими основными уравнениями:



Последовательность окисления сульфидов в расплаве зависит от их концентрации и физико-химических свойств этих сульфидов и образующихся окислов. При одинаковой концентрации в расплаве сульфидов и одинаковой растворимости в нем образующихся окислов предпочтительнее окисляется тот сульфид, который при данной температуре обладает наибольшим давлением диссоциации и при окислении которого образуется наиболее прочный окисел.

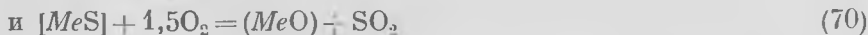
О предпочтительном окислении того или иного сульфида при одинаковых исходных условиях можно судить из сравнения величин убыли энергии Гиббса (ΔG_T°) реакций окисления этих сульфидов. Величины ΔG_T° реакций окисления сульфидов, по данным М. А. Абдеева, приведены в табл. 39.

Величины ΔG_T° реакций окисления сульфидов, Дж/моль

Температура, °C	$\text{FeS} + 1,5\text{O}_2 =$ $= \text{FeO} + \text{SO}_2$	$\text{ZnS} + 1,5\text{O}_2 =$ $= \text{ZnO} + \text{SO}_2$	$\text{PbS} + 1,5\text{O}_2 =$ $= \text{PbO} + \text{SO}_2$	$\text{Cu}_2\text{S} + 1,5\text{O}_2 =$ $= \text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2$
1000	—361 636	—369 945	—322 193	—254 416
1100	—354 050	—357 996	—313 787	—243 551
1200	—346 473	—346 046	—305 382	—232 685
1300	—338 891	—334 097	—296 976	—221 819

Данные табл. 39 показывают, что при температуре выше 1100°C в порядке уменьшения величин ΔG_T° реакций окисления сульфиды располагаются в следующий ряд: FeS, ZnS, PbS, Cu_2S . Последовательность окисления сульфидов, соответствующая приведенному ряду, может быть справедливой лишь для чистых веществ. В реальных условиях конвертирования полиметаллических штейнов порядок окисления сульфидов в расплавах существенно зависит от скорости окисления сульфидов и от их концентрации в расплаве. Кроме того, следует учитывать, что образующиеся при этом окислы металлов могут вступать в реакции обменного взаимодействия с исходными сульфидами, что также может изменить порядок окисления сульфидов.

В связи с тем что для штейнов характерна высокая концентрация FeS, представляют интерес данные о совместном окислении сульфидов цветных металлов и железа. Очевидно, процесс окисления FeS продолжается до тех пор, пока величина ΔG_T° данной реакции не сравняется (и дальше будет меньше) с величиной ΔG_T° реакции окисления другого сульфида, например ZnS или Cu_2S . Расчетные данные о совместном окислении сульфидов полиметаллических штейнов были получены М. А. Абдеевым путем термодинамического сопоставления (при равных величинах ΔG_T°) реакций:



с учетом концентрации веществ.

Результаты расчетов показывают (табл. 40), что при температурах конвертирования сульфид цинка может окисляться приблизительно при одинаковой концентрации с FeS, концентрация сульфида свинца должна быть в 25—30 раз выше концентрации FeS. Полусернистая медь должна окисляться после почти полного удаления сульфида железа и других сульфидов штейнового расплава.

Одновременное присутствие в штейнах нескольких сульфидов может изменять соотношения, приведенные в табл. 40. Предельная

Отношение $[MeS] : [FeS]$ в штейновом расплаве при совместном окислении, % (мол.)

Температура, °C	ZnS : FeS	PbS : FeS	Cu ₂ S : FeS
1000	0,47 : 1	40,6 : 1	$2,5 \cdot 10^4 : 1$
1100	0,70 : 1	33,5 : 1	$1,6 \cdot 10^4 : 1$
1200	1,04 : 1	28,4 : 1	$1,1 \cdot 10^4 : 1$
1300	1,48 : 1	24,0 : 1	$7,8 \cdot 10^3 : 1$

концентрация FeS в расплаве, при которой происходит одновременное окисление другого сульфида, достаточно точно может быть установлена только опытным путем. Так, равновесная концентрация FeS в расплаве с Cu₂S при их совместном окислении по термодинамическим расчетам приблизительно в 10^4 раз меньше концентрации Cu₂S. Практически же заметное окисление Cu₂S в конвертере уже наблюдается при уменьшении содержания FeS в расплаве до 1% и несколько ниже. Все же в первом периоде конвертирования окисление Cu₂S в присутствии FeS в расплаве не может получить достаточного развития, так как образующаяся Cu₂O будет взаимодействовать с имеющимися в расплаве сульфидами.

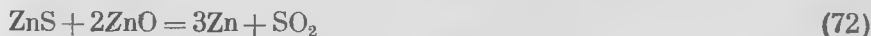
В отличие от Cu₂O закись железа при температурах конвертирования не вступает во взаимодействие с FeS, так как равновесие реакции



при парциальном давлении SO₂ в газовой фазе конвертера резко смещено влево (табл. 41).

Как отмечалось, в полиметаллических штейнах присутствует до 9—10% цинка в форме ZnS. Поведение ZnS при конвертировании штейнов аналогично поведению FeS с той разницей, что некоторое количество цинка (обычно около 15—20% от количества цинка, присутствующего в штейне) возгоняется; большая часть цинка, как и железа, при конвертировании переходит в шлак. Как было показано в табл. 40, ZnS может окисляться при приблизительно одинаковой концентрации с FeS в расплаве. Действительно, в процессе конвертирования штейнов заметное окисление ZnS наблюдается вскоре после начала продувки штейна. Возгонка цинка в процессе конвертирования объясняется отчасти некоторой летучестью ZnS при температурах процесса и протеканием побочных реакций, которые сопровождаются появлением легко испаряющегося металлического цинка.

Из табл. 41 следует, что реакция



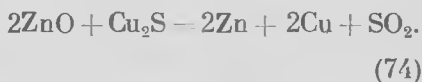
Величина $\Delta G^\circ_{\text{Т}}$, Дж/моль SO_2 , и p_{SO_2} реакций взаимодействия между сульфидными и окислами 1

Температура, °С	$\text{FeS} + 2\text{FeO} = 3\text{Fe} + \text{SO}_2$		$\text{ZnS} + 2\text{ZnO} = 3\text{Zn} + \text{SO}_2$		$\text{PbS} + 2\text{PbO} = 3\text{Pb} + \text{SO}_2$		$\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Cu}_2\text{O} = 6\text{Cu} + \text{SO}_2$		$\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{PbO} = 2(\text{Cu} + \text{Pb}) + \text{SO}_2$	
	ΔG°	$p_{\text{SO}_2} \cdot 10^5, \text{H/m}^2$	ΔG°	$p_{\text{SO}_2} \cdot 10^5, \text{H/m}^2$	ΔG°	$p_{\text{SO}_2} \cdot 10^5, \text{H/m}^2$	ΔG°	$p_{\text{SO}_2} \cdot 10^5, \text{H/m}^2$	ΔG°	$p_{\text{SO}_2} \cdot 10^5, \text{H/m}^2$
1000	175 623	$6,5 \cdot 10^{-8}$	264 174	$1,4 \cdot 10^{-11}$	-7 611	2,04	-17 309	5,13	34 334	0,04
1100	166 988	$4,5 \cdot 10^{-7}$	246 518	$5,7 \cdot 10^{-9}$	-23 380	7,76	-25 983	9,77	22 496	0,44
1200	158 352	$2,4 \cdot 10^{-6}$	168 862	$1,0 \cdot 10^{-8}$	-39 150	24,55	-34 648	16,98	10 811	0,42
1300	149 716	$1,1 \cdot 10^{-5}$	121 206	$9,5 \cdot 10^{-5}$	-54 919	66,07	-43 313	27,54	-950	1,07

Абдеев М. А. Полиметаллические штейны и их конвертирование. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1962, 228 с., с ил.

при температурах конвертирования не может играть значительной роли в возгонке цинка. По данным А. И. Окунева, удаление цинка в газы при конвертировании медных штейнов по этой реакции при 1150°C составляет 3% от исходного цинка в штейне.

Термодинамические расчеты показывают, что близкие значения равновесного давления пара цинка могут получаться при взаимодействии ZnO с другими сульфидами штейна, идущем по реакциям:



В конце первого и начале второго периодов процесса имеет место взаимодействие металлургической меди с сульфидом цинка:



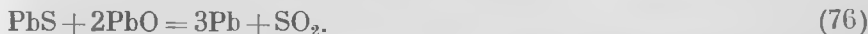
По термодинамическим расчетам равновесное давление паров цинка для этой реакции при температуре 1223°C достигает 126 кН/м^2 . Интенсивное протекание этой реакции выше 1000°C было экспериментально подтверждено В. И. Смирновым с сотрудниками.

Сульфид свинца при температурах конвертирования обладает заметной летучестью. Давление пара чистого PbS с температурой увеличивается следующим образом:

Температура, °С	975	1005	1108	1160	1221
P_{PbS} , Н/м ² . , ...	1,33	2,66	13,33	20,66	53,32

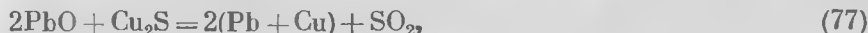
Давление пара PbS над штейновым расплавом значительно ниже и зависит от его концентрации в штейне. Так, уменьшение содержания PbS в штейне от 17,10 до 8,64% приводит к снижению давления пара PbS при 1200° С от 5,22 до 1,5 кН/м².

Значительная часть PbS полиметаллического штейна окисляется при конвертировании после окисления большей части сульфидов железа и цинка. Одна часть окиси свинца взаимодействует с SiO₂ кварцевого флюса и шлакуется, другая часть окиси взаимодействует с сульфидом по реакции



При этом образуется металлический свинец, который переходит в белый матт и затем в черновую медь, а также частично испаряется или окисляется и ошлаковывается двуокисью кремния. Взаимодействие PbO с PbS имеет место уже при относительно невысоких температурах, а при температурах конвертирования протекает очень интенсивно. Равновесное давление SO₂, развиваемое по этой реакции, при 1100 и 1200° С достигает соответственно $7,76 \cdot 10^5$ и $24,55 \cdot 10^5$ Н/м² (табл. 41).

Окись свинца также вступает во взаимодействие с Cu₂S по реакции



при этом происходит обогащение расплава в конвертере одновременно медью и свинцом. При дальнейшей продувке свинец окисляется, и концентрация его в сульфидном расплаве снижается. Однако при конвертировании полиметаллических штейнов получить чистый белый матт не удастся. Продуктом первой стадии конвертирования этих штейнов обычно является обогащенный медью расплав, содержащий значительные количества свинца и железа. В связи с этим во второй стадии конвертирования полиметаллических штейнов богатые шлаки всегда получают в большем количестве, чем при продувке медных штейнов. Шлаки обычно используют в качестве оборотных продуктов в первой стадии конвертирования.

Изучение изменения состава массы при конвертировании полиметаллических штейнов (рис. 56) подтверждает отмеченную на основании термодинамического анализа последовательность протекания суммарных реакций с образованием устойчивых для данных условий конденсированных продуктов. Из рис. 56 следует, что в первом периоде процесса происходит резкое снижение концентраций железа и цинка в штейновой фазе. Расплав обогащается медью, некоторое снижение концентрации свинца объясняется испарением его сульфида.

Во втором периоде конвертирования полиметаллических штейнов образуется металлическая фаза; обогащенная свинцом. Резкое снижение концентрации свинца в этой фазе (см. рис. 56) обусловлено испарением металлического свинца и его окислением. Во втором периоде процесса удаляется около 20—30% свинца от

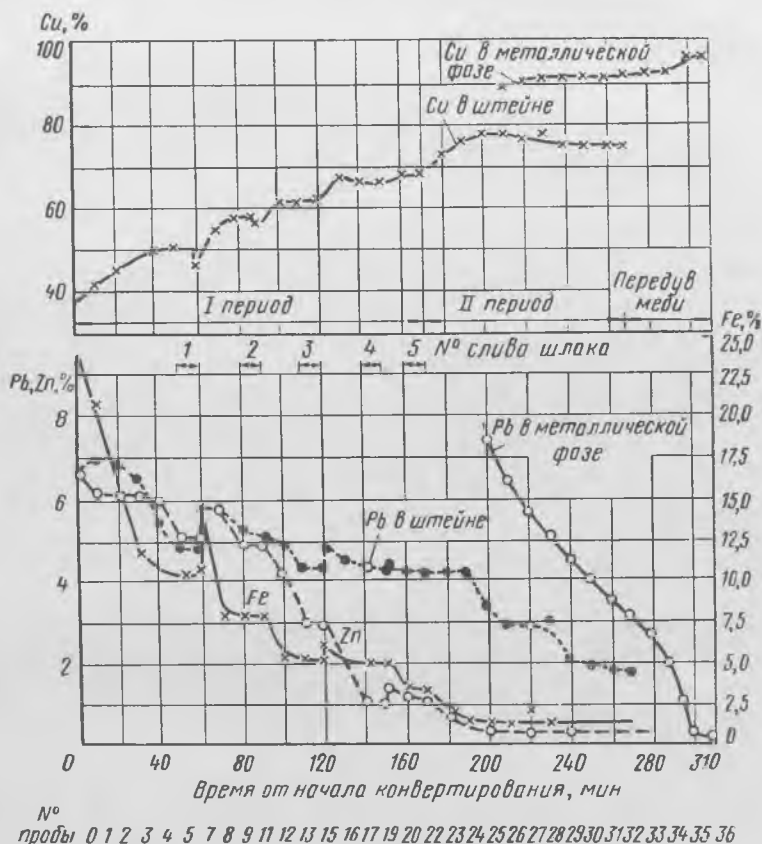


Рис. 56. Изменение состава массы при конвертировании полиметаллического штейна

общего содержания в исходном штейне. Значительная часть свинца (до 10% от общего содержания в штейне) остается в черновой меди.

Можно увеличить окисление и отгонку свинца из черновой меди, но при условии окисления и оплакования значительного количества меди.

При конвертировании полиметаллических штейнов с добавкой кварцевого флюса и передувкой черновой меди около 50% свинца переходит в газовую фазу, 35—40% — в шлаки первого периода,

10% — в шлаки второго периода и 0,5—0,6% — в черновую медь. Цинк в количестве 85—90% переходит в шлаки и только 10—15% от общего количества в штейне испаряется и переходит в газы.

§ 2. ПОВЕДЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ПРИ КОНВЕРТИРОВАНИИ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ШТЕЙНОВ И ЧЕРНОЙ МЕДИ

В медных и полиметаллических штейнах, кроме свинца, цинка и благородных металлов, в небольших количествах присутствуют некоторые другие цветные и редкие металлы, сведения о распределении которых по продуктам конвертирования представляют определенный практический интерес.

Наличие в ванне активного окислительного факела, насыщенного диспергированными каплями конвертерной массы, способствует окислению и удалению ряда примесей в шлак и газы, несмотря на их незначительное содержание в штейне. По данным, приводимым Р. Раддлом, при конвертировании штейнов удаляется 84% As, 73% Sb и 96% Bi (табл. 42).

Таблица 42

Распределение некоторых примесей по продуктам конвертирования, %

Продукты	As	Sb	Bi
Ошлаковано	11	23	1
Перешло в возгоны	73	50	95
Всего удалено	84	73	96
Перешло в черновую медь	16	27	4

Исследование поведения висмута при конвертировании показало, что полнота его удаления с газами зависит от поддержания высокой температуры в конвертере и продолжительности продувки до образования металлической меди. При переработке более бедных штейнов степень возгонки висмута возрастает. Удаление висмута при конвертировании, очевидно, почти полностью является следствием испарения его в виде металла. Давление пара металлического висмута достигает 13,3 кН/м² при 1144° С и 100 кН/м² при 1427° С. Его сульфид Bi₂S₃ имеет высокое давление диссоциации уже при 850° С ($p_{S_2} = 4,45$ кН/м²). Кроме того, при температурах конвертирования может интенсивно протекать взаимодействие



приводящее к образованию металлического висмута. Давление пара Bi₂O₃ при температурах конвертирования является сравни-

тельно невысоким, так как точка кипения Bi_2O_3 лежит при 1890°C . Подобно висмуту селен и теллур обладают в чистом виде высоким давлением паров, но в отличие от него они отгоняются в пирометаллургических процессах в значительно меньших количествах. Установлено, что окисление Cu_2S предшествует окислению Cu_2Se и Cu_2Te . В связи с этим удаление селена и теллура с газами в первом периоде конвертирования является незначительным, но становится заметным в конце процесса и, особенно, во втором периоде. При конвертировании медных штейнов в черновую медь извлекают примерно 70—80% Se и 40—50% Te от содержания их в штейне. Удаляется с газами 15—30% этих примесей.

В медных и медно-цинковых штейнах содержится некоторое количество редких и рассеянных элементов. При конвертировании медно-цинковых штейнов кадмий, индий, таллий и германий в основном распределяются между шлаком и пылью, причем In, Tl и Ge переходят преимущественно в конвертерный шлак (до 75—85%), а Cd — в газовую фазу (70%).

При плавке концентратов, полученных из медных порфировых руд и руд типа медистых песчаников, в отражательных и электрических печах в штейнах содержится от 10—12 до 60 г/т рения. В процессе конвертирования медных штейнов 75—80% Re удаляется в газовую фазу в первом периоде процесса и 15—20% — во втором. Следовательно, при конвертировании штейнов рений практически полностью переходит в возгоны.

Таким образом, тонкие возгоны, получаемые при конвертировании штейнов, помимо основных цветных металлов — свинца, цинка, кадмия и т. д., содержат ряд ценных примесей других металлов и требуют комплексной переработки.

При переработке лома и отходов цветных металлов в шахтных печах получают черную медь с повышенным содержанием примесей — цинка, железа, олова, свинца, никеля и сурьмы (табл. 48). В результате конвертирования черной меди, проводимого с целью отделения примесей, получают три продукта: черновую медь, конвертерный шлак, в который переходит часть примесей, и пыль, содержащую соединения цинка, свинца, олова, сурьмы и других металлов.

Отгонка и ошлакование примесей, содержащихся в черной меди, начинаются с первых моментов подачи дутья. Однако интенсивность их удаления из ванны неодинакова в разные периоды конвертирования и определяется активностью элементов в расплаве, величиной их сродства к кислороду, а также парциальными давлениями паров соответствующих металлов и их соединений при температуре конвертирования.

Медь имеет наименьшее сродство к кислороду по сравнению с большей частью примесей (кроме благородных металлов). Однако вследствие высокой величины активности в расплаве медь начинает окисляться до Cu_2O в начале продувки. Закись меди, рас-

творяясь в основной массе металла, является переносчиком кислорода, необходимого для окисления примесей:



Следовательно, при продувке черной меди в конвертере окисление примесей протекает как на поверхности раздела фаз газ (воздух) — металл, так и во всей массе ванны за счет растворения Cu_2O .

Практикой установлено, что при конвертировании черной меди в первую очередь удаляются железо и цинк. При этом значительная часть цинка (50—60% от цинка, содержащегося в перерабатываемых материалах) переходит в газовую фазу, что объясняется высоким парциальным давлением пара этого элемента над расплавом. Так, при 1200°C парциальное давление пара цинка над медно-цинковыми сплавами имеет следующие величины:

Содержание цинка, %			
(по массе)	10	15	20
P_{Zn} , кН/м ²	20,85	31,35	62,70

Интенсивное удаление свинца и олова из черной меди происходит лишь после отгонки и ошлакования основной массы цинка. Эти металлы частично возгоняются в виде окислов PbO и SnO , однако большая часть Pb и Sn в виде окислов переходит в шлак.

Наиболее трудно удаляются из черной меди сурьма и никель, образующие растворимые в меди соединения. Достаточно интенсивное окисление и удаление этих примесей имеют место только в конце продувки. Содержание сурьмы в металле удаётся уменьшить до 0,2—0,3%, а никеля — до 0,4—0,5%. Дальнейшее удаление этих примесей считается нецелесообразным, так как связано с окислением и ошлакованием меди.

Распределение меди и примесей по продуктам конвертирования черной меди ¹ приведено в табл. 43.

Таблица 43

Распределение меди и примесей черной меди по продуктам конвертирования, %

Продукты конвертирования	Cu	Zn	Sn	Pb	Ni	Sb	Fe
Черновая медь	93,1	—	1,5	11	27	23	—
Первый конвертерный шлак	2,25	34,2	34,5	41	40	15	100
Второй конвертерный шлак (оборотный)	4,3	10,3	20,0	18	33	23	—
Пыль	0,1	53,0	42,0	27	—	35	—
Потери и невязка баланса	0,25	2,5	2,0	3	—	4	—

¹ Вторичные цветные металлы. Ч. III. М., Metallurgizdat, 1957. 544 с.
 о ил. Авт.: В. М. Базилевский, М. А. Истрин, Ш. Л. Барташев и др.

Начальная скорость истечения воздушной струи в ванну конвертера составляет от 100 до 170 м/с. За счет высокой скорости воздушная струя разбивает примыкающие к ней слои жидкости и образует в глубине ванны активный окислительный факел, насыщенный мелкими каплями сульфидов. Вследствие этого создаются благоприятные условия для интенсивного их окисления.

Изучение гидродинамических характеристик существовавшей воздухораспределительной системы конвертеров, проведенное в Советском Союзе и за рубежом, показало, что величина напора, потерянного в воздухораспределительной системе, составляла примерно половину начальной давления дутья.

Л. М. Шалыгиным предложена следующая формула для определения величины удельной нагрузки ($V_0^{уд}$) на 1 см² сечения фурмы¹:

$$V_0^{уд} = 27,3 \sqrt{\frac{(P_1 - H_r)(P_1 + 1)}{C_1 T}} \text{ м}^3/(\text{мин} \cdot \text{см}^2), \quad (80)$$

где P_1 — давление на коллекторе, кгс/см²;

H_r — гидростатическое давление слоя расплава, кгс/см²;

T — температура дутья, К;

C_1 — коэффициент гидравлического сопротивления, зависящий от конструкции воздухораспределительной системы.

Из формулы (80) следует, что основными путями увеличения $V_0^{уд}$, а следовательно, и производительности конвертера являются повышение давления дутья в пределах экономической целесообразности и снижение гидравлического сопротивления воздухораспределительной системы. Выше было показано, что снижение гидростатического противодействия ванны H_r за счет уменьшения погружения фурм нерационально.

Изменение конструкции воздухораспределительной системы конвертеров позволило снизить величину коэффициента C_1 от 5—7 до 2—3. В соответствии с приведенной выше формулой такое снижение сопротивления системы должно обеспечить повышение $V_0^{уд}$ примерно на 40% при том же давлении дутья на воздушной дувке.

Снижение сопротивления системы позволяет увеличить скорость истечения воздуха из фурм от 100—170 до 200—250 м/с.

На некоторых отечественных заводах проведено дальнейшее усовершенствование воздухоподводящей системы путем максимального сближения (до 260 мм) коллектора с фурменной коробкой. Результатом последующих поисков оптимальной конструкции

¹ Размерности в формуле (80) оставлены в метрической системе единиц в соответствии с данными, приведенными Л. М. Шалыгиным.

воздухоподводящей системы явилось совмещение фурменной коробки с коллектором. Применение фульколлекторов (рис. 57) позволило значительно снизить сопротивление системы. Повышению производительности конвертеров способствовала также реконструкция воздухопроводов, сопровождавшаяся увеличением их диаметра и установкой плавных переходов.

Теплообмен в конвертере в основном происходит в расплаве, а также между расплавом, футеровкой и внешней средой. Вследствие интенсивного перемешивания расплава теплообмен имеет характер принудительной конвекции, которая обеспечивает некоторое выравнивание температуры расплава во всех точках ванны конвертера. Однако наиболее высокая температура сохраняется в зоне интенсивного окисления сульфидов, расположенной в непосредственной близости к фурмам.

В первом периоде конвертирования обычных штейнов на долю тепла экзотермических реакций приходится 75—80%, а остальное тепло поступает в конвертер с расплавленным штейном и воздухом. Основными статьями расхода тепла являются тепло шлаков (30—40%) и газов (30—35%), а также тепло, расходуемое на эндотермические реакции и теряемое во

внешнюю среду. Температура расплава при продувке медных штейнов в первом периоде колеблется от 1200 до 1320° С в зависимости от состава штейнов, количества перерабатываемых холодных материалов и флюсов, интенсивности ведения процесса. На некоторых зарубежных предприятиях, в частности на заводах США и Канады, рост температуры в конвертере выше 1232° С считают нецелесообразным из-за увеличения износа футеровки. Количество холодных материалов, перерабатываемых в первом периоде процесса, определяется составом штейна и на воздушном дутье обычно составляет 20—25% от его массы.

Доля тепла, выделяемого во втором периоде процесса, составляет около 20% от суммарного прихода тепла в обоих периодах. Вместе с тем следует отметить, что особенностью теплового режима работы современных конвертеров во втором периоде является значительный избыток тепла из-за интенсивного хода продувки. Для регулирования температуры в конвертер загружают значительное количество слитков холодной меди, анодного скрапа

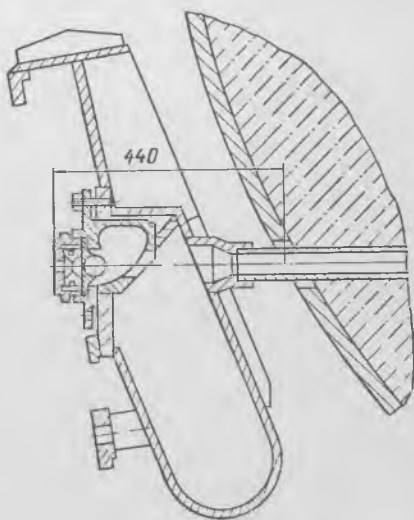


Рис. 57. Фульколлектор конструкции НИПИгормаша

и медных корок. На заводах «Норанда» и «Гаспе» в качестве холодного скрапа во втором периоде используют до 25—30% черновой меди от всего ее количества.

Несколько иначе распределяется тепло по периодам конвертирования при переработке полиметаллических штейнов. Так, при конвертировании штейна с содержанием около 40% Cu, 5—10% Pb, 4—7% Zn и 18—23% Fe приход тепла, отнесенный к 1 кг кислорода, в первом периоде составляет 10 475 кДж, а во втором 8373 кДж. Сравнительно небольшая разница в приходе тепла в первом и втором периодах при конвертировании полиметаллических штейнов объясняется повышенным количеством сульфидов железа и других металлов в богатом расплаве, поступающем во второй период конвертирования и большим расходом тепла на эндотермические процессы первого периода, связанные с испарением отдельных металлов и их соединений.

Средняя температура расплава в первом периоде при конвертировании полиметаллических штейнов (около 1190° С) ниже, чем во втором периоде (около 1246° С).

Применение дутья, обогащенного кислородом до 23,3%, приводит к повышению температуры ванны конвертера в первом периоде на 30° С, а во втором периоде — на 52° С. При увеличении содержания кислорода в дутье до 25,3% появляется возможность переработки в виде холодных присадок до 20% штейнов свинцовых заводов. Однако применение воздуха, обогащенного кислородом, при конвертировании полиметаллических штейнов существенно сокращает службу футеровки конвертера. При работе на воздушном дутье футеровка конвертера служит 40—45 сут; при содержании в дутье 25,3% кислорода срок службы футеровки сокращается до 10—15 сут.

Т а б л и ц а 44

Тепловой баланс конвертирования черной меди

Приход тепла	% от общего количества тепла	Расход тепла	% от общего количества тепла
С расплавленной черной медью	34,2	С конвертерной медью	34,4
С расплавленным оборотным шлаком	7,9	С конвертерным шлаком первого слива	15,3
С латунью, кварцем, коксом	0,12	С оборотным конвертерным шлаком	8,3
С воздухом	0,28	С отходящими газами	16,8
Тепло экзотермических реакций	45,0	С пылью в отходящих газах	4,55
Тепло образования шлака	6,0	На испарение влаги в холодных присадках	0,85
Тепло горения кокса	6,5	Теплота отгонки олова, сурьмы и свинца	2,7
Итого	100,00	Потери	17,1
		Итого	100,00

Более напряженным является тепловой баланс процесса конвертирования черной меди (табл. 44). Для стабилизации температурного режима процесса можно загрузить в конвертер определенное количество кокса.

§ 4. КОНСТРУКЦИЯ КОНВЕРТЕРОВ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ МЕДНЫХ И ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ШТЕЙНОВ

Конвертеры, используемые в настоящее время для переработки медных и полиметаллических штейнов, существенно не отличаются по конструкции. На отечественных заводах переработку медных штейнов осуществляют в горизонтальных конвертерах в основном двух типов: емкостью 40 и 75 т с размерами кожуха соответственно $3,66 \times 6,1$ м и $3,96 \times 9,14$ м. В последние годы на большинстве предприятий длина конвертеров увеличена на 1,0—1,5 м с доведением их емкости по меди до 50—60 и 85—100 т. Это позволило установить дополнительные фурмы, увеличить их диаметр и повысить производительность конвертеров на 30—40%. В настоящее время по новым стандартам изготавливают конвертеры размерами $3,96 \times 10,0$ м. Емкость их равна 80 т.

На большинстве крупных зарубежных медеплавильных заводов установлены конвертеры с размерами кожуха $3,96 \times 9,15$ м. На реконструируемых и вновь строящихся предприятиях устанавливают конвертеры большей емкости. Так, на заводе «Норанда» (Канада) находится в эксплуатации 100-т конвертер с размерами $4,25 \times 9,75$ м, при расширении завода «Сан-Мануэль» (США) будут введены в действие два конвертера номинальной емкостью 125 т меди ($4,5 \times 10,6$ м). На новом японском заводе «Тамано» установлены три горизонтальных конвертера емкостью 150 т меди каждый.

Кладку конвертеров выполняют из магнезальных огнеупоров: хромомagneзитовых, магнезитохромитовых и периклазошпинелидных. Наиболее изнашивающиеся части кладки — фурменная зона и прилегающие к ней надфурменная и торцовая зоны. В кладке фурменного пояса конвертера лучшую стойкость имеет периклазошпинелидный огнеупор. Толщина футеровки бочки и днища конвертера составляет 380—460 мм, в области фурм она достигает 540 мм. Фурменный пояс выполняют из кирпичей с канавками, между которыми закладывают фурменные стальные трубки. Продолжительность кампании конвертеров между текущими ремонтами на большинстве отечественных медеплавильных заводов составляет 3—4 месяца. В связи с недостаточной стойкостью футеровки в фурменной зоне горизонтальных конвертеров, сдерживающей широкое использование кислорода при конвертировании медных штейнов, представляется актуальным применение защитного кессонированного отвода тепла в области фурм этого агрегата. Для улучшения службы футеровки большое значение имеют температурный режим разогрева кладки после ремонта

и исключение резких перепадов температуры кладки во время вынужденных простоев, для чего конвертеры должны быть оборудованы горелочными устройствами.

Новые положения об охране чистоты атмосферы требуют максимального использования SO_2 конвертерных газов. В связи с этим большое внимание необходимо уделять герметизации газоходного тракта конвертеров путем применения герметичных охлаждаемых напыльнигов. Стремление устранить загрязнение сернистым газом атмосферы конвертерных цехов и воздушного бассейна привело также к созданию конвертеров с боковым отсосом газов. Принципиальная конструкция подобного агрегата была предложена Институтом металлургии Уральского филиала АН СССР еще в 1958 г.

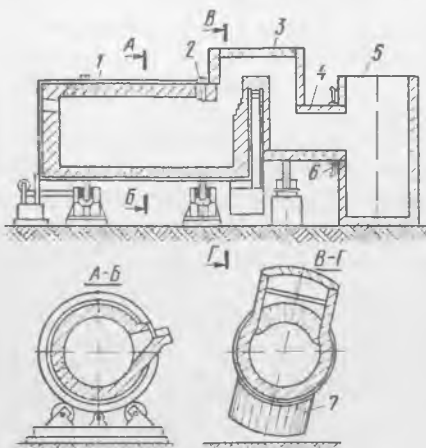


Рис. 58. Общий вид сифонного конвертера типа «Хобокен»:

1 — бочка конвертера; 2 — отверстие для горелки; 3 — П-образный газоход; 4 — царга; 5 — стационарная камера; 6 — уплотнительная шайба; 7 — противовес

Конструкция промышленного конвертера с боковым отсосом разработана на заводе «Хобокен» (Бельгия) для конвертирования медно-свинцово-цинковых штейнов.

Конвертер завода «Хобокен» имеет размеры кожуха $2,18 \times 5,15$ м; давление воздуха $90\text{--}100$ кН/м². На торцевой правой стороне горизонтально расположенной бочки установлен коленообразный газоход

в виде буквы «П», имеющий горизонтальный отвод-царгу, торец которой входит в стационарную камеру (рис. 58). Ось царги совпадает с осью вращения конвертера. В стыке между подвижной частью газохода и камерой находится уплотняющая шайба, обеспечивающая герметизацию системы. Масса П-образного газохода, поворачивающегося вместе с бочкой конвертера, сбалансирована противовесом. Для удаления пыли и очистки царги в стационарной камере расположены два люка.

Конвертеры типа «Хобокен» имеют следующие преимущества по сравнению с обычными горизонтальными конвертерами:

1) практически полностью предотвращается выделение газов в атмосферу цеха и достигается высокая (8—10%) концентрация SO_2 в газах;

2) возможна подача штейна и материалов в конвертер во время дутья, что обеспечивает более равномерное поступление газа на производство серной кислоты;

3) сокращается расход электроэнергии на транспортировку газов. Конвертеры этой конструкции имеют и ряд недостатков:

а) требуют на 30% больше производственной площади, чем обычные горизонтальные;

б) ограничены возможности форсирования работы конвертера на воздушном дутье, так как увеличение скорости воздуха сверх оптимальной вызывает образование настылей в П-образном газоходе и приводит к расстройству системы дутья — отсос газов;

в) требуется увеличенное количество огнеупоров.

Конвертеры типа «Хобокен» установлены на заводе «Пайпоте» (Чили), их использование намечено также на некоторых

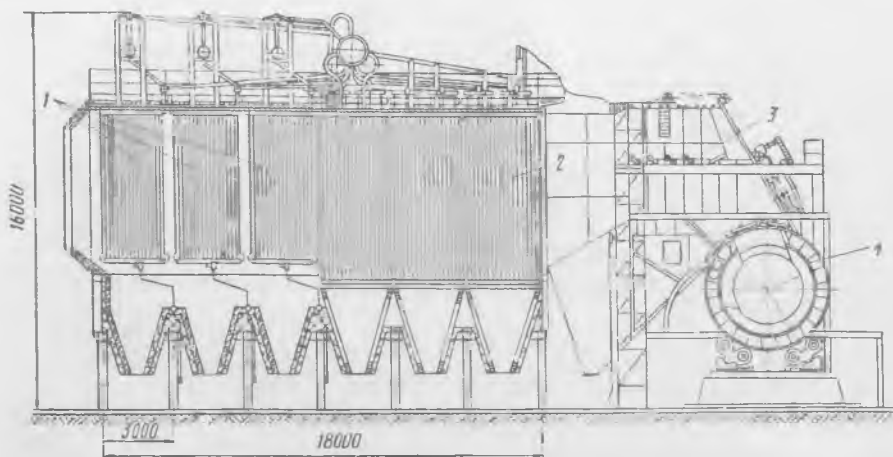


Рис. 59. Компоновка котла-утилизатора типа ТКП и конвертера:

1 — испарительные ширмы котла; 2 — экранная камера котла; 3 — напыльник; 4 — конвертер

отечественных заводах и на заводе «Майами» (США). На этом заводе для рационального использования производственных площадей конвертеры решено установить под углом $37,5^\circ$ к линии опорных колонн цеха с соблюдением расстояния между центрами конвертеров 16,7 м, тогда как при обычном их расположении вдоль оси здания конвертерного цеха для каждого конвертера требуется пространство длиной 25 м. Интенсификация работы конвертеров с боковым отсосом может быть осуществлена при использовании дутья, обогащенного кислородом.

В стоимости конвертирования штейнов значительный удельный вес занимает электроэнергия, необходимая для получения сжатого воздуха. Кроме того, с отходящими из конвертера газами теряется больше энергии, чем этого требует компримирование воздуха. В настоящее время на многих зарубежных заводах конвертеры оснащают котлами-утилизаторами различных конструкций. Наиболее эффективны котлы-утилизаторы туннельного типа. Так, на заводе «Онахама» (Япония) за три года эксплуатации котлы

работали бесперебойно, без заноса поверхностей нагрева; 80% пара, вырабатываемого котлами-утилизаторами, используют для привода турбовоздуходувки конвертеров, а остальные 20% — вместе с паром, генерируемым котлами-утилизаторами, установленными за отражательной печью, подают на турбогенератор, вырабатывающий электроэнергию для нужд завода. Таким образом, энергетические затраты на конвертирование штейнов обеспечиваются за счет рационального использования вторичных энергоресурсов самого конвертерного передела.

Для отечественных заводов запроектированы котлы-утилизаторы туннельного типа (ТКП), устанавливаемые за 40- и 75-т конвертерами. Их характеристика (по данным З. Л. Берлина) приведена в табл. 45, а общий вид компоновки котла с конвертером показан на рис. 59. Предусматривается комплексное решение утилизационной установки, позволяющее обеспечить наиболее полное использование физического тепла и сернистого ангидрида конвертерных газов для производства серной кислоты. Напыльник — герметичен. Охлаждается котловой водой и включается в общий контур циркуляции котла. В схеме котла ТКП принята подтопка его с помощью газо-мазутных горелок, включаемых при длительном прекращении подачи в котел конвертерных газов.

Т а б л и ц а 45

Основные параметры и расчетно-конструктивные характеристики котлов-утилизаторов типа ТКП

Параметры	ТКП 10/40	ТКП 15/40
Расход печных газов на входе в котел, м ³ /ч	30 000	50 000
Температура печных газов, °С:		
на входе в котел	1100	1100
за котлом	430	430
Паропроизводительность котла при расчетных параметрах печных газов, т/ч	10	15
Давление пара в барабане котла, МН/м ²	4,5	4,5
Температура перегретого пара, °С	300	300
Длина котла, м	15	18
Высота котла, м	14,8	14,8
Ширина котла в свету, м	3,0	4,5

При конвертировании штейнов за рубежом и в Советском Союзе за последние десятилетия уделяется большое внимание вопросу механизации прочистки фурм. На зарубежных заводах промышленное применение получили три системы прочистки: «Кеннекотт», «Гаспе» и «Моренси».

Индивидуальные пневмофурмовщики системы «Кеннекотт» монтируют непосредственно на кожухе конвертера для каждой фурмы (так, фурмовщик модели 4В5 крепят к фурмоколлектору или

фурме посредством двух шпилек). Вследствие механической связи фурмовщиков с фурмами и кожухом конвертера фурмовку можно производить в любом положении конвертера. Пуск фурмовщиков последних моделей автоматизирован (соленоидным клапаном) и может производиться от кнопки через реле времени или от расхода воздуха; при уменьшении потребления воздуха конвертером фурмовщики включаются, а по достижении нормы выключаются. Недостатком фурмовщиков системы «Кеннекотт» является их неустойчивая работа во втором периоде процесса и необходимость перехода на ручную фурмовку при доводке меди.

Групповые пневматические машины системы «Гаспе» и гидравлические системы «Моренси» являются фурмовочными устройствами напольного типа и механически не связаны с конвертером. Они перемещаются на тележке по рельсовому пути, расположенному на фурменной площадке. Фурмовщик системы «Гаспе» управляется оператором вручную со щита, установленного на тележке. Фурмовщик системы «Моренси» управляется со стационарного контрольного щита. Движение фурмуемого лома блокируется с ходом тележки, на которой находится фурмовщик. Тележка может двигаться, когда ломик полностью вынут из фурмы; если же тележка точно устанавливается против фурмы, начинает работать и ломик фурмовщика. Усилия, развиваемые поршнем рабочего цилиндра, достаточны для удаления самых прочных настелей.

В Советском Союзе большой комплекс работ по созданию механических фурмовочных устройств выполнен Унипромедью совместно с рядом заводов. Созданные отечественные индивидуальные пневмофурмовщики модели Ф10Б для 80-т конвертеров устойчиво работают в течение обоих периодов конвертирования и находятся в настоящее время в стадии внедрения. Из серии групповых фурмовочных машин принята к эксплуатации машина навесного типа для 40-т конвертеров (модель МФГ-3А). Эта фурмовочная машина (рис. 60) состоит из рабочего цилиндра с золотниковым

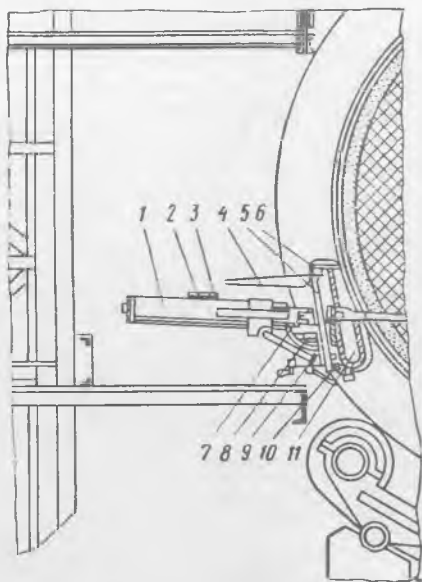


Рис. 60. Групповая фурмовочная машина МФГ-3А:

1 — рабочий цилиндр с воздухораспределителем; 2 — рукоятка управления; 3 — блок управления; 4 — защитный козырек; 5 — ходовая каретка; 6 — направляющие; 7 — винты настройки; 8 — механизм перемещения; 9 — фиксатор; 10 — зацепы; 11 — фурменный коллектор

Показатели	«Эль-Пасо» (США)	«Анаконда» (США)	«Чино» (США)	«Моренси» (США)	«Гарфилд» (США)
Количество конвертеров	3	6	3	6	9
Размеры конвертеров, м	$3,96 \times 9,15$	$3,96 \times 9,15$	$3,96 \times 9,15$	$3,96 \times 9,15$	$3,96 \times 9,15$
Количество фурм	40	48	48	52	—
Диаметр фурм, мм	51	44—51	51	38	—
Расстояние между центрами, мм	152	152	—	152	152
Количество дутья, м ³ /мин	425—510	—	614—850	780	705
Давление дутья, кН/м ²	105	112	95	—	—
Футеровка	Магне- зитовая	Хромо- магне- зитовая	Хромо- магне- зитовая	Хромо- магне- зитовая	Хромо- магне- зитовая
Состав штейна, %:					
Cu	42—46	45	39,0— 40,5	35,7	41
S	—	—	24,9	26,6	—
Состав флюса, %:					
SiO ₂	68	75	79	68,7	—
Al ₂ O ₃	6,7	8	—	8,6	—
Крупность флюса, мм	12,7 (42%)	—64+6,4	—	—	+38 —12,7
Температура, °С:					
I период	1163	1260	—	1230	<1232
II период	1192	1150	1230	1260	<1232
Продолжительность операции, ч	—	—	—	14	—
Содержание SiO ₂ в плаке, %	27—28	—	25,1	27,4	—
Выдано Cu за кампанию, т	33 559	16 330	18 140	—	18 144
Расход огнеупора, кг/т меди	—	2,56— 3,68	—	—	—

воздухораспределителем, каретки перемещения, механизма перемещения, фиксатора и блока управления. Перемещение машины осуществляется по направляющим, закрепленным на корпусе фурменного коллектора.

§ 5. ПРОЦЕСС КОНВЕРТИРОВАНИЯ И ЕГО ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ

Конвертирование медных штейнов

Не останавливаясь на общих вопросах практики конвертирования медных штейнов, описанной в учебной литературе, отметим некоторые особенности технологии конвертирования на современ-

«Норанда» (Канада)	«Гаспе» (Канада)	«Чукикамата» (Индия)	«Харьянапта» (Финляндия)	«Онахама» (Япония)	«Муфулира» (Замбия)	Советский Союз	
						1	2
5 3,96 × × 9,15 (3) 3,66 × × 9,15 (4) 3,96 × × 8,5 (1)	2 3,96 × × 9,15	4 3,96 × × 9,15	2 3 66 × × 6,7	3 3 96 × × 9,15	5 3,96 × × 9,15	3,96 × × 10	3,66 × 7
46	50	48	32	51	48	50	32
49	47	38—51	47	50	50	51	46
—	—	152	145	145	—	152	145
679	662	708—850	246—360	570	570	700	330
—	—	112	120	—	—	120	110
Хромо- магне- зитовая	Хромо- магне- зитовая	Хромо- магне- зитовая	Хромо- магне- зитовая	Хромо- магне- зитовая	Хромо- магне- зитовая	Хромо- магне- зитовая	Хромо- магне- зитовая
27,5	30,8	55—60	55—60	32	56	35	25
26,5	27,8	—	—	—	—	24	24
67,8	68,2	75	86	—	—	70	70
11,4	—	—	—	—	—	10	—
—25+6,4	—25+6,4	—38+6,4	0,99	—	—	—	—
—	—	1260	1160	—	—	1260	—
1230	1260	1204	1240	1230	—	1240	—
12	13	—	—	12	8	12	—
28,1	31,6	—	24	26,6	21,5	25	23—24
—	—	21 772	27 216	—	—	—	—
2,3	4,5	0,75— 1,8	1,0	—	—	—	—

ных заводах. Технические показатели конвертерных цехов ряда металлургических заводов приведены в табл. 46. Как следует из табл. 46, большая часть установленных на заводах конвертеров имеет размеры 3,96 × 9,15 м. Пропускная способность по воздуху конвертеров данного типа достигает 700—850 м³/мин.

На современных заводах интенсификация работы конвертеров и увеличение мощности конвертерных цехов достигнуты благодаря тому, что были проведены следующие мероприятия:

- 1) увеличение размеров конвертеров и количества фурм;
- 2) применение фурм диаметром 51—52 мм;
- 3) обогащение дутья кислородом;

- 4) улучшение конструкции воздухоподводящей системы и установка фурмоколлекторов;
- 5) применение более мощных воздуходувок;
- е) увеличение размера горловины конвертеров, емкости ковшей, грузоподъемности и скорости мостовых кранов;
- 7) применение миксеров для черновой меди и разливка ее в крупные слитки.

Важным средством повышения производительности конвертеров является механизация прочистки фурм. По литературным данным, применение фурмовочных машин на ряде зарубежных заводов позволило повысить пропускную способность конвертеров по дутью на 15% по сравнению с ручной фурмовкой. Так, на заводе «Чино», применяющем механические фурмовочные машины системы «Кеннекотт», расход воздуха достигает 850 м³/мин на один конвертер (см. табл. 46). Выплавка меди на работающий конвертер резко возросла в результате увеличения минутного объема дутья, а также контроля за работой конвертеров, осуществляемого при помощи весовых питателей флюса, расходомеров дутья, интеграторов и пирометров.

Для уменьшения продолжительности простоев при сливе шлака и заливке штейна стараются увеличить продолжительность продувки очередной порции штейна, особенно после зарядки конвертера, и сливать шлак в ковши возможно большей емкости (~7—8 м³). Применяют также каскадное расположение ковшей, что позволяет сливать сразу два ковша шлака и заливать два ковша штейна.

В качестве флюсов в настоящее время широко используют золотосодержащие и медные руды. Флюсы шихтуют, после чего они обычно содержат 65—75% SiO₂ и 6—12% Al₂O₃. Для улучшения условий шлакообразования большое значение имеют их гранулометрический состав и отсутствие влаги. Использование классифицированного флюса ускоряет его растворение и сокращает образование пыли. На некоторых отечественных и зарубежных заводах весь флюс стараются по возможности перерабатывать в конвертерах, так как при этом сокращается количество твердого флюса, загружаемого в отражательную печь, и экономится топливо на его расплавление. На большинстве заводов загрузку флюса в конвертер осуществляют транспортерами через горловину. Такая практика дает возможность вводить флюс

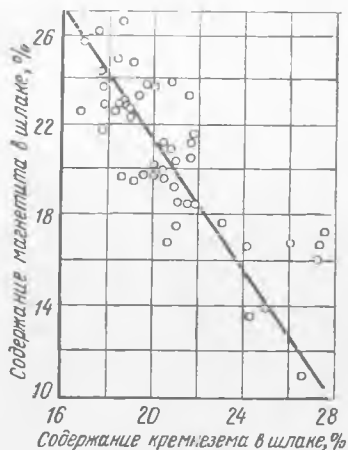


Рис. 61. Изменение содержания магнетита в конвертерном шлаке в зависимости от содержания в нем кремнезема

в конвертер, находящийся под дутьем, что позволяет сократить его простой. Использование конвертеров под дутьем на разных заводах колеблется от 65 до 75%.

Состав получаемых конвертерных шлаков зависит от способа их дальнейшей переработки. При сливе шлаков в отражательную печь целесообразно иметь в них повышенное содержание SiO_2 (27—29%). Такие шлаки характеризуются невысоким содержанием магнетита (рис. 61). С другой стороны, в последние годы наблюдается тенденция исключения конвертерных шлаков из шихты отражательных печей и переработки их флотацией (завод «Наосима», «Калентос» и др.). Для успешной флотации конвертерных шлаков содержание SiO_2 в них должно быть небольшим (~18—20%).

При конвертировании никельсодержащих медных штейнов (26—31% Cu, 2—3% Ni) первый период процесса осуществляют по обычной технологии. Во втором периоде конвертирования необходимо поддерживать особый температурный режим¹. Температура ванны, определяемая условиями перевода никеля в шлак, должна быть ниже 1250° С. Для более полного удаления никеля и связывания его в ферриты в белом мате следует оставлять 2—3% Fe. После образования сухого никелевого шлака за 10—15 мин до конца операции в конвертер загружают 15—20 т медного скрапа или оборотов в виде чушек черновой меди. Заканчивать процесс получения меди необходимо при температуре 1150—1180° С и ниже. Готовую медь сливают из-под шлака, который задерживают на горловине порогом из глины. Сухой никелевый шлак направляют для переработки в конвертеры никелевого производства.

Конвертирование полиметаллических штейнов

Режим конвертирования полиметаллических штейнов с содержанием меди 20—35% не отличается существенно от режима конвертирования обычных штейнов. Химический состав черновой меди приведен в табл. 47.

Залитый в конвертер штейн продувают 5—10 мин для разогрева расплава, затем загружают кварцевый флюс, холодные материалы и производят дальнейшую продувку до получения шлака. Шлак сливают, в конвертер заливают дополнительное количество штейна и загружают новые порции холодных материалов и кварцевого флюса. Набор штейна, продувку и слив шлака продолжают до тех пор, пока в конвейтере не накопится достаточное количество обогащенного штейна, близкого по составу к составу белого матта.

В первый период конвертирования возгоняется до 40—50% свинца, 25—30% его от общего количества в исходном штейне

¹ Мечев В. В. Конвертирование никельсодержащих медных штейнов. М., «Металлургия», 1973. 184 с. с ил.

Химический состав черновой меди, по ОСТу

Марка меди	Химический состав, %					
	Cu, Ag, Au, не менее	Примеси, не более				
		Sb	As	Ni	Bi	всего
МЧ1	99,4	0,03	0,03	0,2	0,005	0,60
МЧ2	99,2	0,08	0,08	0,3	0,010	0,80
МЧ3	98,8	0,15	0,15	Не лимит.	0,020	1,20
МЧ4	98,3	0,20	0,20	»	0,030	1,70
МЧ5	97,5	0,30	0,30	»	0,040	2,50
МЧ6	96,0	0,35	0,35	»	0,050	4,00

переходит в шлак, остальная часть (25—30%) остается в белом матте. Как отмечалось выше, большая часть цинка (до 75% и больше от общего содержания в штейне) переходит в шлак; до 15—20% всего цинка испаряется и улавливается из газов вместе с соединениями свинца при тонкой газоочистке. Шлаки первого периода конвертирования полиметаллических штейнов имеют следующий состав: 1,5—2,0% Cu; 3,5—5,0% Pb; 8—11% Zn; 1,2—1,5% S; 38—42% Fe; 20—23% SiO₂.

Перед началом второго периода конвертирования производят «холостую» продувку обогащенного штейнового расплава с целью максимально возможного окисления и перевода в шлак железа и других примесей. Однако в этом случае белый матт получается не таким чистым, как при конвертировании обычных медных штейнов. В нем содержится: 70—72% Cu, 4—6% Pb, 2—3% Fe, 1,0—1,2% Zn, ~20% S.

При последующей продувке белого матта металлический свинец концентрируется в меди, некоторая же его часть окисляется, переходя в шлак второго периода. В конце второго периода процесса получают некондиционную черновую медь с содержанием 80—90% Cu, 5—10% Pb и 1—2% S. Для получения марочной черновой меди (98,0—98,5% Cu) производят «передув» меди в течение 5—7 мин, при этом происходит дополнительное окисление и ошлакование свинца, сопровождаемое значительным окислением меди. Шлаки второго периода содержат 40—45% Cu, 8—12% Pb, 12—16% Fe, 1,5—3,0% S. Они являются обратным продуктом, возвращаемым на переработку в конвертер. Загрузка кокса в конвертер при доводке металла позволяет увеличить улетучивание свинца и уменьшает выход шлаков за счет восстановления Cu₂O. Прямое извлечение меди в черновой металл составляет 83—86%, с учетом переработки шлаков второго периода извлечение меди увеличивается до 92—95%.

Практика конвертирования богатых полиметаллических штейнов имеет значительные отличия от технологии, описанной выше

вследствие напряженного теплового баланса процесса, проводимого в конвертерах небольшой емкости. Конвертирование богатого полиметаллического штейна (до 57% Cu, 12% Pb, 6% Fe, 4,5% As) осуществляют на металлургическом заводе «Тсумеб» (ЮАР). Количество тепла, выделяемое при продувке такого штейна с большим содержанием свинца, примерно эквивалентно количеству тепла, выделяемому при продувке белого матта. Поэтому процесс ведут при ограниченной добавке холодных материалов, расход которых составляет около 10% от массы штейна. В начале продувки на медь в конвертер загружают 0,5 т железного скрапа, при окислении которого выделяется дополнительное количество тепла. Образующийся магнетит участвует в образовании шлаков второго периода.

В черновой меди содержится 3,5% Pb и 5% As. Для удаления этих примесей также производят «передув» черновой меди в течение 8 мин с получением медноокисного шлака, а затем наводят содовые шлаки. После проведения указанных операций содержание свинца и мышьяка в черновой меди снижается соответственно до 0,025 и 0,15%.

Основными недостатками процесса конвертирования полиметаллических штейнов необходимо считать ошлакование цинка и низкое извлечение свинца в тонкую пыль. Возможно увеличение извлечения свинца и цинка в случае конвертирования полиметаллических штейнов без добавки кварцевого флюса. Опыт такого конвертирования на заводе в Туэле (США) показал возможность отгонки с газами до 75—80% Pb и около 50% Zn от общего содержания каждого металла в штейне. Обогащенный медью расплав переливали в другой конвертер, где перерабатывали на черновую медь обычным способом, т. е. с добавкой кварцевого флюса. При таком способе получают уменьшенное количество оборотных шлаков, но конвертер быстро зарастает магнетитовыми настылями и производительность его резко снижается. Этот процесс оказался в конечном итоге экономически невыгодным и промышленного применения не нашел.

Значительные улучшения в процессе конвертирования полиметаллических штейнов с применением кварцевого флюса могут быть внесены при использовании во второй стадии процесса твердого, жидкого или газообразного восстановителя. Это позволяет вместе со штейнами вести переработку в конвертере медно-цинковых промпродуктов и полиметаллических концентратов, получаемых при обогащении труднофлотируемых полиметаллических руд. Такой способ для переработки медно-цинковых руд был испытан в середине 30-х годов на заводе в Кларксдейле (США), а позднее его применяли на корейском заводе «Нампхо». Аналогичный способ, получивший название пироселекции, был освоен также в промышленном масштабе в Советском Союзе. Принципиальная схема переработки медно-цинковых концентратов способом пироселекции показана на рис. 62.

Способ состоит из трех основных стадий. В первой стадии происходит расплавление концентрата и частичное окисление сульфидов. В предварительно разогретый конвертер заливают жидкий штейн и продувают воздухом в течение нескольких минут. Затем в конвертер порциями загружают медно-цинковый концентрат или промежуточный продукт. Флюсы в конвертер на всех

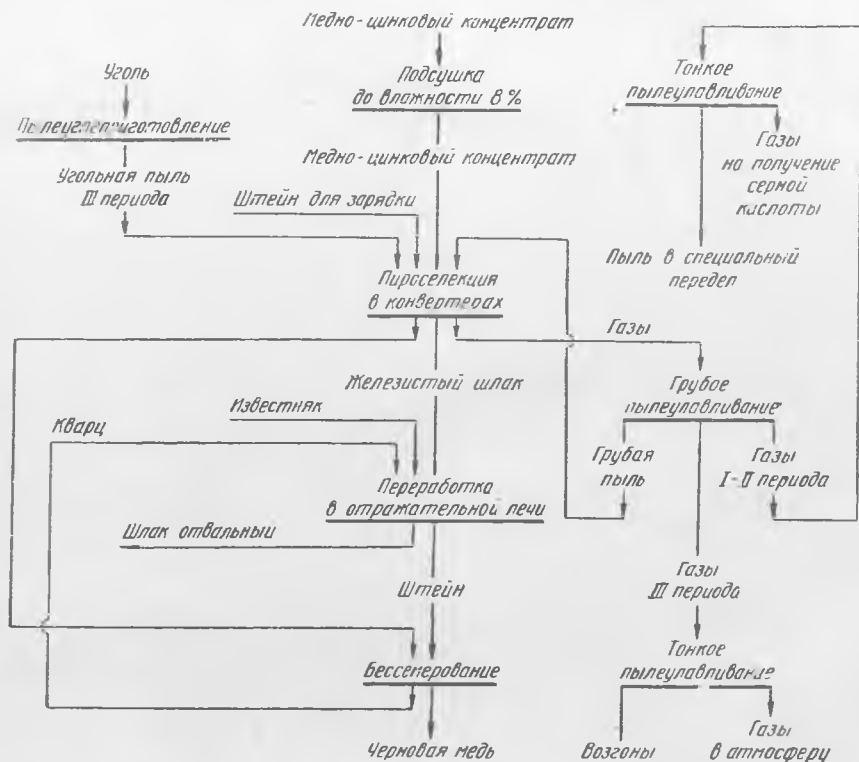


Рис. 62. Схема переработки медно-цинкового концентрата способом пироселекции в конвертере

стадиях процесса не вводят. Расплавление добавляемых материалов происходит за счет тепла, выделяемого при окислении сульфидов. Расчеты теплового баланса первой стадии пироселекции показывают, что для поддержания температуры расплава в конвертере при загрузке и плавлении концентратов не ниже 1200°C необходимо окислить не менее 10% сернистого железа, содержащегося в загруженных в конвертер материалах. Отношение массы штейна к массе переработанного медно-цинкового продукта составляет $1:2,0-2,5$. Газы первой стадии процесса богаты по содержанию SO_2 и сравнительно бедны парами цинка в связи с малой летучестью ZnS .

Вторая стадия — окисление сульфидов расплава отличается от обычного конвертирования штейнов тем, что продувку ведут без добавки флюсов. Железо окисляется до магнетита, медь — частично до закиси, свинец, цинк и кадмий — до соответствующих окислов. Окисление сульфидов частично протекает по реакциям взаимодействия их с магнетитом. Температура расплава к концу второй стадии процесса повышается до 1350°C . Во второй стадии процесса свинец улетучивается практически полностью, а цинк в количестве 40—50% от его общего количества остается в шлаке в виде окисленных соединений. Окисление сульфидов во второй стадии не доводят до конца. Чтобы предупредить чрезмерное образование магнетита и резкий рост температуры внутри конвертера, в расплаве к концу периода окисления оставляют около 15% серы.

В третьей стадии — восстановлении расплава — через ванну конвертера продувают смесь восстановителя и воздуха при некотором недостатке последнего. Расход восстановителя и воздуха регулируют таким образом, чтобы соотношение $\text{CO} : \text{CO}_2$ в продуктах сгорания поддерживалось равным 60 : 40. Температура ванны расплава в третьей стадии процесса должна составлять $1350\text{—}1450^{\circ}\text{C}$. В этих условиях магнетит восстанавливается до закиси железа, а Cu_2O и ZnO — до металлов. По окончании отгонки цинка конвертер поворачивают в нерабочее положение и дутье отключают. При отстаивании получают три слоя расплава: железистый шлак, богатый по содержанию меди сульфидный расплав и металлическую медь. Шлак направляют в отражательную печь, а нижние слои расплава — в работающий конвертер для доводки до черновой меди.

При хорошо налаженном процессе конвертирования полиметаллических штейнов с присадкой полиметаллических концентратов и с применением восстановителя удастся извлечь в тонкие пыли 80% Zn и 90% Pb ; в возгоны переходят также кадмий, индий и некоторые другие редкие и рассеянные элементы. Конвертерные шлаки содержат 1,5—3,0% Cu , 1,0—1,5% Zn и десятки доли процента свинца. Расход восстановителя составляет около 20% от массы перерабатываемого концентрата и зависит от содержания в нем цинка.

Конвертирование черной меди

Химический состав черной меди и продуктов ее конвертирования приведен в табл. 48. В тепловом отношении процесс конвертирования черной меди является напряженным, так как обычные статьи потерь тепла дополняются эндотермическими процессами испарения металлов и их соединений, и приход тепла от окисления присутствующих примесей не всегда покрывает эти потери. Поэтому в конвертер загружают кокс, т. е. ведут окислительно-восстановительный процесс, в котором значительную долю тепла

Химический состав черной меди и продуктов ее конвертирования. %

Материалы и продукты	Cu	Zn	Sn
Черная медь	80—87	3—6	0,7—1,8

При конвертировании черной меди без добавки штейна

Черновая медь	97,0—98,5	Сл.	0,01—0,12
Конвертерный шлак	12—22	6—12	2,5—4,5
Тонкая пыль	0,6—1,1	59—68	1,4—3,0

При конвертировании черной меди совместно со штейном

Обогащенный расплав перед переливом	80—82	1—5,8	0,3—0,4
Конвертерный шлак	4—8	2—5	1,3—1,5
Тонкая пыль	0,8—1,2	58—65	0,8—1,5

Продолжение табл. 48

Материалы и продукты	Fe	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Черная медь	2—4	—	—	—

При конвертировании черной меди без добавки штейна

Черновая медь	—	—	—	—
Конвертерный шлак	20—30	—	10—15	8—10
Тонкая пыль	1—1,2	—	—	—

При конвертировании черной меди совместно со штейном

Обогащенный расплав перед переливом	2—4	10—12	—	—
Конвертерный шлак	50—54	1,2—1,8	7—15	4—6
Тонкая пыль	1—1,4	0,6—0,8	0,6—0,8	1—1,2

получают за счет горения углерода кокса. В зависимости от расхода кокса конвертерные газы при переработке черной меди содержат от 2,2 до 10,4% CO₂, до 0,4% CO, 0,2—0,8% O₂.

При конвертировании черной меди применяют добавку кварцевого флюса, в зависимости от состава исходной меди содержание SiO₂ в получаемом шлаке может изменяться от 6 до 20%. При содержании SiO₂ в шлаке выше 15% растет концентрация Ni и Sb в меди, поэтому более высокое содержание SiO₂ в конвертерном

шлаке нежелательно. Конвертерные шлаки получают в количестве 25—30% от массы черной меди, в том числе 8—10% оборотного шлака. По содержанию меди они значительно богаче шлаков обычного конвертирования (табл. 48). В застывших шлаках, как показали результаты изучения их рационального состава, проведенного в УПН, около половины и более меди может присутствовать в окисленной форме (силикаты, ферриты и т. д.), олово в основном (~на 98%) находится в виде окисленных соединений. Выход конвертерной меди составляет 86—92% от массы черной меди. Распределение меди и примесей между продуктами конвертирования было представлено в табл. 43.

Продолжительность конвертирования составляет 2,5—3 ч. Расход воздуха в зависимости от состава черной меди составляет 250—600 м³ на 1 т конвертерной меди, расход кварцевого флюса 5% и кокса 0,5% от ее массы.

Медеплавильные заводы, совмещающие переработку первичного и вторичного сырья, ведут конвертирование черной меди с некоторыми изменениями по сравнению с описанной технологией (по способу так называемой «пироселекции вторичных материалов»). В этом случае конвертер первоначально загружают коксом и холодными вторичными оборотными материалами, а затем заливают штейн. После расплавления всех холодных материалов в конвертер загружают новую порцию кокса, заливают черную медь и осуществляют продувку до получения шлака и богатого по содержанию меди расплава. После слива шлака богатый расплав, содержащий 60—80% Cu и 10—12% S, переливают в другой конвертер, куда также сливают белый матт от конвертирования первичных штейнов, и продувают здесь до получения товарной меди.

Отношение твердых материалов к жидкому штейну в первой стадии процесса составляет 1,0—1,5 : 1. Шлак, получаемый при конвертировании черной меди с холодными добавками и первичным штейном, содержит 2,5—5,0% Cu, 3—4% Zn, 50—55% Fe, около 10—12% ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$). Общая продолжительность процесса в этом случае составляет 4—5 ч. Извлечение цинка в тонкие возгоны достигает 80—82%, расход кокса составляет около 3% от массы твердых материалов и штейна или примерно 900 кг на 1 т цинка.

§ 6. ПЕРЕРАБОТКА МЕДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ В КОНВЕРТЕРАХ

Для интенсификации процесса конвертирования штейнов большое значение имеет применение дутья, обогащенного кислородом. Промышленные испытания, проведенные в 1958—1961 гг. Балхашским горно-металлургическим комбинатом совместно с Уральским филиалом АН СССР и Гинцветметом, показали, что производительность конвертеров возрастает примерно пропорционально увеличению степени обогащения дутья кислородом; при содержа-

нии кислорода в дутье 24—27% концентрация SO_2 в конвертерных газах первого периода повышается соответственно на 1,5—2,5%; температура в конвертере за счет тепла экзотермических реакций может повышаться до 1350—1400° С и для ее снижения необходимо перерабатывать увеличенное количество холодных материалов, в качестве которых могут быть использованы медные концентраты.

Плавка концентратов в конвертерах на дутье, обогащенном кислородом, имеет следующие преимущества по сравнению с обычной технологией: более высокое извлечение меди и серы в соответствующие продукты благодаря совмещению процессов плавки и конвертирования в одном агрегате, минимальные капитальные затраты на модернизацию существующего оборудования, исключение части затрат на плавку рудного сырья и интенсификация процесса.

Впервые способ плавки подсушенных окатышей из концентрата в конвертерах на дутье, обогащенном кислородом, был внедрен на заводе «Хитати» (Япония). При плавке концентрата в конвертере на воздушном дутье тепловой баланс получается с дефицитом тепла, а при дутье, обогащенном кислородом до 35%, имеется даже некоторый избыток тепла, что позволяет перерабатывать в небольшом конвертере (2,6 × 5,0 м) практически неограниченное количество концентрата с расходом горячего штейна только на зарядку конвертера. Конвертерные шлаки, содержащие 18—20% SiO_2 , направляют на переработку флотацией. В хвостах от переработки шлаков содержится около 0,3% Cu, 45—50% Fe. Внедрение этого способа взамен шахтной плавки агломерата позволило увеличить производительность завода более чем в два раза. Извлечение меди в черновую медь повысилось от 97,0 до 98,2% главным образом за счет снижения потерь со шлаками и не уловленной пылью. Качество получаемой черновой меди несколько улучшилось по сравнению с воздушным дутьем.

В Советском Союзе плавка гранулированных медных концентратов в конвертерах с использованием дутья, обогащенного кислородом, внедрена на Балхашском горно-металлургическом комбинате. Из имеющегося на комбинате сырья джекказганский медный концентрат, содержащий до 40% Cu, 27% SiO_2 и 17% S, является наиболее выгодным материалом для переработки в конвертерах в качестве холодных присадок.

Загрузку в конвертер окатышей, полученных из концентрата и пылей металлургического производства (см. главу I), осуществляют с помощью автоматического ленточного дозатора и вибропитателя. Таким же способом подают в конвертер кварцевую руду. Обогащение дутья кислородом осуществляют в течение первого периода процесса, второй период ведут на воздушном дутье.

Результаты конвертирования медных штейнов на БГМК в обычном режиме и с использованием дутья, обогащенного кислородом до 25,2%, приведены в табл. 49. Из этой таблицы следует,

Технологические показатели конвертирования медных штейнов на воздушном и обогащенном кислороде дутье

Показатели	Режим дутья	
	воздушный	обогащенный кислородом до 25,2%
Переработано по массе к горячему штейну, %:		
окатышей	—	40,5
холодных присадок	14,4	16,8
кварцевой руды	23,5	13,5
Получено, %:		
шлака первого периода	100,0	111,7
шлака второго периода	100,0	124,8
черновой меди	100,0	122,2
Общая продолжительность, ч-мин:		
всей плавки	9-22	10-15
всего дутья	6-53	7-18
Использование конвертера под дутьем, %	68,8	66,2
Расход, тыс. м ³ /ч:		
воздуха	34,1	30,7
кислорода	—	2,6
Температура шлака в первом периоде, °С	1284	1206
Запыленность газов, г/м ³ :		
после пылевой камеры	3,86	5,3—7,0
перед сухими электрофильтрами	3,5—3,7	3,5—3,7
Содержание SO ₂ в газах, %	4,3	5,5

что средний проплав гранулированного концентрата составил примерно 40% от массы горячего штейна, при этом общая продолжительность процесса существенно не изменилась. Удельный расход технологического кислорода на 1 т концентрата составил 112 м³ или 45 м³ на 1 т горячего штейна.

В процессе проведения испытаний было установлено влияние продолжительности и порядка загрузки окатышей в конвертер на содержание меди в шлаке. Загрузку концентрата в конвертер необходимо вести только в начальный период его работы под дутьем после слива шлака с тем, чтобы осталось достаточно времени на полное расплавление концентрата и отработку шлака. Флюсы загружают перед окончательной отработкой шлака.

При переработке концентрата в конвертерах количество шлака первого периода увеличилось на 12% из-за поступления с концентратом компонентов пустой породы. Производительность конвертеров по черновой меди повышается пропорционально увеличению концентрации кислорода в дутье и количеству загруженного концентрата. Средняя температура шлака в первом периоде

оказалась несколько ниже, чем при воздушном дутье. Соответственно не было отмечено и снижения стойкости футеровки фурменного пояса, несмотря на обогащение дутья кислородом до 25—27%. Плавка в конвертерах окатышей концентрата и обогащенных свинцом пылей привела к некоторому снижению качества черновой меди. Извлечение меди в черновой металл из концентрата увеличилось на 1,22% по сравнению с обычной технологией, возгонка рения составила 93,6%.

Плавка концентратов в конвертерах позволила повысить концентрацию SO_2 в газах первого периода. Конвертеры оборудовали новой системой индивидуального отсоса газов, включающей

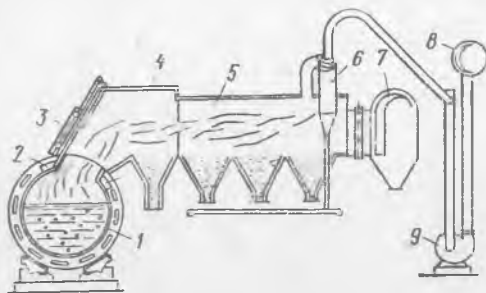


Рис. 63. Схема индивидуального отсоса газа от конвертера:

1 — конвертер; 2 — передний и задний фартуки; 3 — заслонка; 4 — водоохлаждаемый напыльник; 5 — пылевая камера; 6 — циклон; 7 — газоход вентиляционных газов; 8 — скоростной газоход богатых газов; 9 — дымосос

водоохлаждаемые напыльники, пылевые камеры, скоростные газоходы и средства управления комплексом (рис. 63). Использование этой системы позволяет поддерживать в напыльниках конвертеров постоянное разрежение и снижать загазованность в цехе, стабилизировать концентрацию SO_2 в газе, поступающем на производство серной кислоты, и повысить комплексность использования сырья.

В целом освоение плавки

концентратов в конвертерах привело к улучшению технико-экономических показателей, в частности к увеличению производства меди и серной кислоты при снижении себестоимости продукции. Способ плавки концентратов в конвертерах на дутье, обогащенном кислородом, кроме завода «Хитати», был внедрен также на ряде других зарубежных предприятий, в частности на заводах «Гарфилд», «Чино» и «Хейден» (США), «Коппер-Клифф» (Канада) и «Эль-Тениенте» (Чили). В настоящее время за рубежом этим способом получают более 500 тыс. т черновой меди в год. На заводе «Гарфилд» в конвертерах перерабатывают 1000—1200 т концентрата и цементной меди в сутки, используя для плавки остальной шихты лишь две отражательные печи вместо трех. Содержание кислорода в дутье составляет 29%, его расход 105—190 м³ на 1 т концентрата. Содержание SO_2 в конвертерных газах увеличилось с 4,0—4,5% до 6,5—9,0%. В медной ветви завода «Коппер-Клифф» в конвертерах плавят медные концентраты, в том числе концентраты, полученные при флотационном разделении медно-никелевого файнштейна. С целью упрощения подготовки шихты перерабатывают неокатанный концентрат влажностью 8—12%, подаваемый в конвертеры пушками Гарра.

Наряду с отмеченными выше преимуществами способа плавки концентратов в конвертерах по сравнению со стандартной схемой, он имеет и ряд недостатков. К ним относятся периодичность процесса, снижающая эффективность применения кислорода и использования SO_2 , а также увеличенный износ огнеупоров, наблюдаемый на некоторых заводах. В связи с этим японские заводы «Саганосеки» и «Хитати» заменяют переработку концентратов в конвертерах плавкой их во взвешенном состоянии, позволяющей непрерывно получать газы с высокой концентрацией SO_2 и богатые штейны: в ряде стран ведут интенсивные исследования и испытания непрерывных процессов получения меди.

§ 7. КОНТРОЛЬ И АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА КОНВЕРТИРОВАНИЯ

В последние годы уделяется большое внимание повышению уровня автоматизации процесса конвертирования. Принципиальная схема автоматического контроля и регулирования отдельных параметров в процессе конвертирования штейнов показана на рис. 64. В схему автоматизации передела входят:

1. Контроль температуры ванны в конвертере и газов в напыльнике. Температура ванны конвертера измеряется двумя радиационными пирометрами в период нахождения конвертера под дутьем и при повороте его на слив. Импульс с пирометров передается на сигнализирующий потенциометр. Температура газов в напыльнике контролируется термопарой и милливольтметром.

2. Контроль положения конвертера осуществляется сельсин-датчиком, связанным с осью конвертера, и сельсин-приемником, вынесенным на щит КИП.

3. Контроль и регулирование давления конвертерных газов в напыльнике. Давление регулируется перемещением шибера, расположенного в газоходе.

4. Контроль режима дутья: измерение расхода и давления воздуха, регистрация времени нахождения конвертера под дутьем.

5. Открытие и закрытие задвижек на дутьевом и сбросовом воздухопроводах при поворотах конвертора под дутье на слив. При повороте конвертера на слив автоматически через промежуточные блоки команда подается исполнительным механизмом, которыми одновременно закрывается задвижка на дутьевом воздухопроводе и открывается на воздухопроводе сброса дутья. При повороте конвертера под дутье происходят обратные перемещения.

6. Управление системой перекрывающих устройств на газоходе конвертера. Одновременно с перемещениями, указанными в п. 5, автоматически переключаются перекрывающие устройства на газоходе конвертера, позволяющие направлять газы соответственно в дымовую трубу либо на сернокислотное производство.

7. Автоматический поворот конвертера. Схема предусматривает предохранение фурм от заливки расплавом при падении

давления в воздушной магистрали или при аварийном отключении воздуха. Вначале замыкается контакт сигнализатора падения давления; через промежуточное реле включается электродвигатель поворота конвертера.

Кроме узлов, указанных на схеме на ряде предприятий, производится автоматизация также следующих операций:

а) механическая прочистка фурм;

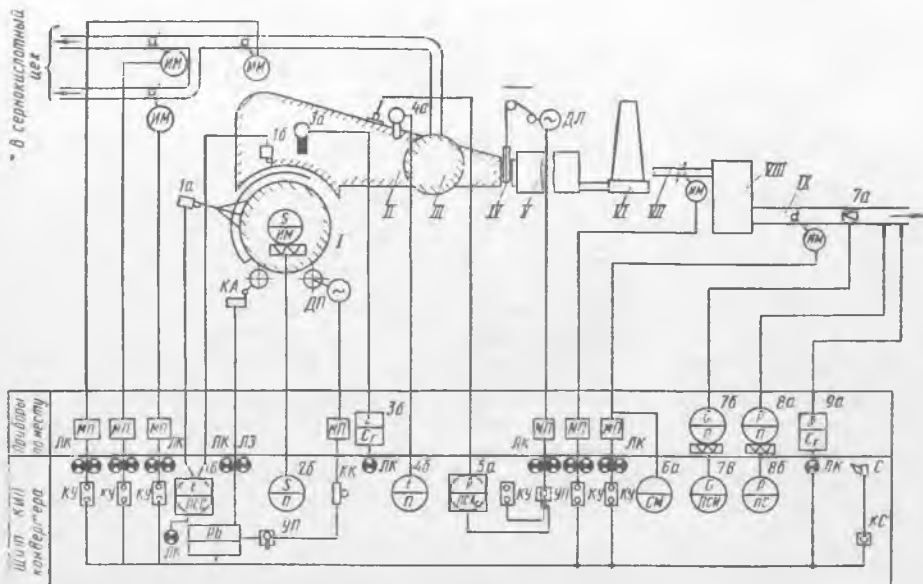


Рис. 64. Принципиальная схема автоматического контроля и регулирования отдельных параметров процесса конвертирования:

I — конвертер; II — напыльник; III — газосборник; IV — шибер; V — пылевая камера; VI — дымовая труба; VII — воздуховод сброса; VIII — ресивер; IX — воздуховод дутья.

Контроль температуры в конвертере:

1а, 1б — радиационные пирометры; 1в — сигнализирующий потенциометр; ЛК — сигнальные лампы.

Контроль положения конвертера:

2а — сельсин-датчик; 2б — сельсин-приемник

Контроль водяного охлаждения:

3а, 3б — биметаллическое температурное реле.

Контроль температуры отходящих газов:

4а — термопара; 4б — милливольтметр.

Регулирование давления газов в напыльнике:

5а — регулятор малых давлений; УП — переключатель управления с ручного на автоматическое и обратно; КУ — кнопки ручного управления; МП — магнитный пускатель; ДЛ — электродвигатель лебедки подъема шибера.

Контроль времени, расхода и давления дутья:

6а — счетчик времени; 7а — измерительная диафрагма; 7б — дифманометр; 8а — сильфонный манометр; 7в, 8б — вторичные приборы.

Автоматический поворот конвертера:

9а — сигнализатор падения давления; РБ — релейный блок; КК — командоконтроллер поворота конвертера; ДП — электродвигатель поворота конвертера; С — сирена; КС — кнопка съема сигнала.

Автоматическое включение и выключение дутья, поворот заслонок на газоходе и на всасывающем отверстии вентиляторов сернистого газа; КА — командоаппарат поворота конвертера; РБ — релейный блок; ИМ — исполнительные механизмы, поворачивающие заслонки в дутьевом и сбросном воздуховодах и газоходах в сернистом газе.

б) контроль содержания SO_2 в конвертерных газах и их запыленности;

в) регулирование температуры в конвертере автоматической дозировкой загрузки холодных материалов (концентрата).

Гинцветмет разработал спектроскопический метод визуального контроля готовности белого матта.

В конце первого периода конвертирования в спектре пламени появляются две узкие молекулярные полосы (в области спектра 5400—5100 Å), наиболее заметные при содержании в расплаве 77,5% меди и более. Для определения готовности белого матта предложен экспрессный анализ сульфидного расплава, основывающийся на определении разности электропроводностей FeS и Cu_2S ¹. Этот момент, соответствующий минимальной проводимости расплава, можно фиксировать с помощью специального зонда, соединенного с быстроедействующим самописцем.

Для контроля окончания процесса может быть использована зависимость содержания SO_2 в газах от продолжительности продувки в конце доводки меди, определяемая с помощью автоматического газоанализатора. Для реализации задачи рационального управления процессом конвертирования штейнов с переработкой гранулированного концентрата НИИАвтоматикой разработана автоматизированная система управления материальными потоками процесса в разомкнутом режиме («советчик мастера»).

Опытный образец системы смонтирован на конвертере одного из медеплавильных заводов и находится в стадии промышленного освоения. Система (рис. 65) действует следующим образом. С помощью вычислительного устройства определяют значения косвенных параметров процесса и интегральные значения материальных потоков. Эти значения дублируются на цифровом табло, установ-

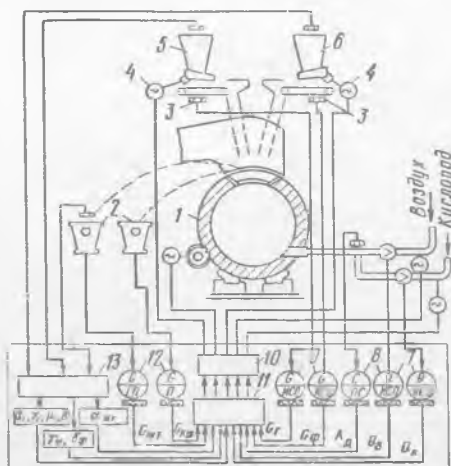


Рис. 65. Принципиальная схема автоматического управления материальными потоками процесса конвертирования медных штейнов в разомкнутом режиме:

1 — конвертер; 2 — ковш для штейна и шлака; 3 — весоизмеритель дозатора ЛДА-60; 4 — бункер для флюса; 5 — исполнительные устройства; 6 — бункер для гранул; 7 — вторичный прибор ДСР1-23; 8 — газоанализатор МТК-14; 9 — электронный прибор ЭПИД-20; 10 — цифровое табло; 11 — вычислительное устройство; 12 — крановые тендометрические весы 596К-50; 13 — флюоресцентный рентгеноспектральный квантометр ФРК

¹ M a n n J. — «Design News», 1967, v. 22, № 25, p. 85—88.

ленном у пульта управления конвертером. Наблюдая за значением косвенных параметров, конвертерщик осуществляет загрузку гранул и флюса, а также подачу в конвертер дутья до тех пор, пока не наступает равенство между косвенными параметрами и интегральными значениями материальных потоков.

В качестве косвенных параметров выбраны:

а) максимально возможное количество перерабатываемых гранул (G'_1), эквивалентное избыточному теплу первого периода;

б) расчетное количество кремнистого флюса (G'_ϕ), эквивалентное необходимому количеству кремнистого флюса;

в) количество дутья в первом периоде конвертирования ($Q'_{дI}$), эквивалентное продолжительности первого периода конвертирования;

г) количество образовавшегося конвертерного шлака ($G'_{кш}$), эквивалентное времени обработки конвертерного шлака;

д) количество дутья во втором периоде конвертирования ($Q'_{дII}$), эквивалентное продолжительности второго периода конвертирования.

Косвенные параметры процесса являются функцией следующих величин:

$$\left. \begin{aligned} G'_Г &= f_1(G_{шт}, \alpha_{шт}, \lambda_d, \alpha_Г, \gamma_Г, \delta_Г, \mu_Г); \\ G'_\phi &= f_2(G_{шт}, \alpha_{шт}, G'_Г, \gamma_Г, \delta_Г, \delta_\phi); \\ Q'_{дI} &= f_3(G_{шт}, \alpha_{шт}, G'_Г, \alpha_Г, \gamma_Г, \mu_Г); \\ G'_{кш} &= f_4(G_{шт}, \alpha_{шт}, G'_\phi, G'_Г, \alpha_Г); \\ Q'_{дII} &= f_5(G_{шт}, \alpha_{шт}, G'_Г, \alpha_Г, G'_{кш}), \end{aligned} \right\} \quad (81)$$

где $G_{шт}$ — количество штейна, загружаемого в конвертер;
 λ_d — содержание кислорода в дутье;
 $\alpha_{шт}$ — содержание Cu (доли единицы) в штейне;
 $\alpha_Г, \gamma_Г, \delta_Г, \mu_Г$ — содержание Cu, Fe, SiO₂, S в гранулах;
 δ_ϕ — содержание SiO₂ во флюсе.

Информацию, необходимую для определения косвенных параметров, исходя из приведенной системы уравнения, вводят в вычислительное устройство вручную. Опытная эксплуатация показала, что система позволяет в среднем сократить продолжительность процесса на 7% и увеличить переработку гранулированного концентрата на 8% от массы штейна. Ожидается также увеличение срока службы огнеупорной футеровки.

Следует отметить, что осуществление полной автоматизации процесса конвертирования штейнов осложняется его периодичностью.

Внедрение аппаратов, работающих в непрерывном режиме, будет способствовать также и решению задачи комплексной автоматизации процесса.

§ 8. ПЕРСПЕКТИВЫ ДАЛЬНЕЙШЕГО УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ПРОЦЕССА КОНВЕРТИРОВАНИЯ

Дальнейшее развитие процесса конвертирования медных и полиметаллических штейнов осуществляется в основном по двум направлениям: 1) усовершенствование существующего процесса и 2) создание новых высокоинтенсивных процессов и аппаратов.

Большое влияние на выбор технологии переработки сульфидных материалов в целом и на процесс конвертирования в частности оказывают положения об охране окружающей среды.

С целью повышения эффективности работы горизонтальных конвертеров увеличивают их размеры, совершенствуют воздухоподводящую систему, применяют механическую прочистку фурм и дутья, обогащенного кислородом, внедряют и автоматизируют и экспрессный контроль продуктов, тщательно герметизируют напыльники и утилизируют тепло отходящих газов. Емкость конвертеров увеличивают до 125—150 т с доведением их размеров до $4,25-4,5 \times 10,0-10,7$ м.

Одним из возможных путей совершенствования процесса является вдувание шихты (концентратов и флюсов) в расплав через фурмы при обогащении дутья кислородом. Результаты полупромышленных испытаний показали, по данным И. Монтильо, что получаемые в этом случае конвертерные шлаки имеют невысокое содержание магнетита (8—12%); пылевыхос не превышает 0,9% от массы шихты. При подаче шихты с дутьем следует ожидать повышения производительности конвертера на единицу дутья (поскольку уменьшается непроизводительная затрата кислорода на окисление железа до магнетита), а также улучшения условий службы огнеупорной футеровки в области фурм за счет снижения температуры дутьевого факела. На одном из отечественных медеплавильных заводов освоена подача в расплав через фурмы оборотных металлургических пылей.

Для улучшения санитарно-гигиенических условий труда в конвертерных цехах на некоторых зарубежных заводах применяют индивидуальные укрытия с раздвижными стенками для каждого конвертера (так называемые «шведские домики»), оборудованные системой эвакуации выделяющихся газов. Этот опыт заслуживает распространения и на отечественных заводах.

Однако горизонтальным конвертерам с боковым дутьем присущ ряд недостатков, основными из которых являются периодичность процесса и ограниченная возможность обогащения дутья кислородом, определяемая стойкостью футеровки.

В последние годы разработано несколько вариантов подачи дутья, в том числе кислородного, через вертикальную фурму в агрегаты периодического или непрерывного действия. В Советском Союзе вертикальные кислородные конвертеры применены для переработки ферроникеля на Побужском никелевом заводе (см. гл. IV), а также будут использованы на комбинате «Североникель»

и Норильском горно-металлургическом комбинате для переработки белого матта, а также медного и никелевого концентратов, получаемых при разделительной флотации медно-никелевого файнштейна.

Переработка белого матта и богатых концентратов в кислородных конвертерах позволит исключить печи для плавки концентратов, сократить продолжительность конвертирования и повысить содержание SO_2 в отходящих газах до 70%. В вертикальных конвертерах могут быть осуществлены также операции огневого рафинирования получаемой черновой меди, в частности восстановление Cu_2O при продувке расплава топливно-кислородной смесью. Большой практический интерес представляют результаты испытаний по вакууммированию металлических расплавов, проведенных Гипроникелем на Ново-Тульском металлургическом заводе с использованием стандартного оборудования. Кратковременное (10—15 мин) вакууммирование расплавов при остаточном давлении до 67 Н/м^2 позволяет резко интенсифицировать дегазацию металла и удаление летучих примесей.

Ряд подобных технологических вариантов переработки медных штейнов и концентратов предложен за рубежом. В частности, фирма «Кайзер Инженерс» (США) предлагает перерабатывать концентраты, подаваемые пневматически совместно с флюсами в расплав, в вертикальном конвертере типа сталеплавильного с обогащением дутья кислородом до 40%. В конвертере с верхним дутьем, оснащенном герметизированным напыльником, ожидается сокращение объема отходящих газов и увеличение содержания в них SO_2 до 15%. Капитальные затраты на строительство серно-кислотной установки будут в два раза меньше, чем при переработке обычных газов. Использование таких конвертеров целесообразно также в сочетании с плавкой концентратов во взвешенном состоянии, при которой получают богатые штейны, близкие по составу к белому матту.

Фирма ИНКО разработала процесс получения и рафинирования меди и никеля в ротационных конвертерах с верхним кислородным дутьем. Эти конвертеры позволяют экономично перерабатывать широкий ассортимент различных металлсодержащих материалов (штейны любого состава, концентраты и т. д.). Вращение конвертера со скоростью до 40 об/мин обеспечивает интенсивное перемешивание ванны и высокую скорость протекания процессов. Большим преимуществом предлагаемого способа является уменьшение капитальных затрат по сравнению со стандартной схемой пирометаллургической переработки концентратов. Кроме того, резко сокращается объем отходящих газов, содержащих до 60% SO_2 , что облегчает их утилизацию. В США строят завод по производству меди из концентратов и вторичных материалов указанным способом.

Большой практический интерес представляют непрерывные процессы переработки сульфидных материалов. Исследования

процесса непрерывного конвертирования медных штейнов с подачей дутья сверху были начаты в Ленинградском горном институте. Ф. Сехналек с сотр., продолживший эти исследования, показал, что при непрерывном конвертировании штейнов можно получить черновую медь, содержащую около 1% S, в одном аппарате в присутствии шлака. Для образования металлической меди на границе с ней должна находиться фаза близкая по составу к белому матту. Подобная схема образования металлической меди отмечена и в совмещенных непрерывных процессах («Воркра» и «Норанда»).

По-видимому, наиболее перспективным для совместной переработки штейнов и концентратов с использованием верхнего кислородного дутья является применение непрерывно работающих стационарных агрегатов. При большом выходе шлаков использование периодически действующих аппаратов, в том числе вертикальных конвертеров, должно быть менее эффективно, так как производительность конвертеров будет резко снижаться из-за необходимости частых остановок для слива шлака.

Глава VII

ПЕРЕРАБОТКА ОТВАЛЬНЫХ И КОНВЕРТЕРНЫХ ШЛАКОВ МЕДЕПЛАВИЛЬНЫХ ЗАВОДОВ С ЦЕЛЬЮ ИХ КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

§ 1. ЗНАЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ШЛАКОВ

Медеплавильные заводы ежедневно перерабатывают тысячи тонн руды и концентратов и получают отвальные шлаки в количествах, близких на ряде предприятий к массе перерабатываемого сырья. Эти шлаки содержат 0,3—0,5% Cu; 1—7% Zn; 26—40% Fe, а также некоторое количество благородных и редких металлов. Содержание цветных металлов в шлаках является почти таким же, как и в некоторых бедных рудах, поступающих на обогатительные фабрики. Поэтому шлаки следует рассматривать как дополнительный источник получения цветных металлов и железа.

В настоящее время считается возможным перерабатывать на обогатительных фабриках медные руды с содержанием 0,4—0,5% Cu, свинцово-цинковые руды с содержанием 0,7% Pb и 1,5% Zn и железные руды с содержанием 16% Fe (при благоприятном минералогическом составе). Очевидно, в результате совершенствования способов обогащения в дальнейшем в металлургическую переработку будут вовлекать еще более бедные руды. Таким образом, шлаки медеплавильных заводов по содержанию металлов конкурируют с рудным сырьем, а в некоторых случаях и превосходят его. В частности, большую промышленную ценность представ-

ляют цинковистые шлаки медеплавильных заводов, перерабатывающих медно-цинковое сульфидное сырье и вторичные материалы. Стоимость ценных компонентов, содержащихся в этих шлаках, примерно в два раза превышает их стоимость в рудах. Поэтому внедрение процессов переработки в первую очередь наиболее богатых шлаков будет способствовать улучшению комплексного использования сырья, удешевлению производства и повышению всех технико-экономических показателей.

Комплексная переработка шлаков является частью общей проблемы улучшения комплексного использования полиметаллического сырья, практическое решение которой зависит от уровня развития науки и техники не только в металлургической, но и в смежных отраслях промышленности.

Комплексная переработка шлаков медеплавильных заводов Советского Союза с извлечением из них всех ценных компонентов обеспечит возможность дополнительного получения ежегодно тысяч тонн меди, десятков тысяч тонн цинка и сотен тысяч тонн стали, а также значительных количеств редких и благородных металлов. Кроме того, при комплексной переработке шлаков после извлечения из них цветных металлов и железа будут получать известково-силикатные шлаки, которые могут быть использованы для получения шлаковаты, цемента и других строительных материалов. Расчеты показывают, что стоимость строительных материалов, получаемых из шлаков, примерно равна или выше стоимости цветных и благородных металлов, извлекаемых из тех же шлаков при их комплексной переработке.

Кроме жидких шлаков, на всех медеплавильных заводах скопились большие отвалы старых шлаков, на базе которых можно создавать крупные производства по комплексному извлечению цветных, редких и благородных металлов, а также по производству стали и различных строительных материалов.

Для медеплавильных заводов особое значение имеет вопрос переработки конвертерных шлаков. Жидкие конвертерные шлаки на многих заводах используют как оборотные полупродукты, которые сливают в отражательные печи. Переработка в умеренном количестве жидких конвертерных шлаков в отражательных печах совместно с необожженной шихтой в некоторой степени облегчает ее плавление, поскольку шлаки являются готовым железистым флюсом. При плавке же сульфидных концентратов с невысоким содержанием меди (15—20%) в отражательную печь приходится сливать значительные количества конвертерных шлаков. Известно, что большие количества магнетита конвертерного шлака отрицательно влияют на результаты плавки. Повышение содержания магнетита в шлаках приводит к снижению величины межфазного натяжения на границе штейн — шлак, увеличению растворимости меди в шлаках и ухудшению условий разделения штейновой и шлаковой фаз. В конечном итоге это обуславливает повышение потерь меди со шлаками.

Слив конвертерных шлаков в отражательные печи приводит также к преждевременному росту настелей на их подине, что уменьшает объем ванны и ухудшает условия отстаивания шлаков. По данным Ф. Лэйта и Л. Ходнета, серьезные неполадки, вызываемые образованием магнетитовых настелей в отражательных печах, перерабатывающих конвертерные шлаки, происходили на десяти заводах из пятнадцати. Отмечено определяющее влияние содержания магнетита в конвертерных шлаках на потери меди с отвальными шлаками (табл. 50).

Т а б л и ц а 50

Влияние содержания магнетита в конвертерных шлаках на содержание меди в шлаках отражательных печей

Конвертерные шлаки, %		Штейны и шлаки отражательных печей, %		
Fe_3O_4	SiO_2	Сu в штейне	SiO_2 в шлаке	Сu в шлаке
13,0	26,8	40,0	38,8	0,46
18,6	25,2	41,3	35,1	0,53
26,6	20,4	37,7	36,7	0,57

Интенсивное образование настелей наблюдается также в отражательных печах уральских заводов, плавящих обожженную шихту. Отражательные печи этих заводов часто работают при объеме ванны, составляющем около половины ее первоначального объема.

Избыток конвертерных шлаков ощущается главным образом на заводах, перерабатывающих бедные сульфидные концентраты и выдающих бедные по содержанию меди штейны. Поэтому переработку конвертерных шлаков следует предусмотреть в первую очередь для этой группы заводов. Вместе с тем давно назрела необходимость в переработке конвертерных шлаков и на заводах, перерабатывающих обожженные медные концентраты, так как отражательную плавку таких материалов можно вести без добавки конвертерных шлаков. При плавке огарка добавка в печь конвертерных шлаков уменьшает извлечение меди и увеличивает ее потери со шлаками. На тех медеплавильных заводах, где состав перерабатываемых концентратов не позволяет полностью исключить из шихты конвертерные шлаки, используемые в качестве железистого флюса, необходимо предусматривать их предварительное восстановление и частичное обезжелезивание.

В Советском Союзе промышленные испытания плавки необожженной шихты и огарка в отражательных печах без слива конвертерного шлака проведены на ряде медеплавильных заводов. В Японии на заводе «Наосима» отражательная печь в течение ряда лет работает без конвертерного шлака. В табл. 51 приведены данные об изменении основных показателей работы отражатель-

Показатели работы отражательных печей завода «Наосима» и СУМЗ без слива конвертерного шлака

Показатели	«Наосима»	СУМЗ
Увеличение производительности, %	17,0	15,2
Снижение выхода отвальных шлаков, %	54,7	37,4
Изменение содержания меди в отвальных шлаках, %	+0,07	-0,04
Снижение расхода топлива на 1 т твердой шихты, %	7,7	13,4
Снижение расхода флюсов, %	64,8	30,7
Увеличение кампании печи	До 2 лет	Нет св.

ных печей завода «Наосима» и Среднеуральского медеплавильного завода (по результатам промышленных испытаний) без слива конвертерного шлака. Из табл. 51 следует, что при плавке шихты в отражательной печи без конвертерного шлака увеличивается переработка медьсодержащих материалов, снижается расход топлива и флюсов, уменьшается выход отвальных шлаков и повышается извлечение меди в штейн.

Следует отметить, что в настоящее время роль внепечной переработки шлаков медеплавильного производства возрастает в связи с тенденцией более широкого применения новых интенсивных процессов плавки медных шихт, таких, например, как взвешенная плавка на обогащенном кислороде или подогретом дутье, различные варианты плавки в жидкой ванне, в частности переработка концентратов в конвертерах, и т. д. Следовательно, значение проблемы комплексной переработки шлаков заключается не только в извлечении из них ценных компонентов, но и в улучшении показателей основного медеплавильного производства, а также в более широком внедрении новых технологических процессов.

§ 2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОБЕЗМЕЖИВАНИЯ ШЛАКОВ И ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ НИХ ЛЕТАУЩИХ КОМПОНЕНТОВ И ЖЕЛЕЗА

В отвальных шлаках медеплавильного производства медь присутствует преимущественно в виде механических включений штейна различной дисперсности. По данным ряда исследователей, электрохимические (химические и физические) формы потерь меди в шлаках составляют от 20 до 40%, причем доля этого вида потерь сильно зависит от окислительного потенциала систем, возраста с увеличением последнего. Изучение застывших шлаков медной плавки показало, что основная масса цинка растворена в железосиликатной составляющей и некоторая его часть (15—20% от общего содержания) присутствует в форме сульфида.

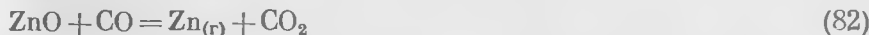
Высокое содержание меди в конвертерных шлаках (1,5—3,0%) объясняется как значительной растворимостью в них сульфидной

фазы, так и увеличенным количеством тонкодисперсной взвеси штейна. Конвертерные шлаки медной плавки содержат до 23—25% растворенного магнетита. Известно, что Fe_3O_4 хорошо растворим также и в штейне. Как уже отмечалось выше, присутствие магнетита сближает строение контактирующих фаз, приводит к резкому снижению межфазного натяжения на их границе, что обуславливает рост растворимости меди в шлаке. По данным ряда исследователей, электрохимические потери меди, в зависимости от состава конвертерных шлаков, составляют 50—60%, механические — соответственно 40—50% от общего содержания меди.

Обязательным условием обеднения шлаков является их восстановление с целью снижения содержания в них трехвалентного железа, а следовательно, и растворенных металлов. Переработка цинковистых шлаков должна сопровождаться восстановлением также окиси цинка.

Термодинамика процессов восстановления индивидуальных окислов и некоторых простейших силикатов изучена достаточно полно. Равновесные значения CO в смеси $\text{CO} + \text{CO}_2$ при восстановлении ряда окислов и силикатов представлены на рис. 66.

Равновесный состав газовой фазы для реакции восстановления чистой окиси цинка



зависит от парциального давления паров цинка, что следует из уравнения константы равновесия этой реакции

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{Zn}}}{P_{\text{CO}}} \quad (83)$$

В табл. 52 приведены экспериментальные и расчетные данные о равновесном составе газов при общем давлении в системе, равном 10 кН/м².

Окись цинка в шлаке обладает намного меньшей активностью по сравнению с чистой окисью цинка. Последнее обстоятельство способствует повышению равновесного содержания CO в смеси газов и снижению эффективности использования восстановителя тем в большей степени, чем меньше активность окиси цинка в шлаке.

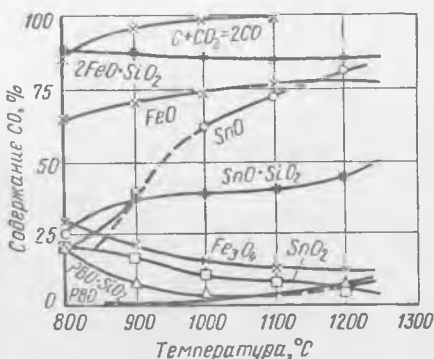


Рис. 66. Равновесные реакции восстановления некоторых окислов и силикатов в зависимости от температуры

Равновесный состав газовой фазы для реакции $\text{ZnO} + \text{CO} = \text{Zn}_{(r)} + \text{CO}_2$ по экспериментальным и расчетным данным

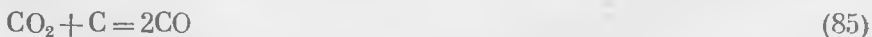
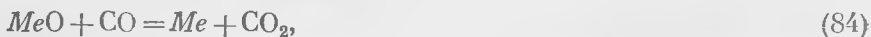
Температура, °C	Содержание $\text{Zn}_{(r)}$, %		Содержание, %	
	экспериментальные данные (С. Майер и О. Ральстон)	расчетные данные (А. И. Окунев)	CO	CO ₂
700	1,12	1,18	97,64	1,18
800	3,24	3,40	93,20	3,40
900	7,53	7,88	84,24	7,88
1000	14,54	15,14	69,72	15,14
1100	23,64	24,15	51,10	24,45
1200	—	33,00	34,00	33,00
1300	—	40,00	20,00	20,00

Большой экспериментальный материал накоплен к настоящему времени также по кинетике и механизму процессов восстановления твердых окислов металлов. Благодаря работам А. А. Байкова, И. А. Соколова, Г. И. Чуфарова, П. В. Гельда, Д. М. Чижикова, Б. В. Старка и ряда других ученых созданы фундаментальные обобщения в теории процессов восстановления твердых окислов. В частности, полученные данные позволили сформулировать адсорбционно-автокаталитическую теорию косвенного восстановления, а также развить основные положения теории А. А. Байкова о двухступенчатом восстановлении твердых окислов углеродом.

Значительно меньшие успехи достигнуты в разработке теории восстановления окислов металлов из шлаковых расплавов. В первую очередь это относится к многочисленным и специфичным шлаковым расплавам процессов цветной металлургии.

При пирометаллургической переработке шлаков важную роль играет процесс восстановления окислов железа твердым углеродом. В связи с этим рассмотрим некоторые закономерности кинетики и механизма протекания этого процесса.

С. В. Шаврин и И. Н. Захаров распространили схему двухступенчатого восстановления:



на взаимодействие твердого углерода с жидким шлаком. Согласно их экспериментальным данным, момент контакта шлакового расплава, содержащего примерно 5—20% FeO, с твердым углеродом сопровождается образованием газовой прослойки между углеродом и жидкой фазой, в результате чего возникают две поверхности

раздела: газ — расплав и газ — углерод. На первой поверхности осуществляется восстановление окисла железа по реакции



на второй — регенерируется газообразный восстановитель по реакции газификации углерода. Газообразный продукт этой реакции формирует газовые сферы, причем поверхность раздела газ — расплав значительно превышает поверхность углерода, полностью погруженного в шлак.

При содержании FeO в шлаке менее 20% отмечается диффузионный режим процесса, скорость которого лимитируется массо-

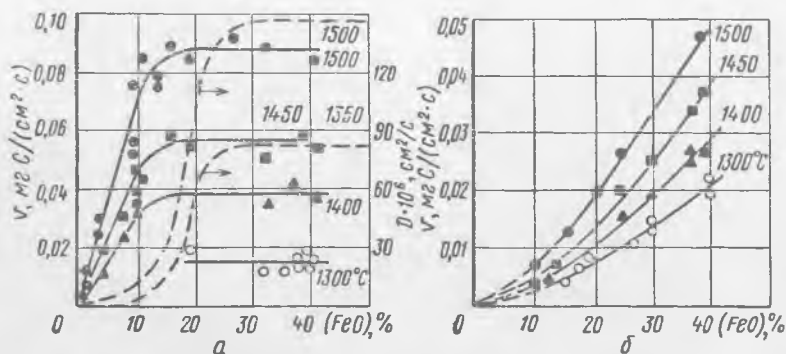


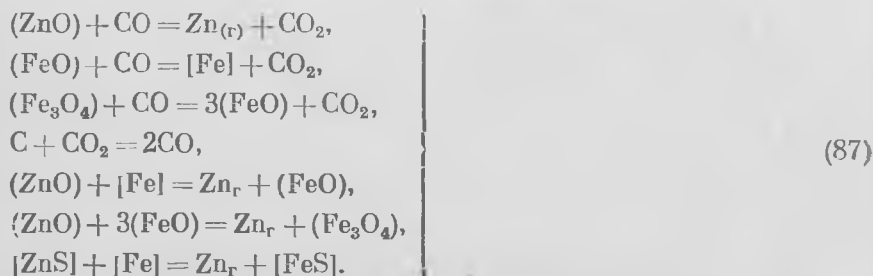
Рис. 67. Влияние температуры и концентрации FeO на скорость выгорания углерода v и коэффициент диффузии D в силикатном расплаве с добавкой CaO

передачей в шлаке. Величина кажущейся энергии активации диффузии составляет 226 кДж/моль. При концентрациях FeO в шлаке более 20%, по данным П. М. Шурыгина и Г. С. Ершова, скорость восстановления не зависит от перемешивания расплава, лимитирующей стадией является реакция газификации углерода. Порядок реакции по концентрации FeO получен дробным, величина E (159—217 кДж/моль) практически совпадает со значением энергии активации процесса газификации углерода. А. И. Окунев и М. Д. Галимов подтвердили, что отмеченные выше закономерности восстановления FeO из синтетических шлаков твердым углеродом сохраняются и для расплавов, соответствующих по составу отвалным шлакам медеплавильного производства (рис. 67). Смена стадии, контролирующей процесс, при концентрации FeO $\approx 15 \div 20\%$, по-видимому, может быть связана с резким ростом величины коэффициента диффузии D ионов железа в шлаках при $C_{FeO} > 15\%$, когда характер проводимости железистого расплава изменяется от ионной к электронно-дырочной. Действительно, по данным О. А. Есина с сотрудниками, коэффициент диффузии ионов железа при концентрации FeO в шлаке менее 15% имеет порядок $10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (рис. 67), а при больших концентрациях ($>15\%$) становится на два порядка выше.

Определяющая роль реакции газификации углерода при углетермическом восстановлении окислов железа и меди из шлаковых расплавов с повышенным содержанием этих компонентов показана также А. В. Ванюковым и В. Я. Зайцевым.

Большая подвижность частиц жидкости не исключает возможности непосредственного контакта углеродистого материала и оксидного расплава. Это может иметь место, если скорость образования газов меньше скорости их удаления, т. е. в случае взаимодействия углерода с расплавами, имеющими малую концентрацию восстанавливаемого окисла или содержащими трудновосстанавливаемые окислы.

Взаимодействие твердого углерода с цинксодержащими шлаковыми расплавами является еще более сложным процессом, сопровождающимся рядом последовательных и параллельных стадий. Поскольку для высокожелезистых шлаков доля прямого восстановления невелика, то могут быть выделены следующие основные реакции, которые протекают одновременно и оказывают взаимное влияние:



Положительное влияние окислов железа на скорость обесцинкования шлаков было отмечено рядом исследователей.

С целью исключения побочных взаимодействий, которые имеют место в железистых силикатных расплавах, ряд исследователей изучал восстановление окиси цинка углеродом из шлаков, не содержащих окислов железа. Экспериментальные данные, полученные А. И. Окуневым и В. М. Чумаревым с использованием метода вращающегося и неподвижного графитового образца, показали, что процесс углетермического восстановления окиси цинка из шлаковых расплавов системы $\text{ZnO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ лимитируется реакцией газификации углерода. Отмечена слабая зависимость скорости восстановления (v) от концентрации окиси цинка в интервале 3—20% ZnO , резкое падение величины v наблюдается при $C_{\text{ZnO}} < 3\%$ (рис. 68). При указанных концентрациях ZnO скорость процесса лимитируется диффузией окиси цинка в шлаке.

Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал свидетельствует о положительном влиянии поверхностно активных веществ (Na_2O , CaF_2 , FeS) на кинетику восстановления окислов металлов из шлаков. А. В. Ванюковым с сотрудниками

отмечено ускорение процесса и снижение величины кажущейся энергии активации при газовом восстановлении ZnO из шлаков с введением Na_2O . В данном случае основной причиной, определяющей рост скорости процесса, следует считать уменьшение сопротивления диффузии в поверхностном слое.

Для процессов углелермического восстановления оксидных расплавов, регламентируемых стадией регенерации окиси углерода, роль щелочных добавок, очевидно, проявляется прежде всего в интенсификации этого этапа. Так, исследования, проведенные в Уральском политехническом институте, показали, что при углелермическом восстановлении ZnO из безжелезистых шлаков, содержащих окись натрия, величина кажущейся энергии активации процесса составляет $81,6 \text{ кДж/моль}$ при концентрации ZnO , равной 20%, т. е. в два раза ниже этой величины при восстановлении ZnO из расплавов, не содержащих окислов щелочных металлов. Указанное действие Na_2O можно объяснить высокой капиллярной активностью ионов натрия по отношению к углероду, что приводит к обогащению ими межфазной границы. Это способствует интенсификации реакции газификации углерода, так как соединения щелочных металлов оказывают на нее каталитическое влияние, облегчая десорбцию молекул CO , находящихся на поверхности графита в виде кето-комплексов.

Кинетика и механизм процесса восстановления ZnO твердым углеродом из железистых шлаков изучены слабо. Имеющиеся экспериментальные данные позволяют лишь качественно оценить долю реакций восстановления ZnO окисью углерода и образующимся металлическим железом.

В. М. Чумарев и Т. Ф. Власова, анализируя состав газов, образующихся при углелермическом восстановлении шлаков системы $ZnO-FeO-CaO-SiO_2-Al_2O_3$, пришли к заключению, что при содержании ZnO более 8–9% суммарная реакция



становится преобладающей в восстановлении цинка. При указанной концентрации ZnO эта реакция протекает в кинетическом режиме. С уменьшением содержания ZnO в шлаке большое значение приобретает восстановление цинка металлическим железом, причем диффузионные потоки ZnO лимитируют скорость обесцинкования лишь при низких концентрациях окиси цинка.

Действительно, результаты проведенного авторами данной книги изучения кинетики углелермического восстановления ZnO

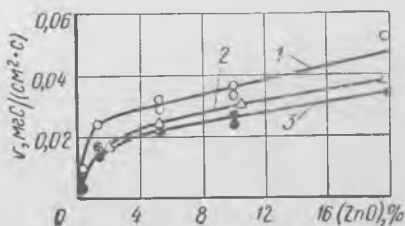


Рис. 68. Изменение скорости восстановления ZnO из шлака углеродом в зависимости от концентрации:

1 — $t = 1440^\circ C$, $\omega = 0$; 2 — $t = 1440^\circ C$, $\omega = 33,4 \text{ рад/с}$; 3 — $t = 1400^\circ C$, $\omega = 0$

из конвертерных шлаков показали (рис. 69), что скорость возгонки цинка при $C_{\text{ZnO}} > 4,3 \div 4,7\%$ слабо зависит от концентрации, т. е. реакция до указанных значений C_{ZnO} имеет порядок по концентрации окиси цинка, близкой к нулевому. Это можно объяснить тем, что процесс протекает с образованием активного промежуточного продукта — металлического железа, а также сплава Fe—C, мелкие капли которых имеют развитую и постоянно обновляющуюся поверхность. Как следует из рис. 69, температура процесса оказывает большое влияние на скорость и степень восстановления окиси цинка.

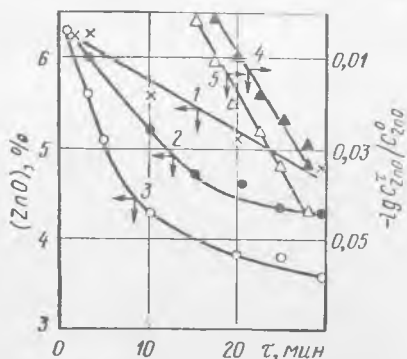


Рис. 69. Кинетика восстановления ZnO из конвертерных шлаков (1—3) и влияние продолжительности процесса на величину $(-\lg C_{\text{ZnO}}^{\tau}/C_{\text{ZnO}}^0)$ при различной температуре: 1 — 1250°C ; 2, 4 — 1300°C ($C_{\text{ZnO}}^0 = 4,6\%$); 3, 5 — 1350°C ($C_{\text{ZnO}}^0 = 4,0\%$)

малых концентрациях цинка — реализуются в диффузионном режиме.

Действительно, в координатах $\lg (C_{\text{ZnO}}^{\tau}/C_{\text{ZnO}}^0) - \tau$ (рис. 69, прямые 4 и 5) опытные данные удовлетворительно описываются уравнением, отвечающим первому порядку по концентрации окиси цинка:

$$C_{\text{ZnO}}^{\tau} = C_{\text{ZnO}}^0 e^{-k\tau}, \quad (90)$$

где C_{ZnO}^0 — начальная концентрация ZnO , %;

C_{ZnO}^{τ} — концентрация ZnO , %, в момент времени τ , мин;

k — константа скорости реакции, $\%/ \text{мин}^{-1}$.

Приведенные результаты свидетельствуют также о том, что переход в диффузионный режим происходит при тем более низкой концентрации окиси цинка в шлаке, чем выше температура процесса ($C_{\text{ZnO}}^0 = 4,7\%$ при 1300°C и $C_{\text{ZnO}}^0 = 4,3\%$ при 1350°C).

Подобные закономерности отмечены также А. И. Окуновым с сотрудниками при восстановлении окиси цинка углеродом из шлаков плавки медно-цинковых концентратов, имеющих по сравнению с конвертерными шлаками пониженное содержание окислов

железа. В данном случае изменение режима процесса восстановления наблюдали при несколько меньшей концентрации окиси цинка ($\sim 3,0 \div 3,5\%$).

Таким образом, согласно экспериментальным данным, предельная концентрация окиси цинка в шлаках, ниже которой происходит накопление металлического железа в донной фазе, относительно слабо зависит от содержания закиси железа в шлаковых расплавах. Так, даже при восстановлении шлаков вторичной металлургии, содержащих 4—6% FeO, выделение железа в донную фазу происходит при $C_{ZnO} = 2,0 \div 2,5\%$.

§ 3. ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ОБЕДНЕНИЯ ШЛАКОВ И ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Пирометаллургические способы извлечения металлов из шлаков целесообразно разделить на две основные группы: возгонные процессы, пригодные для извлечения летучих металлов или летучих соединений металлов (цинка, кадмия, свинца, олова), и способы, применяемые для извлечения металлов с высокой температурой кипения (меди, никеля, кобальта, железа).

Из числа возгонных процессов (во вращающихся трубчатых печах, в электропечах, в циклонных камерах и т. д.) — наибольшее распространение для переработки жидких шлаков получил фьюминг-процесс. Этот процесс позволяет при сравнительно небольшом расходе топлива (15—25% от массы шлака) и воздуха ($600—1300 \text{ м}^3$ на 1 т шлака) иметь высокую производительность печей ($30—40 \text{ т}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$) и достаточно высокое извлечение цветных и редких металлов в возгоны. Этот процесс первоначально применяли к шлакам свинцовой плавки, содержащим 11—17% Zn, позднее фьюмингованию стали подвергать шлаки медной плавки, содержащие цинк в меньших количествах. На заводе «Наосима» (Япония) считают экономически целесообразной переработку этим способом шлаков, содержащих 6% цинка. На заводе «Флин-Флон» (Канада) фьюмингованию подвергают шлак, обогащенный цинком до 8%, путем добавления в шихту отражательных печей цинковых кеков. На этих заводах при фьюминговании шлаков извлекают в возгоны 81—91% цинка и 90—96% свинца; расход угольной пыли составляет 15,3—16,3% от массы шлаков.

При фьюминговании, проводимом при неполном окислении топлива ($\alpha = 0,6 \div 0,7$) в интервале температур $1200—1300^\circ \text{C}$, происходят восстановление окислов металлов, испарение и возгонка металлов (например, цинка и кадмия), некоторых окислов и сульфидов (например, соединений свинца и олова). Данные о летучести отдельных металлов приведены в табл. 53.

Вопросы теории и практики процесса фьюмингования шлаков подробно рассмотрены А. И. Окуневым, И. А. Костяновским и П. А. Донченко. Следует отметить, что эти исследователи рассматривают процессы, происходящие при фьюминговании шлаков, находящихся в состоянии, близком к термодинамическому равно-

Данные о летучести металлов и их соединений

Металлы и их соединения	Температура кипения, °C	Упругость паров, кН/м ² , при температуре, °C			Практическая температура начала улетучивания, °C
		800	1100	1300	
Цинк	906	25,3	52,8	—	500—600
Кадмий	766	143,9	—	—	400
Сернистый цинк	1800—1900	—	—	—	1180
Оксид цинка	—	—	—	0,2	1200
Свинец	1751	0,06	0,66	5,39	950
Оксид свинца	1472	0,13	1,86	19,7	750—800
Сернистый свинец	1085	0,26	101,3	—	800
Олово	2430	0,0013	1,33	13,3	>1400
Сернистое олово	1230	—	~26,6	~101,3	~1000
Закись олова	1350	~2,66	~6,9	~39,9	~1000

всего. Результаты исследований А. В. Ванюкова с сотрудниками позволяют, однако, предположить, что в реальных условиях шлаковозгонки процесс углетермического восстановления значи-



Рис. 70. Влияние обогащения дутья кислородом на извлечение цинка при фьюминговании шлака природным газом с холодным (1) и нагретым (2) воздухом, вдуваемым в ванну через фурмы при до-
бавке угля и с холодным воздухом при сжигании газо-кислородо-воздушной смеси в топке с добавкой угля на ванну (3)

тельно удален от состояния термодинамического равновесия. Об этом свидетельствуют, в частности, такие факты, как образование и присутствие магнетита в шлаковой ванне, неполное сгорание угля в газовом факеле и запутывание его в шлаке.

Интенсификация и усовершенствование процесса фьюмингования шлаков возможны за счет применения кислорода и подогрева дутья, использования металлических восстановителей (например, железного концентрата, выделяемого из клинкера от вельцевания цинковых кеков), водяного пара и природного газа. Выяснение возможности применения природного газа при фьюминговании представляет интерес с точки зрения использования его и в других процессах восстановления шлаков. Опытные продувки шлака в промышленной печи с применением природного газа в США и первые полупромышленные испытания в Советском Союзе не дали положительных результатов. Подача при полупромышленных испытаниях смеси природного газа и воздуха при $\alpha = 0,63$ через боковые фурмы приводила к окислению расплава и насыщению его магнетитом. Шлак становился вязким,

а природный газ проходил через каналы и продувы в вязкой массе и догорал над расплавом.

Эффективность фьюмингования с применением природного газа удалось повысить за счет интенсификации сжигания его в расплаве, а также путем добавки небольшого количества кускового угля (5—7% от массы шлака) на поверхность ванны. Эффектив-

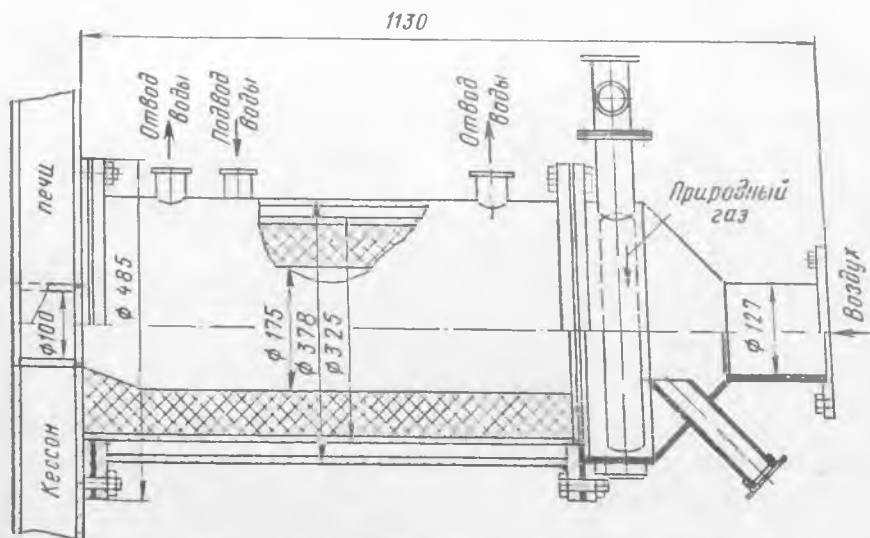


Рис. 71. Камера сжигания природного газа для фьюмингования шлаков

ность использования природного газа улучшалась при обогащении дутья кислородом и его подогреве (рис. 70).

Из рис. 70 следует, что в случае использования однотипного дутья отгонка цинка улучшается при предварительном сжигании природного газа в топках и вдувании в ванну высокотемпературных продуктов сгорания, содержащих незначительное количество свободного кислорода, с добавкой угля на ванну. Этот способ был испытан в полупромышленных условиях с использованием камер сжигания газа под давлением (рис. 71). Расчетное теплонапряжение камеры составляет 38 МВт/м³, скорость продуктов сгорания на входе в шлаковую ванну при НТД 100 м/с. Коэффициент избытка воздуха при сжигании газа в топке $\alpha = 1$, суммарный коэффициент избытка воздуха с учетом добавки 7% кускового угля $\alpha_{\Sigma} = 0,7$. В настоящее время осуществлен перевод промышленной фьюминговой установки одного из отечественных заводов с пылеугля на природный газ без обогащения дутья кислородом при невысокой температуре нагрева дутья.

К недостаткам процесса фьюмингования следует отнести низкое извлечение меди и благородных металлов, невозможность извлечения железа и нерентабельность процесса при переработке шлаков с содержанием цинка менее 5%. Этот способ не может быть

также использован для непосредственной переработки шлаков старых отвалов.

В связи с тем что фьюминг-процесс не обеспечивает извлечения из шлаков всех ценных компонентов, в последнее время были предложены дополнительные операции (обезмеживание и восстановительная электроплавка с получением чугуна), позволяющие осуществлять комплексную переработку шлаков. Однако эта тех-

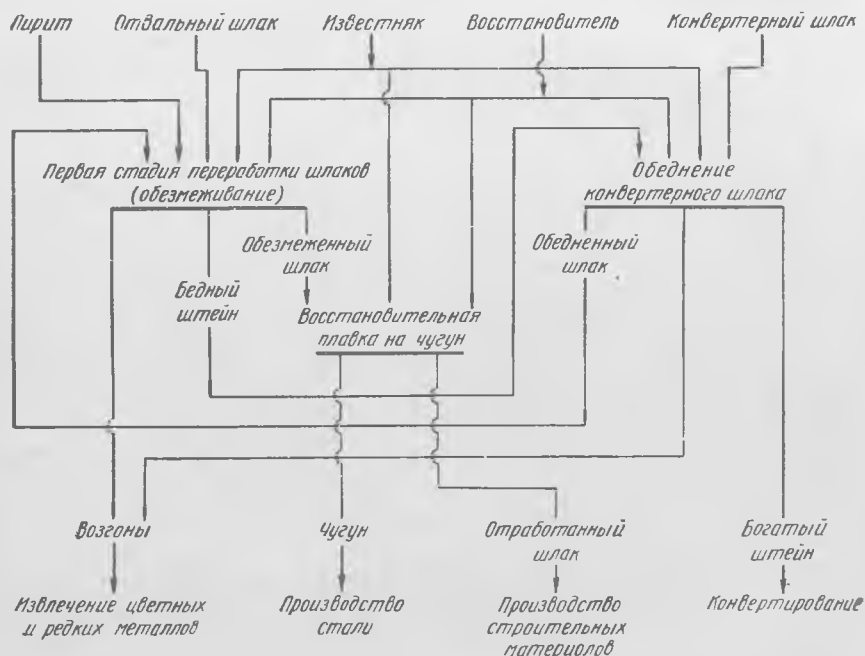


Рис. 72. Схема комплексной переработки цинксодержащих шлаков медеплавильных заводов

нология по размерам капитальных вложений и эксплуатационных затрат уступает другим процессам комплексной переработки шлаков, в частности электротермическому способу.

Электротермический способ комплексной переработки шлаков (твердых и жидких) одновременно разрабатывали в Советском Союзе и США. Технологическая схема, предложенная работниками Уральского политехнического института и Кировградского медеплавильного комбината, приведена на рис. 72.

Способ состоит из нескольких стадий. В первой стадии из расплавленных цинксодержащих шлаков при температуре около 1400°C и добавке 3% восстановителя и 10—15% извести (от массы шлаков) отгоняют летучие компоненты. При последующей добавке 10—15% сульфидизатора в штейн извлекают медь и благородные металлы. Обедненный шлак содержит менее 0,1% Cu. Для получения из этого шлака кондиционного по содержанию

меди чугуна отношение концентраций меди и железа должно составлять $\leq 0,004$. Бедный металлизированный штейн (3—4% Cu) используют для обеднения конвертерных шлаков в присутствии восстановителя. Получаемый в результате этой операции штейн содержит 10—15% Cu. Шлак, в котором концентрация меди достигла 0,4—0,5%, перерабатывают совместно с отвальным шлаком.

Во второй стадии обедненный шлак подвергают восстановительной плавке на чугун при добавке 10—15% коксика и 25—30% извести. Полученный при этой плавке конечный шлак может быть использован для производства шлаковаты или цемента. Чугун направляют на рафинирование от примесей и получение кондиционной стали.

Процесс электротермической переработки шлаков представляет собой комбинацию восстановительно-сульфидирующего и цементационного методов обеднения. Восстановление из железистого шлака цинка и других летучих компонентов подчиняется рассмотренным выше закономерностям. Выделение из шлаков меди и благородных металлов в первую очередь сопряжено с необходимостью коагуляции мелких включений сульфидов в более крупные агрегаты. При прохождении капель восстановленного железа (чугуна) через слой шлака наряду с цементацией ионов меди

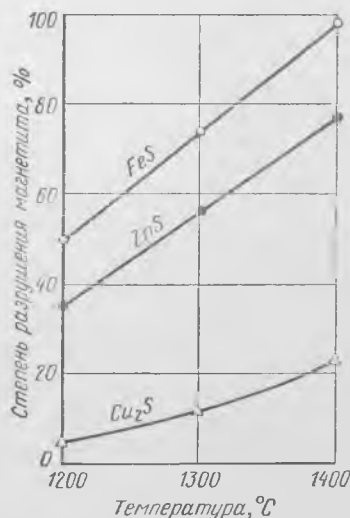
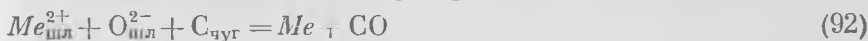


Рис. 73. Изменение степени восстановления магнетита различными сульфидами в зависимости от температуры



и восстановлением металлов углеродом, растворенным в железе,



резко ускоряется, как показывают А. В. Ванюков и В. Я. Зайцев, и кинетика коалесценции мелкодисперсных включений штейна вследствие различия знаков зарядов на поверхности металлической и штейновой фаз. Фильтрация через шлак капель сернистого железа способствует дополнительному обезмеживанию расплава за счет осаждения части мелкодисперсных корольков штейна, попавших в зону аттракции капель FeS, и изменения равновесного распределения меди между шлаковой и штейновой фазами при обеднении последней по содержанию меди.

Как показали исследования В. И. Смирнова с сотрудниками, сульфиды металлов активно участвуют также в восстановлении

трехвалентного железа. Кинетические кривые, приведенные на рис. 73, свидетельствуют о том, что при повышении температуры на 100°C в интервале $1200\text{--}1400^{\circ}\text{C}$ степень разрушения магнетита сульфидами увеличивается в 1,5—2 раза. Установлено также, что степень обеднения шлаков цинком и медью зависит от степени восстановления железа шлака (рис. 74).

Достаточно глубокое обезмеживание шлака без добавки сульфидов достигается только при большой степени восстановления

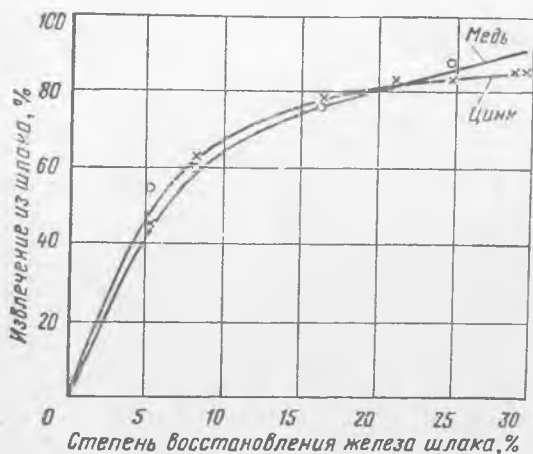


Рис. 74. Изменение степени обеднения шлаков цинком и медью в зависимости от степени восстановления железа шлака

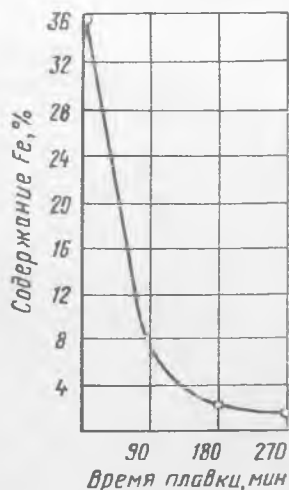


Рис. 75. Кинетика восстановления железа из жидких шлаков Кировградского медеплавильного комбината

железа (35—40% от общего содержания Fe в шлаке). Комбинированное обеднение шлаков железом (чугуном) и добавляемым пиритом позволяет получать высокое извлечение меди в штейн при значительно более низком восстановлении железа шлака (15—20% его общего содержания), что сокращает продолжительность операции и сохраняет основную массу железа в шлаке для последующего получения чугуна.

При восстановительной электроплавке обедненных по меди и цинку шлаков в отдельной печи добавку извести (25—30% от массы шлаков) производят из расчета получения конечных шлаков с отношением $\text{CaO} : \text{SiO}_2$, равным $\sim 1 : 1$. Полнота и скорость восстановления железа из жидких шлаков в электропечи определяются в основном электрическим режимом и связанным с ним температурным режимом плавки, а также условиями контакта шлака с восстановителем. С повышением напряжения на электродах и температуры расплава скорость восстановления железа из шлака увеличивается. На рис. 75 показана кинетика восстановления железа из жидких шлаков шахтной плавки Кировградского

медеплавильного комбината. Как следует из рисунка, скорость процесса сохраняется близкой к постоянной до концентрации железа в шлаках около 8—10%. Это свидетельствует о том, что при концентрации железа вышеуказанного значения взаимодействие протекает в кинетическом режиме. Диффузионные потоки FeO определяют скорость суммарного процесса при более низких концентрациях железа в шлаке.

Как показали результаты полупромышленных исследований на электропечи мощностью 0,8 МВт, переработка шлаков электротермическим способом позволяет извлекать в возгоны 90—95% цинка и его спутников из числа малых и редких металлов и примерно столько же свинца, в штейн переходит 80—85% меди и благородных металлов. При восстановлении обедненного шлака получается малоуглеродистый чугун, в который извлекается около 80—85% Fe. Чугун содержит 85—95% Fe; 1—1,5% C; 0,5—1,5% S; 0,25—0,4% Cu. Расход электроэнергии составляет около 900 кВт·ч на 1 т отвального шлака.

Переработку жидких шлаков никелевого производства, содержащих 28% Fe, с получением чугуна в электропечах осуществляют на заводе «Ларимна» (Греция). Чугун продавают в конвертере на сталь. На заводе «Ясунага» (Япония) железо извлекают электротермическим способом из шлаков цинкового производства. Из пылей, образующихся при выплавке чугуна, извлекают также индий.

В настоящее время электротермическую переработку шлаков применяют на некоторых зарубежных заводах для обеднения до уровня отвальных шлаков новых процессов, в частности автогенной плавки. Этот способ целесообразно использовать также для обеднения цинксодержащих шлаков процессов конвертирования медных штейнов и вторичной металлургии. Результаты технико-экономических расчетов показывают, что при выводе цинксодержащих конвертерных шлаков из основного технологического цикла на переработку в электропечах до уровня отвальных для завода с условной производительностью 100 тыс. т черновой меди в год может быть получен экономический эффект в размере 700 тыс. руб. в год за счет улучшения показателей процесса отражательной плавки, а также дополнительного извлечения цинка и меди. При плавке малоцинковистой шихты экономически выгоднее становится переработка твердых конвертерных шлаков способом флотации.

Известно, что важным направлением в улучшении комплексного использования ценных компонентов колчеданных медно-цинковых руд является дальнейшее совершенствование селективной флотации с выделением медно-цинковых промежуточных продуктов из труднообогатимых руд на специальную металлургическую переработку. В свете этого направления практический интерес представляет комбинированная переработка медно-цинковых промежуточных продуктов и конвертерных шлаков. Для восстановления и отгонки цинка из конвертерных шлаков могут быть

использованы металлизированные штейны восстановительной электроплавки обожженного промежуточного продукта.

В последнее время наметилась возможность широкого применения электротермии в комбинированных процессах, в которых сочетаются различные формы пирометаллургических способов плавки с электротермической доработкой шлаковых расплавов.

В Советском Союзе осваивается комбинированный кивцэтный (кислородно-взвешенно-циклонно-электротермический) процесс, предназначенный для переработки полиметаллических concentra-

тов. На рис. 76 показан кивцэтный агрегат. Расплав из плавильного пространства стекает в электротермическую часть агрегата, газовое пространство которого разделено водоохлаждаемой перегородкой. В электротермической части аппарата происходит разделение расплава на шлак и штейн. На поверхность шлака загружают кокс, восстанавливающий окись цинка из шлака. Цинковые пары поступают в конденсатор. Получаемый жидкий металл разливают в слитки.

Шихту можно плавить не только в циклоне, но и в верти-

кальной шахте, в которой протекает факельный процесс обжига-плавки. Во всех случаях сохраняется сочетание плавильного и электротермического агрегатов, при этом уровень расплава поддерживают на отметке, при которой исключается попадание технологических газов в электротермическую часть агрегата.

При плавке концентратов, содержащих 17—20% Cu; 7—9% Zn; 2% Pb; 24—26% Fe; 32—34% S, получен штейн с концентрацией меди более 50%. При этом в расплав переходит до 80% Zn и до 50% Pb, а остальная их часть концентрируется в грубых пылях и возгонах, служащих обратными продуктами. При температуре шлака 1400° С удельная производительность электротермической части агрегата по шихте составляет 6—7 т/(м²·сут), а по расплаву 5 т/(м²·сут). Расход электроэнергии колеблется в зависимости от масштабов аппаратов в пределах 150—450 кВт·ч на 1 т шихты, расход восстановителя составляет 1,5—2%. В шлаке остается 2,2% Zn; 0,3% Pb; степень конденсации цинка составляет 85% от возогнанного. Аналогичные процессы возгонки летучих компонентов шихты внедряют фирмы ФРГ.

Обеднение шлака в электропечи предусматривается также в новом непрерывном процессе плавки медных концентратов, разработанном фирмой «Мицубиси» (Япония).

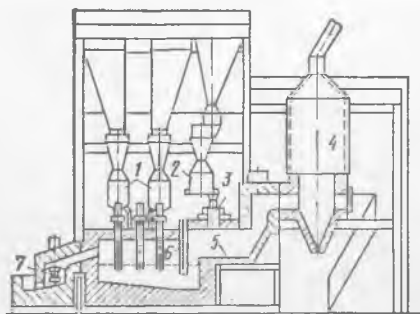


Рис. 76. Кивцэтный агрегат:

1 — бункера и питатели электротермической части; 2 — питающее устройство; 3 — плавильный циклон; 4 — циклон для очистки газов; 5 — водоохлаждаемый под; 6 — водоохлаждаемая перегородка; 7 — конденсатор

§ 4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОБЕДНЕННЫХ ШЛАКОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Шлаки, получаемые в результате обеднения шлаков и последующей их переработки на чугун, содержат 38—40% CaO , 37—42% SiO_2 , 2—4% Fe и около 0,1% Cu . По своему составу эти шлаки близки к доменным.

Известно, что шлаки с отношением $\text{CaO} : \text{SiO}_2$, близким к единице, могут быть использованы для получения вяжущих материалов или шлаковой ваты. Сильноизвестковистые шлаки от плавки на чугун и от рафинирования чугуна можно использовать в сельском хозяйстве для нейтрализации кислых почв.

Шлаковая вата — высококачественный термоизоляционный и звукоизоляционный материал, широко применяемый в строительном деле. Его используют для изоляции холодильников, поверхности оборудования, трубопроводов, в строительстве жилых домов, промышленных и гражданских сооружений и т. д.

Технологический процесс получения шлаковой ваты состоит из операций вытягивания волокон из шлакового расплава. Раздувку шлакового расплава ведут паро-дутьевым, центробежным или центрo-дутьевым способом. При дутьевом способе струя водяного пара, воздействуя на струю шлакового расплава, разделяет ее на множество мелких шариков, которые в результате кинетической энергии вытягиваются в стекловидные нити. При центробежном способе вытягивание волокон осуществляется под действием центробежных сил при вращении дисков центрифуги, на которые поступает струя шлакового расплава. Полученные нити во взвешенном состоянии направляются в камеру охлаждения, где осаждаются на движущийся транспортер. После камеры вата проходит через систему валков, которые прессуют ее до заданной толщины. Разрезанную ножом на ленты вату снимают с транспортера и упаковывают. Целесообразно при раздувке добавлять в расплав органические вещества (например, битум, фенольную смолу) и подвергать его термической обработке.

Ниже указан расход сырья на 1 м³ шлаковой ваты и мягких плит по практическим данным:

	Шлаковая вата марки 150	Плиты мягкие
Топливо условное, кг	32,7	28,0
Электроэнергия, кВт·ч	12,3	12,5
Вода, м ³	2,4	2,1
Битум, кг	1,4	—
Фенол, кг	—	10,1

Шлаки, получаемые при переработке обедненных по меди шлаковых расплавов на чугун, могут быть использованы подобно доменным шлакам для изготовления портландцемента. Ценность шлаков, применяемых для изготовления цемента, увеличивается

с ростом содержания в них CaO (до 51%). Присутствие в шлаке Al_2O_3 может компенсировать недостаток CaO и облегчить образование стекловидной структуры при остывании шлака. Двуокись кремния ухудшает гидравлические свойства шлака, поэтому ее содержание должно находиться в определенном соотношении с содержанием CaO и Al_2O_3 . Окись магния (до 12—13%) благоприятно влияет на гидравлические свойства шлака; FeO при содержании в шлаке менее 1—2% вредного влияния на вяжущие свойства шлака не оказывает.

Способность шлака быстро схватываться при затвердевании зависит не только от его состава, но и от структуры. Наибольшей способностью к быстрому схватыванию обладают шлаки с аморфной структурой, поэтому быстрое охлаждение шлака, например при грануляции шлакового расплава, способствует получению шлака с наибольшей способностью к быстрому схватыванию.

Шлаки находят также применение при изготовлении таких строительных материалов и изделий, как термозита (шлаковой пемзы), стеновых материалов, дорожных плит, шахтной крепи, труб, брусчатки, бордюрного камня, облицовочных плиток и т. д.

§ 5. ПЕРЕРАБОТКА КОНВЕРТЕРНЫХ ШЛАКОВ СПОСОБОМ ФЛОТАЦИИ

Как отмечалось выше, флотационный способ переработки твердых конвертерных шлаков целесообразно применять в случае плавки малоцинковистой шихты.

В Советском Союзе и за рубежом проведены многочисленные исследования флотации конвертерных шлаков медеплавильного производства. Изучение фазового состава застывших шлаков показало, что они в основном состоят из фаялита и магнетита; постоянно присутствуют в шлаках также пирротин, сульфидные соединения меди и металлическая медь. Нераскристаллизованная часть шлака представлена в виде стекла, магнетит довольно равномерно распределен в массе фаялита и стекла. В некоторых шлаках отмечено присутствие окисленной меди. Так, в конвертерных шлаках медной ветви медно-никелевого производства медь находится в следующих формах: сульфидной 88—92%; металлической 4—5%; окисленной 4—6%.

По данным Г. А. Безденежных и О. Г. Миллера, в шлаках присутствуют две разновидности сульфидов, одна из которых состоит из борнита и халькозина, иногда — халькопирита. С ними ассоциированы корольки и волосовидные прожилки металлической меди. Распределение этих сульфидов неравномерное, размеры их колеблются в широких пределах (0,07—1 мм и более). Другая разновидность сульфидов представлена пирротином, борнитом и халькозином с резким преобладанием пирротина. Распределение этих сульфидов равномерное, размеры 0,02—0,1 мм.

Установлено, что конвертерные шлаки с содержанием $<20\%$ SiO_2 при обычном охлаждении на воздухе довольно хорошо рас-

кристаллизированы. Размеры магнетита и сульфидов колеблются в пределах от 0,05 до 0,75 мм с преобладанием зерен 0,10—0,15 мм. В конвертерных шлаках с содержанием $>20\%$ SiO_2 даже при медленном охлаждении наблюдается мелкозернистое строение магнетита и сульфидов, размеры выделений не превышают 0,1 мм с преобладанием зерен 0,025—0,05 мм. Промывка шлаков в конвертере жидким штейном перед сливом способствует получению более крупных сульфидных включений. В закаленном (гранулированном в воде) шлаке сульфиды меди в основном представлены мелкими зернами халькозина, выход класса $+0,044$ мм составляет 30—35%.

Результаты лабораторных экспериментов показали, что лучше всего измельчаются медленно охлажденные шлаки (табл. 54). Медленное охлаждение шлака на воздухе или в печи дает также существенное улучшение результатов флотации. Содержание меди в хвостах не зависит от исходного содержания меди в шлаках и колеблется в пределах 0,26—0,39%, что ниже обычного содержания меди в отвальных шлаках отражательных печей. Результаты измельчения и флотации шлаков улучшаются при снижении содержания в шлаках SiO_2 . Следует отметить, что получение мелкокремнеземистых конвертерных шлаков ($\sim 18\text{--}20\%$ SiO_2) позволит увеличить производительность конвертеров по перерабатываемым медьсодержащим материалам.

Т а б л и ц а 54

Степень измельчения конвертерного шлака в зависимости от условий его охлаждения¹, в индексах по размолу

Наименование материала	Номер шлака			Среднее
	1	2	3	
Конвертерный шлак:				
переплавленный и гранулированный	19,1	17,7	17,6	18,1
переплавленный и охлажденный на воздухе	14,8	16,5	15,5	15,6
переплавленный и охлажденный в печи	14,5	15,9	13,9	14,7
Порфиновая руда:				
проба 1	—	—	—	10,6
проба 2	—	—	—	15,4
Известняк	—	—	—	11,6

¹ Экспресс-информация, «Цветная металлургия», 1972, № 43, реф. 160, с. 9—14.

По данным лабораторных исследований, при измельчении шлака выход класса — 43 мкм должен составлять от 84 до 96%. Рекомендован следующий режим флотации: среда — нейтральная, расход коллектора (бутилового ксантогената) на 1 т шлака 150—200 г и пенообразователя (соснового масла) 60—100 г.

О. Г. Миллер и Л. В. Гончаров (Средазнипроцветмет) показали, что конвертерные шлаки могут быть использованы в качестве тел измельчения. Производительность мельниц по перерабатываемой руде по сравнению с рудно-галечным измельчением увеличивается на 55—60% (табл. 55).

Т а б л и ц а 55

Изменение производительности мельницы в зависимости от типа измельчающей среды

Измельчающая среда	Плотность измельчающей среды, г/см ³	Изменение производительности, %
Шары стальные	7,8	100,0
Конвертерный шлак	5,0	67,5
Конвертерный шлак	4,25	60,0
Отвальный шлак отражательной плавки	3,87	52,8
Кварцевая галька	2,65	38,4

Флотацию твердых конвертерных шлаков и шлаков от плавки во взвешенном состоянии применяют на некоторых зарубежных заводах («Харьявалта», «Наосима», «Хитати» и др.). Способ апробирован также на ряде медеплавильных заводов Советского Союза.

Применяют различные способы охлаждения шлаков. На заводе «Наосима» жидкий шлак сливают на конвейер разливочной машины (308 изложниц емкостью по 150 кг). Длина конвейера 60 м, скорость движения изложниц ~2 м/мин. Поверхность шлака за 30 мин охлаждается с 1200 до 300° С, после чего слитки шлака выгружают в бункер, где они медленно охлаждаются в течение 10 ч.

Кристаллизацию и охлаждение шлака на заводе «Харьявалта» производят в прудках. Толщина слоя шлака не должна превышать 300 мм, чтобы облегчить его дробление и погрузку для отправки на обогатительную фабрику.

Некоторые показатели процесса флотации конвертерных шлаков медеплавильного производства приведены в табл. 56. На заводе «Наосима» флотацию конвертерных шлаков ведут в три стадии, серную кислоту применяют во второй стадии. Хвосты флотации шлаков содержат 0,32% Cu; 5,59% Zn; 65,58% FeO; 19,84% SiO₂; 5,04% Al₂O₃. Расход электроэнергии на 1 т шлака составил 75 кВт·ч, футеровки мельниц 350 г, стержней для мельниц 1150 г и шаров 850 г. Распределение расходов по переделу: материалы 27,2%; заработная плата рабочих 27,8%; электроэнергия 24,1%; ремонт 15,9%; прочие расходы 5,0%.

Некоторые показатели процесса флотации конвертерных шлаков

Пред- приятие	Способ охлажде- ния	Круп- ность помола, мм *1	Реагентный режим, г/т	Содержание в конвертер- ном шлаке, %	Концентрат	
					содержание, %	извлече- ние, %
«Наоспа- ма»	На раз- ливоч- ной машине	—0,04 (85)	Коллек- тор — 195; пенообра- зователь — 155; масло — 15; серная кислота — 35	3,02 Cu; 4,56 Zn; 63,57 FeO; 19,06 SiO ₂ ; 0,2 Au *2	21,25 Cu; 4,32 Zn; 45,53 FeO; 13,38 SiO ₂ ; 2,7 Au *2	88,0 Cu; 12,3 Zn; 9,3 FeO; 9,0 SiO ₂ ~100,0Au
«Харь- явалта»	В пруд- ках	—0,04 (90)	Амилловый ксантоге- нат калия — 300; ТЕВ — 150—200	3,01 Cu	18,2 Cu	90,1 Cu
Алаверд- ский горно- химиче- ский ком- бинат *3	В пруд- ках	—0,055 (90)	Бутиловый ксантоге- нат — 400; бутиловый аэрофлот — 500; серная ки- слота — 12	6,57 Cu; 43,85 Fe; 2,87 S; 17,18 SiO ₂ ; 0,64 Au *2; 8,47 Ag *2	33,90 Cu; 28,66 Fe; 14,95 S; 11,20 SiO ₂ ; 3,25 Au *2; 42,9 Ag *2	91,26 Cu; 11,55 Fe; 91,60 S; 11,35 SiO ₂ ; 88,70 Au; 89,70 Ag

*1 В скобках указан выход класса, %.

*2 В граммах на тонну (г/т).

*3 Результаты промышленных испытаний.

Глава VIII

ОГНЕВОЕ РАФИНИРОВАНИЕ МЕДИ

§ 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА
ОГНЕВОГО РАФИНИРОВАНИЯ МЕДИ

Основной целью огневого рафинирования черновой меди является получение плотных анодов для последующего электролитического рафинирования и удаление примесей, присутствие которых в анодах отрицательно влияет на процесс электролиза.

Огневое или окислительное рафинирование меди основано на преимущественной по сравнению с основным металлом склон-

ности ряда примесей к окислению с последующим выделением их в виде нерастворимых в основном металле окислов в самостоятельную шлаковую фазу или частично в виде возгонов в газовую фазу. Склонность примесей к окислению определяется их сродством к кислороду или точнее величиной убыли энергии Гиббса реакций образования окислов данных компонентов.

При продувке ванны черновой меди воздухом реакции

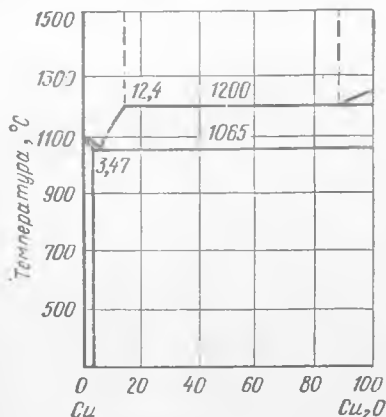


Рис. 77. Диаграмма состояния системы Cu—Cu₂O

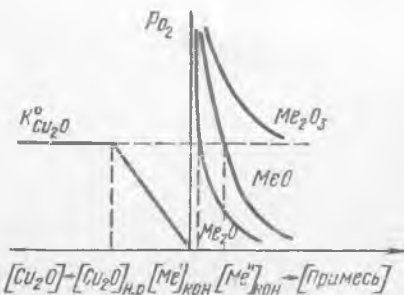
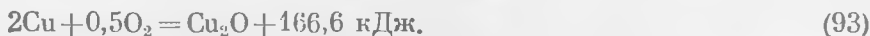
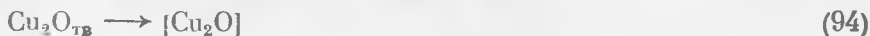


Рис. 78. Схема удаления примесей при окислительном рафинировании

окисления протекают на поверхности пузырей, всплывающих в жидком металле. Так как скорость окисления компонентов расплава пропорциональна их концентрации, то с наибольшей скоростью происходит окисление меди по реакции



Образующаяся Cu₂O растворяется в меди



и за счет конвекции и диффузии распространяется в объеме ванны. Окисление примесей при этом осуществляется главным образом за счет кислорода, содержащегося в ванне металла. Если пренебречь другими примесями и рассматривать образующийся расплав как бинарную систему Cu—Cu₂O, то из диаграммы состояния (рис. 77) следует, что растворимость Cu₂O в жидкой меди будет возрастать с повышением температуры следующим образом:

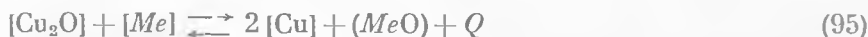
Температура, °C	1100	1150	1200
Растворимость, %	5,0	8,3	12,4

Дальнейшее повышение температуры (пунктирная линия на рис. 77) мало увеличивает растворимость Cu₂O в жидкой меди.

Теория окислительного рафинирования металлов подробно была разработана чл.-корр. АН СССР А. Н. Вольским. Величина

упругости диссоциации окислов, согласно этой теории, является одним из основных критериев, определяющих ход окислительного рафинирования.

С точки зрения учения о давлении диссоциации окислов и сродстве металлов к кислороду основная реакция окислительного рафинирования черновой меди



будет находиться в состоянии равновесия в том случае, если давление диссоциации Cu_2O будет равно давлению диссоциации (MeO) , т. е. если сродство Cu и Me к кислороду будет равно $\Delta G_{\text{Cu}_2\text{O}}^0 = \Delta G_{\text{MeO}}^0$, а убыль энергии Гиббса реакции будет равна нулю:

$$\Delta G^0 = \Delta G_{\text{MeO}}^0 - \Delta G_{\text{Cu}_2\text{O}}^0 = 0. \quad (96)$$

Если при данных температуре, растворимости и концентрации

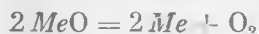
$$P_{\text{O}_2(\text{Cu}_2\text{O})} > P_{\text{O}_2(\text{MeO})}, \quad (97)$$

то примесь будет окисляться, и, наоборот, если

$$P_{\text{O}_2(\text{Cu}_2\text{O})} < P_{\text{O}_2(\text{MeO})}, \quad (98)$$

то примесь будет восстанавливаться из окисла и переходить в ванну.

Влияние упругостей диссоциации окислов и концентраций примесей в рафинируемом металле на степень их удаления достаточно наглядно может быть показано на графике зависимости упругости диссоциации от концентраций примесей (рис. 78). Растворимость окислов примесей в металлической ванне рафинируемого металла считается конечной величиной, но очень малой по сравнению с количеством содержащейся примеси, так что окисление самой небольшой доли примеси уже будет насыщать ванну его окислом. Из рис. 78 следует, что упругость диссоциации окисла примеси по мере удаления из рафинируемого металла в результате окисления возрастает, т. е. окисление затрудняется. Действительно, константу равновесия реакции диссоциации окисла примеси



можно выразить уравнением

$$K = \frac{a_{[\text{Me}]}^2 P_{\text{O}_2(\text{MeO})}}{a_{(\text{MeO})}^2}, \quad (99)$$

откуда давление диссоциации окисла примеси

$$P_{\text{O}_2(\text{MeO})} = K \frac{a_{(\text{MeO})}^2}{a_{[\text{Me}]}^2}, \quad (100)$$

т. е. чем ниже активность Me в ванне, тем выше давление диссоциации окисла MeO .

Минимальное содержание примесей в меди можно получить при максимальном насыщении ванны закисью меди — до предела растворимости. Конечное содержание примеси в рафинируемом металле определяется величинами давления диссоциации окислов основного металла ($K_{\text{Cu}_2\text{O}}$, рис. 78) и примесей и не зависит от начального содержания примеси.

Если $p_{\text{O}_2}(\text{MeO}) = p_{\text{O}_2}(\text{Cu}_2\text{O})$, то условие равновесия, определяющее остаточные концентрации примеси в меди, можно представить в следующем виде:

$$p_{\text{O}_2}(\text{Cu}_2\text{O}) = K \frac{a_{(\text{MeO})}^2}{a_{[\text{Me}]}^2} \quad (101)$$

или

$$a_{[\text{Me}]} = \sqrt{\frac{K}{p_{\text{O}_2}(\text{Cu}_2\text{O})}} a_{(\text{MeO})} \quad (102)$$

Из соотношения (102) следует, что для обеспечения минимального содержания примеси в рафинируемой меди, кроме насыщения ее Cu_2O , необходимо иметь также минимальную концентрацию окисла примеси в шлаке.

При равновесии давления диссоциации окислов всех примесей и основного металла становятся равными, следовательно:

$$p_{\text{O}_2}^{1/2} = \frac{K_1 a_{\text{Cu}_2\text{O}}}{a_{\text{Cu}}} = \frac{K_2 a_{\text{FeO}}}{a_{\text{Fe}}} = \frac{K_i a_{\text{Me}_i\text{O}}}{a_{\text{Me}_i}} \quad (103)$$

Данное уравнение выражает равновесие между металлом и шлаком и распределение примесей между ними в процессе окислительного рафинирования. Природа каждого металла находит свое отражение в величине константы K_i согласно уравнению (99).

Теоретически возможный предел удаления примесей при окислительном рафинировании в принципе может быть установлен на основе термодинамического анализа поведения примесей. А. Н. Вольский определил теоретически минимальные концентрации примесей, исходя из равенства давлений диссоциации окислов. В. А. Аглицкий провел аналогичные расчеты, основывающиеся на величинах ΔG_r^0 реакций окисления примесей закисью меди и значениях концентраций насыщения примеси в меди. Предельные содержания примесей, по данным А. Н. Вольского и Е. М. Сергиевской, с одной стороны, и В. А. Аглицкого, с другой, для таких компонентов, как железо, никель и мышьяк, равны соответственно 0,001 и 0,0028, 0,13 и 0,4, 0,66 и 0,16%. Следует отметить, что результаты расчетов В. А. Аглицкого лучше согласуются с данными практики. Такие примеси, как Zn, Pb и Bi, по данным В. А. Аглицкого, могут удаляться до содержания $0,6 \cdot 10^{-4}$, 0,0016, 0,28% соответственно.

Окисление серы. Сера присутствует в черновой меди в основном в виде Cu_2S , некоторое количество ее может поглощаться

при рафинировании из дымовых газов. Полусернистая медь при пирометаллургическом рафинировании вначале окисляется медленно, но по мере окисления железа к концу окислительного периода наблюдается интенсивное выделение SO_2 по реакции

$$[\text{Cu}_2\text{S}] + 2[\text{Cu}_2\text{O}] = 6[\text{Cu}] + \text{SO}_2. \quad (104)$$

При взаимодействии чистых веществ расчетное значение p_{SO_2} , достигаемое в соответствии с этой реакцией, при 1100°C составляет $>80 \text{ кгс/см}^2$, что подтверждено экспериментально (см. гл. VI).

Но в ванне рафинировочной печи концентрация Cu_2O и особенно Cu_2S невелика, при таких условиях p_{SO_2}

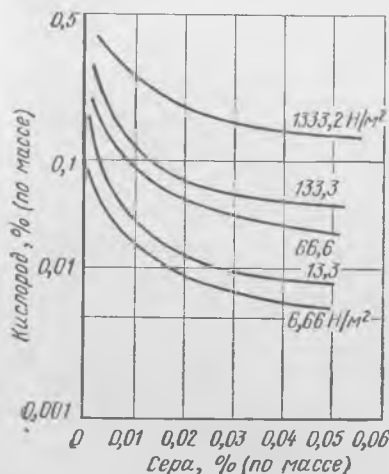


Рис. 79. Содержание серы и кислорода в жидкой меди при 1250°C в равновесии с SO_2 при различных парциальных давлениях p_{SO_2} в газах по А. Д. Филиппсу

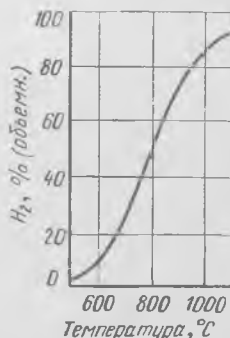


Рис. 80. Степень диссоциации метана в зависимости от температуры

будет значительно ниже. Результаты расчетов А. Д. Филиппса, определившего содержание серы и кислорода в жидкой меди в равновесии с SO_2 , представлены на диаграмме (рис. 79).

Из диаграммы непосредственно следуют два вывода:

1. Для достижения концентрации серы ниже $0,01\%$ необходимо, чтобы в равновесных условиях содержание кислорода в меди было не менее $0,1\%$. Известно, что при приближении системы к равновесному состоянию скорость реакции резко снижается. Поэтому для обеспечения необходимой скорости процесса концентрацию кислорода в жидкой меди увеличивают до $0,9\%$.

2. Если газы над жидкой медью содержат SO_2 , то полного удаления серы достичь трудно. Обычно содержание серы в анодах определяется тысячными долями процента и редко бывает выше $0,015\%$, а для вайербарсов, согласно ГОСТу, содержание серы должно быть ниже $0,005\%$. Отсюда следует, что печи огневого рафинирования, предназначенные для получения анодов и тем более вайербарсов, нельзя отапливать высокосернистым топливом во время доводки металла.

Экспериментальные данные показывают, что объем сернистого газа (V_{SO_2}), растворенного в жидкой меди, возрастает пропорционально кубическому корню из давления газа:

$$V_{\text{SO}_2} = K \sqrt[3]{P_{\text{SO}_2}}. \quad (105)$$

В. А. Пазухин отмечает, что практически полностью удалить серу и кислород или растворенный сернистый газ из меди можно, переплавляя ее в вакууме, когда давление газа над металлом близко к нулю. Количество растворенного SO_2 может быть снижено также продувкой жидкой меди азотом или аргонном.

Восстановление Cu_2O . После проведения операции окисления меди ванна металла почти насыщена кислородом (обычно до 0,9%). В меди остается небольшое количество трудноудаляемых примесей (в основном Ni, As, Sb и Bi) и практически все золото и серебро исходной шихты. Для получения плотных анодов из расплава системы $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}$ необходимо удалить кислород до остаточной концентрации 0,03—0,2%, зависящей от содержания никеля.

Восстановление окисленной меди производят древесинной, пылевидным углем, мазутом или сырым неподготовленным и конверсированным природным газом. В настоящее время более широко применяют последние три вида восстановителей. Продукты сухой перегонки дерева, пылевидного угля, мазута и природного газа содержат углеводороды, термически неустойчивые при высоких температурах. Так, основной компонент природного газа CH_4 уже при 600° С начинает диссоциировать на водород и сажастый углерод, процесс почти полностью заканчивается при 1100° С (рис. 80). Следовательно, при всех способах восстановления меди собственно процесс восстановления сводится в основном к взаимодействию закиси меди с тремя восстановительными агентами — водородом, окисью углерода и твердым углеродом, причем в по-

Таблица 57

Сравнение восстановительной способности водорода и окиси углерода при восстановлении Cu_2O из расплава меди при 1150° С

Восстановитель	Расход восстановителя, л/ч	Остаточное содержание кислорода, %	Скорость удаления кислорода через 3 мин после начала восстановления, мг/мин	Степень использования за 15 мин, %
H_2	5	0,18	40	87,0
	10	0,12	47	48,0
	15	0,0035	71,7	35,0
CO	5	0,20	36,6	52,5
	10	0,18	45,0	27,0
	15	0,15	50,0	18,7

следнем случае должно, по-видимому, превалировать косвенное восстановление окисью углерода, образующейся по реакции газификации углерода $C + CO_2 = 2CO$.

Термодинамика реакций восстановления закиси меди водородом и окисью углерода рассмотрена Я. И. Герасимовым, А. Н. Крестовниковым и А. С. Шаховым. Кинетику восстановления закиси меди водородом и окисью углерода из расплавов системы $Cu-Cu_2O$, содержащих 1% кислорода, исследовали А. В. Ванюков с сотрудниками, а также А. В. Широков, О. Г. Миллер и О. А. Турцов. Экспериментальные данные А. В. Ванюкова и др., полученные при поверхностном восстановлении расплавов с различным расходом газов, приведены в табл. 57.

Из таблицы следует, что повышение расхода восстановителя в три раза при использовании водорода увеличивает скорость восстановления почти в два раза. В случае применения окиси углерода при соответствующих условиях прирост скорости восстановления составляет всего 37%. Степень использования водорода в качестве восстановителя значительно выше, чем окиси углерода.

Более высокая скорость восстановления закиси меди водородом по сравнению с окисью углерода объясняется особенностями механизма восстановительного процесса. Водород хорошо растворим в жидкой меди (рис. 81). В соответствии с экспериментальными данными Сивертса, его растворимость (S) описывается уравнением

$$S = K \sqrt{p_{H_2}}, \quad (106)$$

где K — постоянная, определяемая единицами измерения растворимости.

Следует учитывать, что при температурах огневого рафинирования (до $1200^\circ C$) в 100 г меди объемом около $12,7 \text{ см}^3$ может раствориться до $16,2 \text{ см}^3$ водорода.

Высокая растворимость водорода в меди обеспечивает перенесение фронта реакции при восстановлении Cu_2O с поверхности в глубину расплава. Окись углерода практически нерастворима в меди. Общая скорость процесса лимитируется массопереносом реагирующих веществ. По мнению авторов данной книги, стадией, контролирующей скорость процесса, является диффузия кислорода к поверхности раздела жидкость — газ.

Результаты исследования А. В. Широкова и др., который барботировал через расплав окисленной меди восстановительные газы, также позволили отметить более высокую скорость восста-



Рис. 81. Изменение растворимости водорода в меди в зависимости от температуры

новления Cu_2O водородом, по сравнению с окисью углерода (рис. 82). Полученные экспериментальные данные хорошо описываются уравнением реакции первого порядка

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x), \quad (107)$$

где K — условная константа скорости реакции;

a — начальная концентрация кислорода;

x — конечная концентрация кислорода;

τ — продолжительность процесса.

На ряде заводов США для раскисления меди применяют конверсированный природный газ, состоящий в основном из CO , H_2 и N_2 . Результаты лабораторных исследований Гинцветмета и МИСиС показали, что процесс идет достаточно интенсивно и при использовании продуктов неполного сгорания природного газа. В этом случае, по сравнению с использованием конверсированного газа, условная скорость удаления кислорода снижается с 2 до 1,3 г/мин. Применение смеси природного газа и пара увеличивает эту скорость до 2,6 г/мин.

Количество растворенного водорода в меди может быть уменьшено при продувке расплава азотом, что подтверждается результатами лабораторных опытов М. Ш. Хашхожаева.

§ 2. ОГНЕВОЕ РАФИНИРОВАНИЕ ЧЕРНОВОЙ МЕДИ И ЕГО ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ

На огневое рафинирование поступает черновая медь различ-

ного состава в твердом и жидком состоянии. Состав черновой меди был приведен в табл. 47. В табл. 58 представлены некоторые данные о составе черновой меди ряда отечественных и зарубежных заводов.

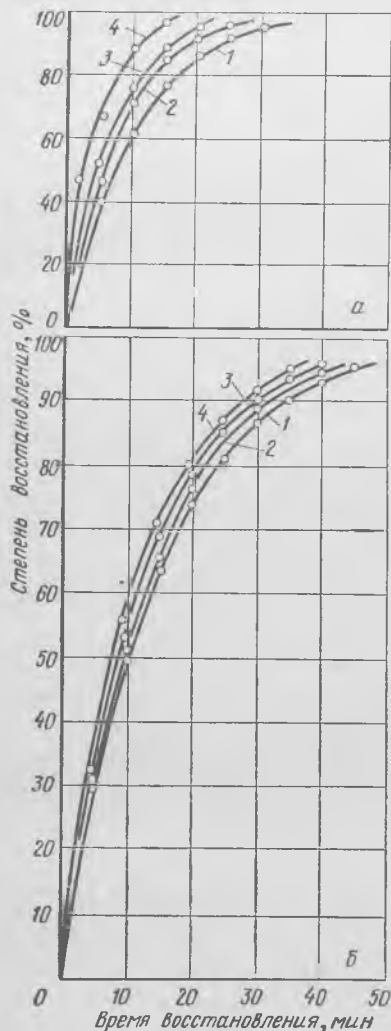


Рис. 82. Изменение степени восстановления Cu_2O , растворенной в жидкой меди, водородом (а) и окисью углерода (б) в зависимости от температуры:

1 — 1150° С; 2 — 1200° С; 3 — 1250° С; 4 — 1300° С

Примерный состав черной меди некоторых отечественных и зарубежных заводов, %

Заводы, страна	Cu	Ni	As	Sb	Bi	Pb
Красноуральский (СССР)	99,20—99,37	0,12—0,20	0,034—0,06	0,015—0,040	0,003	0,03—0,10
Среднеуральский (СССР)	99,20—99,40	0,15—0,30	0,015—0,034	0,02	0,003—0,006	0,040—0,080
Кировградский (СССР)	98,30—99,0	0,3—0,6	0,03—0,30	0,003—0,01	0,001—0,071	0,024—0,071
Алмалыкский (СССР)	99,30	0,049	0,0005	0,0011	—	0,0011
Балхашский (СССР)	99,37	0,030	0,018	0,016	0,0012	0,8
Иртышский (СССР)	98,38	0,19	0,014	0,33	0,006	0,29
«Рио-Тинто» (Испания)	98,79	0,04	0,158	0,019	—	0,069
«Магма» (США)	99,15	0,034	0,045	0,025	—	0,035
«Фелпс Додж» (США)	99,20	0,04	0,005	0,006	—	0,030
«Норанда» (Канада)	99,20	0,025	0,004	0,004	—	0,013

Заводы, страна	Zn	S	Fe	Se	Te	Au *	Ag *
Красноуральский (СССР)	—	0,02—0,05	0,01	0,015—0,055	0,008—0,021	—	—
Среднеуральский (СССР)	—	0,07—0,10	0,07	0,016—0,020	0,009—0,01	—	—
Кировградский (СССР)	—	0,04—0,07	0,001—0,016	0,01—0,02	0,005—0,01	—	—
Алмалыкский (СССР)	—	0,22	0,063	—	—	—	—
Балхашский (СССР)	0,002	0,26	0,017	—	—	—	—
Иртышский (СССР)	0,008	0,10	0,006	0,015	0,01	—	—
«Рио-Тинто» (Испания)	—	0,11	0,08	0,08	0,0002	11,3	631
«Магма» (США)	0,002	0,032	0,022	0,0135 Se + Te	0,135 Se + Te	20,6	2031
«Фелпс Додж» (США)	—	0,035	0,040	0,030	0,030	17,2	857
«Норанда» (Канада)	0,002	0,151	0,025	0,200	0,200	106,3	480

* Содержание дано в граммах на тонну металла (г/т).

Следует отметить, что территориальное расположение предприятий, производящих выплавку и электролитическое рафинирование меди, по ряду соображений, в основном экономического характера, очень часто не совпадает. Однако как показала практика, на крупных медеплавильных заводах экономически целесообразна организация пирометаллургического рафинирования

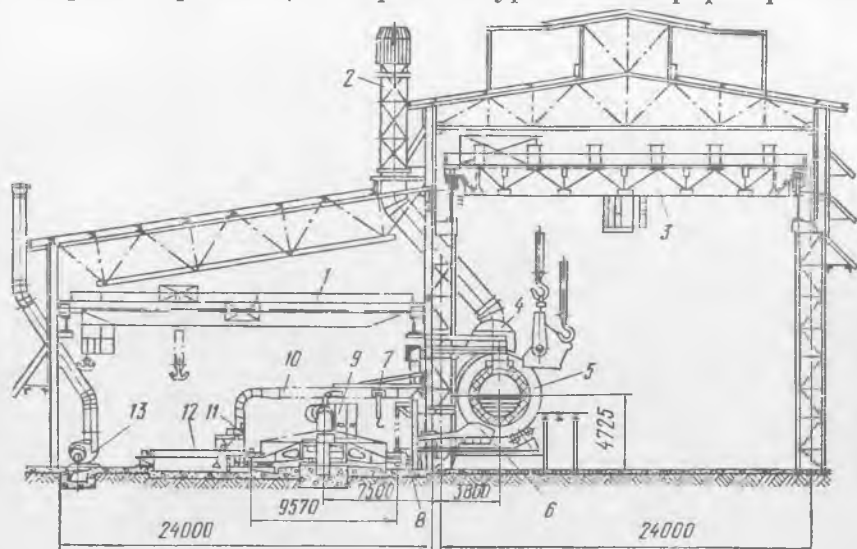


Рис. 83. Размещение оборудования в анодном переделе:

1 — мостовой кран грузоподъемностью 5 т; 2 — дымовая труба; 3 — мостовой кран грузоподъемностью 75 т; 4 — напыльник с газопроводом; 5 — анодная печь; 6 — разливочный желоб; 7 — кран-укосина; 8 — разливочный конус; 9 — разливочная машина; 10 — трубопровод кондиционированного воздуха; 11 — анодосъемочная машина; 12 — ванна для охлаждения анодов; 13 — вентилятор пароудаления

черновой меди и отгрузка на медеэлектролитные заводы готовых анодов, а не слитков черновой меди.

В настоящее время для огневого рафинирования меди используют стационарные отражательные печи, наклоняющиеся печи типа конвертера и вращающиеся печи. Стационарные печи применяют на крупных медеэлектролитных заводах для рафинирования главным образом твердой черновой меди. Современные печи этого типа имеют емкость ванны до 400 т и глубину ванны 965 мм. Для переплавки катодов стационарные печи заменяют электропечами с непрерывной загрузкой и отливкой медных слитков или печами шахтного типа специальной конструкции. На небольших заводах устанавливают вращающиеся печи барабанного типа, а на медеплавильных заводах для огневого рафинирования жидкой черновой меди, как правило, используют цилиндрические наклоняющиеся печи.

Наклоняющиеся печи, аналогичные в основном по конструкции горизонтальным конвертерам, получили большое распростра-

нение благодаря следующим преимуществам по сравнению со стационарными печами. Заливка черновой меди в эти печи более удобна и менее продолжительна; наклоняющаяся печь может служить миксером и обеспечить большую маневренность в работе; продолжительность периода окисления меди резко сокращается; расположение оборудования более компактно; меньше капитальные затраты, печи удобно располагаются в конвертерном пролете (рис. 83). Кроме того, при работе на наклоняющихся печах исключены случаи самопроизвольного выпуска металла — медь может быть перелита в другую печь или емкость; сокращается удельный расход огнеупоров. Недостатками наклоняющихся печей являются меньшая герметичность системы отвода газов и связанные с ней трудности утилизации тепла отходящих газов. Наиболее распространены печи, имеющие размеры $3,96 \times 9,14$ м и емкость 160—220 т. В наклоняющихся печах отечественных заводов отвод отходящих газов двоякий: через горловину или через торец агрегата.

В последнее время увеличена емкость стационарных медерафинировочных печей. В связи с интенсификацией их работы и необходимостью увеличения срока межремонтной кампании динасовые огнеупоры частично или полностью заменены магнезиальными. Усовершенствованы также конструкции некоторых элементов стационарных печей: арочные своды заменены распорно-подвесными и подвесными, применены узлы испарительного охлаждения на подитовых балках, шиберах, заслонках и коробках загрузочных окон.

При переводе рафинировочных печей на отопление природным газом большое внимание было уделено разработке конструкции горелочных устройств. Низкая лучеиспускающая способность (светимость) факела, образующегося при сжигании газа, обусловила применение в отдельных случаях комбинированных газо-мазутных горелок. Однако это привело к усложнению горелочных устройств. При детальном изучении способов эффективного сжигания природного газа было выявлено, что повысить светимость факела можно за счет пиролиза части газа (25—30% по количеству выделяемого тепла).

Конструктивно эту задачу решили подачей газа по оси факела или под факел с помощью отдельных сопел. В обоих случаях природный газ, попадая в высокотемпературную зону факела, разлагается на сажистый углерод и водород. Сгорание сажистого углерода в факеле приводит к повышению коэффициента черноты факела до 0,5. Для сравнения можно отметить, что коэффициент черноты мазутного факела составляет 0,6—0,7. Горелочные устройства с самокарбюрацией показаны на рис. 84, а, б. В одной из горелок подача части газа в факел осуществляется с помощью газового сопла, перемещающегося вдоль оси горелки (рис. 84, а). Расстояние l , на величину которого перемещается сопло, определяют эмпирически. Вторая горелка отличается от первой тем, что

газ для подсветки подают в основной факел через отдельное сопло, которое расположено ниже и под углом к основному факелу.

На печи огневого рафинирования черновой меди одного из заводов установлены также горелки с акустико-аэродинамическим регулированием факела (рис. 84, в). Эти горелки позволяют

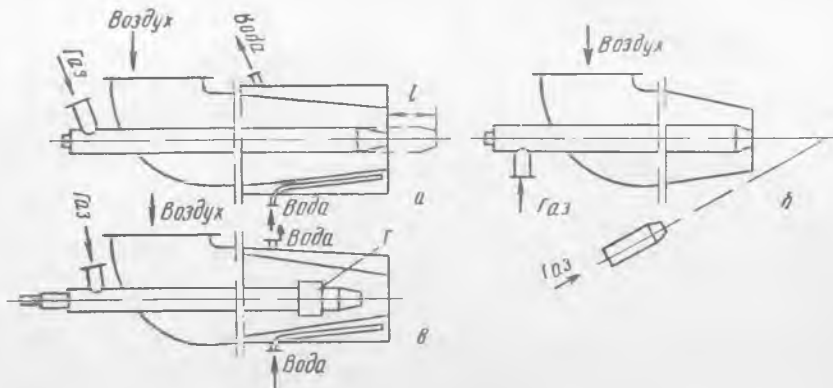


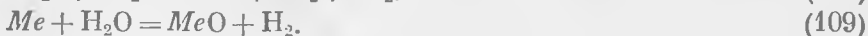
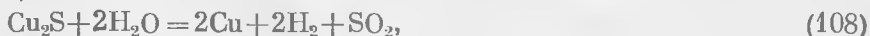
Рис. 84. Газовые горелки рафинировочных печей:

а — с подсветкой факела газом через сопло, перемещающееся по оси горелки; б — с подсветкой факела через отдельное сопло; в — с акустико-аэродинамическим регулированием факела; г — ультразвуковой генератор

регулировать длину факела при постоянном давлении газа и, кроме того, они просты в изготовлении.

Известно, что значительное улучшение показателей пирометаллургических процессов может быть получено при подогреве дутья. Подогрев дутья рафинировочных печей до 500—550° С позволит снизить расход топлива на 30—35% и увеличить их производительность на 8—10%. На многих рафинировочных печах английских заводов установлены радиационные рекуператоры. На Алмалыкском горно-металлургическом комбинате (СССР) внедряется комбинированный радиационно-конвективный рекуператор, обеспечивающий нагрев дутьевого воздуха до 500—550° С независимо от периода плавки. Принципиальная схема комбинированного рекуператора приведена на рис. 85. Применение рекуператорной установки из двух параллельных блоков таких рекуператоров позволит экономить при нагреве воздуха 5—7 млн. м³ природного газа в год.

На некоторых отечественных заводах окисление меди, содержащей сравнительно мало примесей, ведут воздухом (в начальной стадии) и водяным паром. Применение водяного пара, являющегося слабым окислителем, не приводит к окислению меди. Однако водяной пар окисляет серу и некоторые примеси по реакциям:



При этом снижается выход рафинировочного шлака и сокращается продолжительность восстановительного периода. На ряде зарубежных заводов осуществлена замена воздуха водяным паром, подаваемым в ванну под давлением 950—1000 кН/м².

На предприятиях, осуществляющих огневое рафинирование жидкой черновой меди, металл передувает в конвертере до со-

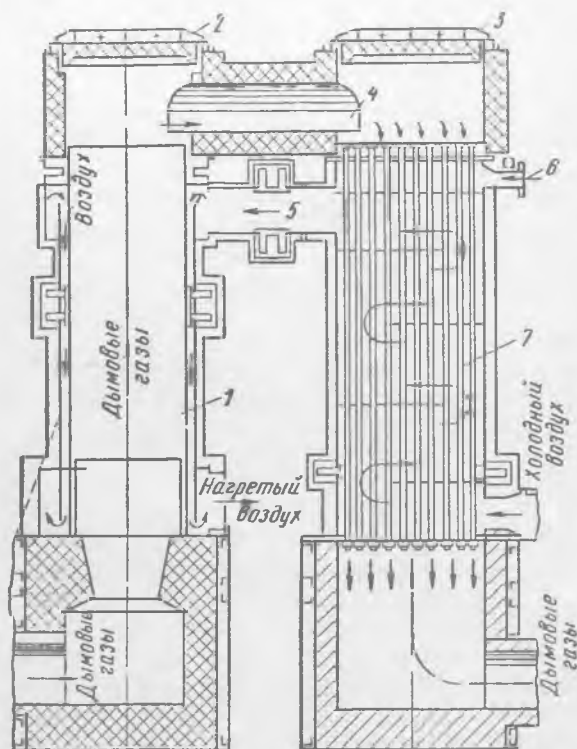


Рис. 85. Комбинированный радиационно-конвективный рекуператор: 1 — радиационный рекуператор; 2, 3 — люки для чистки дымовых поверхностей рекуператора; 4 — дымовой соединительный канал; 5 — воздушный соединительный канал; 6 — штуцер для воздуха, охлаждающего верхнюю плиту; 7 — конвективный рекуператор

держания в нем 0,4—0,7% кислорода. Это позволяет резко сократить или исключить операцию окисления меди и повысить производительность рафинировочных печей. Для подачи в расплав воздуха и газообразного восстановителя наклоняющиеся печи могут быть оборудованы фурмами, аналогичными конвертерным, но отдельные заводы не применяют их по следующим причинам:

а) прочистка фурм осуществляется значительно труднее, чем при продувке штейна;

б) во время операций, не связанных с продувкой меди, фурмы должны находиться в положении выше уровня жидкого металла внутри печи, что неудобно, учитывая интенсивное бурление меди при дражении.

В связи с указанным на ряде заводов вводят воздух в жидкую ванну посредством стальных труб с огнеупорной обмазкой, вставляемых в наклоняющуюся печь через боковое окно.

Современная практика огневого рафинирования черновой меди показывает, что удаление небольших количеств примесей не требует применения специальных методов рафинирования. При повышенных концентрациях примесей в процессе огневого рафинирования приходится использовать дополнительные технологические приемы.

Для ошлакования окиси свинца в печах с основной футеровкой обычно добавляют кварцевый флюс. Английские исследователи показали, что для удаления свинца можно использовать фосфатные и боратные шлаки. Применение этих шлаков позволяет быстро удалять свинец с большой полнотой (остаточное содержание около 0,005%) при очень незначительных потерях меди.

При повышенном содержании в рафинируемой меди мышьяка и сурьмы для более полного удаления этих примесей можно чередовать окисление и восстановление металла. При этом происходит восстановление нелетучих арсенатов и антимонатов до летучих триоксида и частично до арсенидов и антимонидов с последующим повторным окислением их. Однако этот прием значительно увеличивает продолжительность процесса. Ошлакование мышьяка и сурьмы может быть значительно облегчено путем добавки щелочей (сода или известь) в количестве 1—2% от массы металла. В этом случае образуются нерастворимые в меди арсенаты и антимонаты натрия и кальция, всплывающие на поверхность шлака. Из меди удаляется 85—90% мышьяка и 70—77% сурьмы. Следует отметить, что содовые шлаки сильнее разъедают футеровку печи. В настоящее время осваивается подача порошкообразных реагентов в жидкую ванну. Продувка металла порошками уже нашла довольно широкое применение в черной металлургии.

Огневое рафинирование черновой меди с повышенным (>0,5%) содержанием никеля характеризуется некоторыми особенностями. Такую медь получают на заводах, перерабатывающих медно-никелевое сырье или вторичные медьсодержащие материалы, загрязненные никелем.

В процессе окисления металлической ванны между никелем и закисью меди устанавливается равновесие, соответствующее взаимодействию



В соответствии с расчетными данными А. Н. Вольского и Е. М. Сергиевской равновесная концентрация никеля в жидкой меди соответствует 0,13% (по массе); по данным В. А. Аглицкого эта величина равна 0,44%. Практически удается снизить содержание никеля до 0,3—0,4%, причем некоторые заводы получают аноды с 0,5% Ni («Кошпер-Клифф», Канада) и даже 0,71% («Оуто-кунпу», Финляндия). Трудности с удалением никеля, особенно

в присутствии мышьяка и сурьмы, связаны с образованием сравнительно прочных сиботаксисов в жидком металле, которые при кристаллизации меди дают медно-никелевые антимонаты и арсенаты или так называемые медно-никелевые «слюдки». По данным Герлаха и Швернике, зависимость между содержанием металлического никеля и кислорода в расплаве меди описывается уравнением

$$\lg [\% \text{Ni}] = -0,318 \lg [\% \text{O}] - 0,61. \quad (111)$$

«Слюдку» можно разрушить присадкой в жидкую ванну окислов железа. В этом случае окись железа дает с закисью никеля феррит $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, нерастворимый в жидкой меди и растворимый в шлаке. Однако такая практика удаления никеля увеличивает продолжительность процесса, приводит к росту общего количества оборотного шлака и все же не обеспечивает получение анодной меди, содержащей менее 0,3% Ni. Поэтому на отдельных заводах (в частности, «Коппер-Клифф» и «Оутокумпу») при повышенном содержании никеля в черновой меди считают целесообразным оставлять его в анодной меди и выводить никель в электролит или частично в шлак, а не в шлак огневого рафинирования.

В сернокислом электролите под действием постоянного тока хорошо растворимы медь, никель и закись меди; закись никеля растворима слабо и выпадает в шлак. Следовательно, поведение никеля при электролизе в значительной степени будет определяться содержанием кислорода в анодной меди. В частности, переход никеля в электролит будет увеличиваться с уменьшением остаточного содержания кислорода в анодах, что экспериментально подтверждено Н. А. и В. А. Киселевыми (рис. 86). Увеличение содержания закиси никеля в анодной меди приводит при электролизе к образованию на анодах нерастворимой пленки, отслаивание которой, как показала практика, может вызывать короткие замыкания. Кроме того, в этом случае увеличивается выход шлака и снижается содержание в нем благородных металлов. Поэтому аноды, как правило, стараются получать с минимальным содержанием кислорода (около 0,04%) с тем, чтобы никель переводить в электролит и выделять в виде никелевого купороса при регенерации электролита.

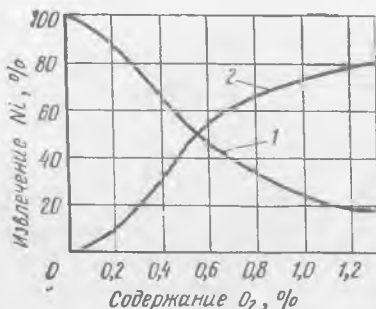
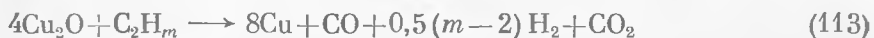


Рис. 86. Переход никеля в раствор (1) и в шлак (2) в зависимости от содержания кислорода в анодной меди

Как известно, операцию восстановления или «дражнения» меди проводят с целью дегазации металла и восстановления закиси меди, образующейся в период окисления. До последнего времени эту операцию осуществляли с использованием сырой древесины. Восстановителями закиси меди в этом случае являются продукты сухой перегонки дерева — углеводороды, взаимодействующие с Cu_2O по реакциям типа:



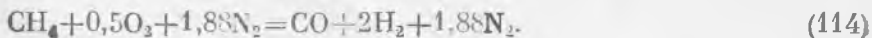
и др. Процесс раскисления меди идет медленно (3—4 ч), с большим расходом древесины, трудоемок и не поддается механизации. В настоящее время в отечественной практике древесину частично или полностью заменяют малосернистым мазутом или природным газом.

Мазут подают через окислительные трубки под давлением 200—300 кН/м². Один из концов трубки заварен и для выхода мазута в цилиндрической стенке имеется 10—12 отверстий диаметром 3 мм. Применение одного мазута не позволяет полностью исключить древесину, так как интенсивное поглощение медью образующегося водорода в конце операции затрудняет получение плотных отливок. На Балхашском горно-металлургическом комбинате раскисление меди производят мазутом, вдуваемым в ванну с помощью сухого перегретого пара. Применение паро-мазутной смеси позволяет полностью отказаться от применения древесины и сократить продолжительность операции восстановления.

В современной практике огневого рафинирования меди наибольшее распространение в качестве восстановителя получил природный газ. Замена древесины и мазута при раскислении меди природным газом, кроме экономической целесообразности, дает ряд преимуществ: исключается применение ручного труда и улучшаются его санитарно-гигиенические условия, появляется возможность строгого дозирования восстановителя и осуществления комплексной автоматизации процесса.

В США для раскисления меди на ряде заводов применяют конверсионный природный газ. Конверсию природного газа осуществляют в смеси с нагретым воздухом на никелевом катализаторе. Полученный газ состоит в основном из CO , H_2 и N_2 . Наличие азота в газе оказалось полезным для процесса, так как усиливало рафинировочный эффект операции, способствуя дегазации жидкой ванны.

Если принять природный газ состоящим из метана, то основная реакция конверсии может быть описана уравнением:



Согласно этому уравнению, отношение воздуха к газу должно быть равно 2,38. В промышленной установке для компенсации потерь тепла это отношение поддерживают равным 2,85—3 при условии предварительного подогрева воздуха. Схема цепи аппаратов для конверсии природного газа и раскисления меди показана на рис. 87.

Процесс конверсии природного газа осуществляют следующим образом. Сжатый воздух (350 кН/м^2) подогревают до 560°С в воз-

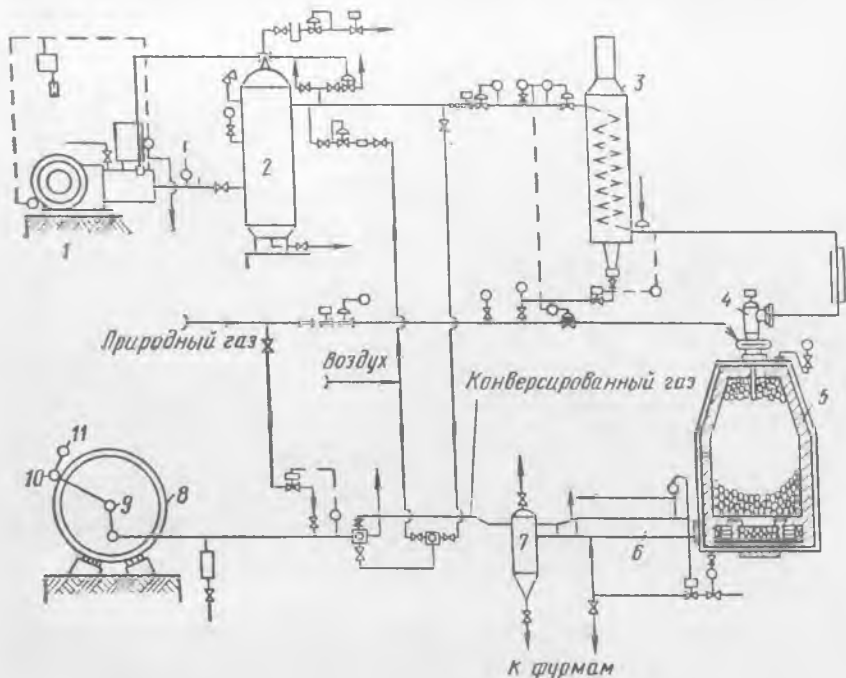


Рис. 87. Схема цепи аппаратов для конверсии природного газа:

1 — воздушный компрессор; 2 — ресивер; 3 — воздухоподогреватель; 4 — карбюратор (смеситель); 5 — катализационная камера; 6 — теплообменник; 7 — влагоотделитель; 8 — анодная печь; 9 — сальниковое уплотнение; 10 — коллектор; 11 — фурмы

духонагревателе, отапливаемом газом, и затем направляют в карбюратор, где смешивают с природным газом комнатной температуры также при давлении. Газовая смесь из карбюратора поступает сверху в реактор, заполненный катализатором, состоящим из брикетов Al_2O_3 в смеси с 6,5% тонкодисперсного никелевого порошка. Реактор или катализационная камера — шахтного типа с огнеупорной изоляционной футеровкой. Конверсию газа проводят при температуре $900\text{--}1200^\circ \text{С}$. Конверсированный газ быстро охлаждают в теплообменнике и направляют для удаления влаги в сепаратор.

При рафинировании меди в наклоняющихся цилиндрических печах конверсированный газ подают в жидкую ванну через фурмы

специальной конструкции (рис. 88). Фурмы не имеют шариковых клапанов, их прочистку ведут при отключении газа. Применение конверсированного природного газа на заводах США не ухудшило химических и литейных свойств медных анодов. Расход природного газа составлял 4,8 м³ на 1 т анодной меди. Стоимость природного газа и электроэнергии для конверсирования оказалась в восемь раз меньше, чем стоимость древесины при дразнении.

Результаты полупромышленных и промышленных испытаний, проведенных в Советском Союзе рядом научно-исследовательских

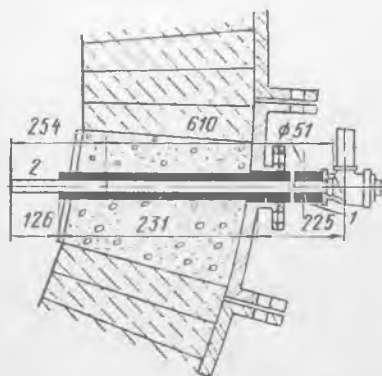


Рис. 88. Фурма для ввода конверсированного газа в жидкую медь:

1 — фурменная трубка внутренним диаметром 38 мм; 2 — трубка из жароупорной стали того же диаметра, приваренная к фурменной трубке

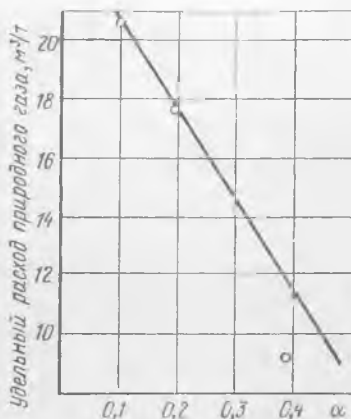


Рис. 89. Изменение удельного расхода природного газа на восстановление меди в зависимости от коэффициента избытка воздуха в газо-воздушной смеси

институтов (Гинцветметом и др.) совместно с заводами, показали, что достаточно эффективными восстановителями Si_2O , растворенной в жидкой меди, являются также продукты неполного сжигания природного газа, смесь природного газа с воздухом или водяным паром, сырой природный газ. Если теоретический расход конверсированного газа в пересчете на сырой природный газ при 1200° С составляет 3,9 м³/т меди, то при использовании сырого природного газа эта величина возрастает до 5,4 м³/т, что экономически вполне приемлемо.

В промышленных условиях было испытано раскисление меди газо-воздушной смесью и сырым природным газом. Исследования, проведенные на паляющей анодной печи с подачей газо-воздушной смеси через боковые фурмы, показали, что оптимальный коэффициент избытка воздуха α составляет 0,3—0,4. С уменьшением величины α удельный расход природного газа при указанном способе ввода его в расплав резко возрастает (рис. 89).

На степень взаимодействия газа-восстановителя с кислородом жидкой меди оказывает влияние ряд факторов. Наиболее важными

из них при прочих равных условиях являются величина удельной поверхности на границе газ — расплав и продолжительность контакта газа с расплавом, которые определяются особенностями аэродинамики газовой струи в жидкой ванне. Так, при подаче природного газа в ванну промышленных анодных печей через трубы диаметром 19 мм его удельный расход составил 25—28 м³/т меди при степени использования газа, равной примерно 20%. Улучшение контакта газа с расплавом благодаря применению имеющейся в нижней части головки с отверстиями небольшого

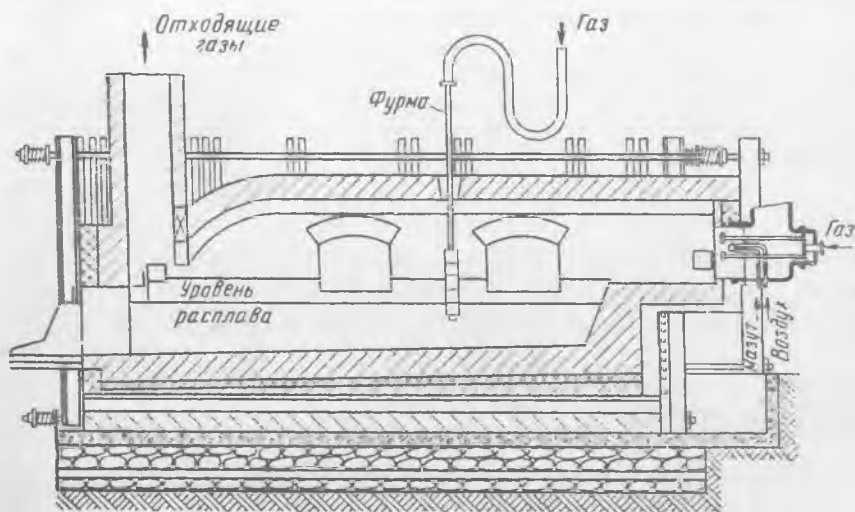
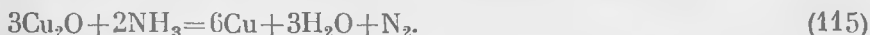


Рис. 90. Расположение вертикальной фурмы в своде печи при подаче газа в расплав

диаметра (рис. 90) привело к снижению удельного расхода природного газа до 5,2—7 м³/т меди, что близко к теоретической величине.

Использование аммиака для раскисления меди исследовали чехословацкие ученые. Восстановление Cu₂O аммиаком протекает интенсивно по следующей суммарной реакции:



Исследования показали, что введенный в жидкую медь аммиак разлагается на атомарные водород и азот, причем активность атомарного водорода, как и следовало ожидать, была значительно выше активности молекулярного водорода. Выделяющийся азот способствует перемешиванию и дегазации ванны. Аммиак является более дорогим восстановителем, чем природный газ, и пока не находит широкого применения. Раскисление меди, содержащей 0,71% O₂, аммиаком осуществляется на заводе «Косака» (Япония). Аммиак подают через две фурмы диаметром 50 мм в цилиндрическую печь диаметром 3 м и длиной 7 м. Продолжительность

восстановления равна 90 мин, расход аммиака составляет 6,5 кг/т меди, или 0,91 кг NH_3 на 1 кг O_2 .

Для непрерывного определения содержания кислорода в жидкой меди на заводе «Хобокен» (Бельгия) применяют аппарат, основанный на принципе измерения электродвижущей силы гальванического элемента следующего типа:

$\text{Pt}, \text{O}_2 (21 \text{ кН/м}^2) / \text{электролит } \text{ZrO}_2 [\text{O}] \text{Cu}$.

Приемный конец аппарата погружают в жидкую медь, протекающую по желобу при непрерывной разливке.

Данным прибором определяли содержание кислорода в жидкой меди в пределах от 0,001% (электролитная медь) до 0,25% (анодная медь). Установлено, что изменение температуры в интервале 1100—1200° С и наличие примесей в анодной меди мало влияет на величину электродвижущей силы.

Технико-экономические показатели процесса

Основными технико-экономическими показателями процесса огневого рафинирования меди являются средняя масса и продолжительность плавки, извлечение меди, выход годных анодов, удель-

Таблица 59

Технико-экономические показатели процесса огневого рафинирования черновой меди

Показатели	Заводы	
	1	2
Вид перерабатываемой меди	Жидкая	Твердая
Средняя масса плавки, т	200	340
Средняя продолжительность плавки, ч-мин	16-00	23-38
Расход условного топлива, кг/т	81	95
Извлечение меди, %	99,85	99,95
Распределение меди, %:		
годные аноды	96,70	95,80
бракованные аноды	0,65	1,80
изложницы	1,32	0,96
скрап	0,70	0,60
шлак	0,60	0,66
выломки	—	0,13
потери меди	0,15	0,05
Расход электроэнергии, кВт·ч/т	25,9	2,9 *
Расход воздуха, м ³ /т	—	59
Расход воды, м ³ /т	23,42	16
Расход дразилок, м ³ /т	0,014	0,006
Расход древесного угля, кг/т	—	3
Расход мазута-восстановителя, кг/т	—	5,5

Примечание. Расход электроэнергии указан без затрат на выработку компрессорного воздуха.

ный расход топлива, восстановителя, энергии, воды и вспомогательных материалов. Техничко-экономические показатели процесса при рафинировании твердой и жидкой черновой меди в стационарных анодных печах приведены в табл. 59.

При замене древесины и мазута природным газом его расход колеблется от 4,8 до 25 м³/т меди в зависимости от способа подготовки и условий ввода в расплав. Улучшение технико-экономических показателей производства анодной меди может быть достигнуто при дальнейшем совершенствовании огневого рафинирования и разлива меди за счет более глубокого передувки черновой меди при конвертировании, совершенствования процесса раскисления меди газообразными восстановителями, утилизации тепла отходящих газов, перехода на отливку анодов с большей массой и некоторых других мероприятий.

Структура затрат по переделу при огневом рафинировании черновой меди характеризуется следующими данными, %:

Топливо	18—25
Вспомогательные материалы	6—10
Энергия	5—12
Заработная плата	16—21
Цеховые расходы	37—48

§ 3. ОСОБЕННОСТИ РАФИНИРОВАНИЯ ВТОРИЧНОЙ ЧЕРНОВОЙ МЕДИ

Вторичную черновую медь получают при продувке черной меди (см. гл. VI), выплавляемой в шахтных печах из вторичных материалов. Она отличается от первичной, полученной переработкой концентратов и руд, значительно большим содержанием примесей. Кроме никеля, во вторичной меди, как правило, присутствуют еще свинец, сурьма, часто мышьяк, олово и т. д. Общее содержание примесей может достигать 4%. Так, по данным В. М. Базилевского и др., вторичная черновая медь содержит 96—98% Cu; 0,35—0,7% Ni; 0,2—1,2% Pb; 0,01—0,15% Sn; 0,03—0,05% S; 0,006—0,03% Zn и т. д.

Присутствие значительного количества примесей обусловило ряд особенностей огневого рафинирования вторичной черновой меди. Основная из них заключается в образовании значительно большего количества рафинировочного шлака, вследствие чего анодные печи должны иметь хромомagneзитовые стены и под. Для ошлакования примесей, особенно свинца, необходимо вводить кварцевый флюс, поэтому в печах огневого рафинирования вторичной меди, как правило, делают откосы из кварцевого песка, возобновляемые после каждой плавки и, кроме того, иногда загружают кварц на подину печи.

Свинец принадлежит к трудноудаляемым примесям, особенно на основном поду, так как при повышенных температурах феррит свинца разлагается, образуя окись PbO, имеющую большую плот-

ность ($9,52 \text{ г/см}^3$), чем жидкая медь ($7,93 \text{ г/см}^3$). Силикат свинца PbSiO_3 имеет меньшую плотность, чем медь, хорошо растворяется в шлаке, но его образование в присутствии железа затрудняется. Поэтому следует стремиться снижать содержание свинца в черновой меди при конвертировании, используя специальные технологические приемы (см. гл. VI). Кроме того, содержание свинца и олова в черной меди может быть снижено при выводе конвертерных и рафинировочных шлаков из шихты шахтной плавки на специальную металлургическую переработку с получением черновой бронзы в шахтных или электрических печах. Содержание свинца в анодной меди доходит до 0,21% (завод «Картерет», США), редко поднимаясь выше. В процессе электролиза свинец особенных затруднений, кроме загрязнения шлама нерастворимым PbSO_4 , не приносит.

При огневом рафинировании вторичной черновой меди с повышенным содержанием мышьяка и сурьмы иногда прибегают к описанному выше чередованию окисления и восстановления металла или к использованию щелочных добавок. Зарубежные заводы, перерабатывающие одну вторичную черновую медь или медь вместе с первичным металлом, получают аноды с содержанием сурьмы от 0,0047 до 0,31%, и только на одном заводе («Серро де Паско», Перу) в анодах содержится 0,7% Sb. Содержание мышьяка в меди на этих заводах колеблется от 0,0026 до 0,22%. На отечественных заводах при рафинировании вторичной черновой меди содержание сурьмы и мышьяка в анодах не превышает соответственно 0,21 и 0,1%.

Вторичная черновая медь часто загрязнена никелем и это иногда вынуждает применять присадку железистого флюса для разрушения «слудки», особенно если пропускная способность отделения регенерации электролита не позволяет очищать раствор электролитного цеха от большого количества никеля.

Во вторичном сырье обычно содержится олово. При огневом рафинировании олово окисляется в основном до SnO_2 . Исследованиями, проведенными с оловосодержащей медью, было установлено, что лишь 1—5% Sn, остающегося в металле после окисления, находится в металлическом состоянии. Основная часть олова присутствует в меди в виде SnO_2 , представляющей собой длинные игольчатые и звездчатые кристаллы. Эти кристаллы трудно выделяются из металлического расплава, что обуславливает медленное уменьшение содержания олова в меди при ее окислении. Кроме того, SnO_2 не образует силикатов, что осложняет удаление этой примеси при рафинировании. Удалению олова способствует добавка основных флюсов, образующих станнаты, легко растворимые в шлаке. Обычно олово вызывает меньше затруднений при рафинировании, чем сурьма и свинец, и его содержание в анодной меди редко превышает 0,05%.

§ 4. ПЕРЕПЛАВКА КАТОДНОЙ МЕДИ НА ВАЙЕРБАРСЫ. ПОЛУЧЕНИЕ БЕСКИСЛОРОДНОЙ МЕДИ

Медные катоды после промывки горячей водой направляют в переплавку для отливки вайербарсов (заготовок для прокатки на проволоку) или слитков разной формы. Плавка катодной меди в рафинировочных отражательных печах имеет много общего с огневым рафинированием черновой меди и включает аналогичные операции: загрузку, расплавление, окисление, дражнение и разливку. Содержание кислорода оказывает большое влияние на свойства меди, в частности на ее электропроводность. Поэтому содержание кислорода контролируют более тщательно и доводят до минимального предела ($<0,02\%$), допустимого в пламенных печах.

Этот способ плавки катодов с последующей разливкой меди на карусельных машинах с горизонтальными изложницами имеет ряд существенных недостатков. К ним следует отнести большую продолжительность процесса (20—22 ч), его периодичность и высокий расход топлива. Кроме того, качество медных слитков горизонтальной отливки в ряде случаев не отвечает возросшим требованиям электротехнической промышленности. Слитки, предназначенные для ответственных целей, часто изготовляют вертикальной непрерывной и полунепрерывной отливкой. За последние годы этот способ получил большое распространение, что потребовало применения соответствующих плавильных аппаратов.

Переплавка катодов в дуговых электропечах

Непрерывная плавка катодов в дуговых электропечах нашла применение на заводах Канады, США и других стран. При переплавке катодной меди в электропечах рафинировочные операции (окисление и дражнение) не проводят, в связи с чем к поступающим в печь катодам предъявляют некоторые дополнительные требования. Медные катоды должны тщательно отмываться от электролита и иметь мелкокристаллическую плотную структуру без шишек и дендритов. Крупнозернистое катодное отложение меди, как правило, имеет межкристаллические включения и хотя количество этих включений невелико, влияние их на каждую ванну в печи может быть заметно.

В настоящее время разработаны и внедрены мероприятия, обеспечивающие получение высококачественных катодов (подбор коллоидных добавок, работа на относительно невысокой плотности тока, фильтрация электролита от «плавучего» шлама и т. д.).

Ниже приведены характеристики дуговых электропечей для переплавки катодов:

Мощность, кВА	2000	4000	6000	7500	8000	13 500
Емкость, т	—	40	50	—	90	90

Диаметр ванны, м	—	4,5	3,66	2,84	5,4	—
Рабочее напряжение, В	90—130	90—130	173	115—199	—	—
Диаметр электродов, мм	—	457	350	356	—	508
Расход электроэнергии, кВт·ч на 1 т Cu	240	220	245	310 *	210	—

* В эту цифру входит общий расход энергии на всю установку, включая индукционную печь и вспомогательные механизмы.

Ниже освещен процесс непрерывной переплавки катодов в электропечи на примере завода «Монреал Ист» (Канада). На этом заводе установлены две электропечи: дуговая с внутренним диаметром по футеровке 2840 мм и индукционная низкочастотная. Катоды непрерывно загружают через щель в дуговую электропечь загрузочной машиной. Контроль скорости подачи катодов и мощности, подаваемой на печь, ведут по температуре жидкой меди, вытекающей из печи. Расплавленный металл из дуговой электропечи по трубе из карборунда, обогреваемой снаружи карборундовыми стержнями, непрерывно переливается в индукционную электропечь емкостью около 5 т меди. Низкочастотная индукционная печь служит для регулирования температуры металла ($1121 \pm \pm 5^\circ \text{C}$) и содержания в нем кислорода. Затем жидкий металл поступает в вертикальные изложницы разливочной машины. Мощность, подаваемую на индукционную печь, в зависимости от температуры меди изменяют от 10 до 100 кВт. Внутри индукционной печи на поверхности жидкого металла поддерживают слой древесного угля для уменьшения содержания кислорода в печи. Для этой же цели применили вертикальные изложницы, охлаждаемые водой, которую подают под давлением около 500 кН/м^2 в количестве $5,7 \text{ м}^3/\text{мин}$ при 93°C . В разливочной машине 28 изложниц, одновременно заливают 2 изложницы. Меняя изложницы, можно отливать слитки разной массы, от 113 до 907 кг.

Медные слитки, полученные электроплавкой, однородны по составу и свойствам, имеют повышенную плотность металла и более высокую чистоту по сравнению со слитками, полученными в отражательных рафинировочных печах.

Переплавка катодов в шахтных печах

Для дальнейшего удешевления производства слитков рафинированной меди и в связи с более широким применением природного газа, фирма «Америкэн Сметтинг анд Рифайнинг Компани» («Асарко») разработала и запатентовала способ плавки катодов в шахтной печи (вагранке). Этот способ стал быстро распространяться не только в США, но и в других странах благодаря высокой производительности, компактности оборудования и небольшим капитальным затратам на сооружение печи.

Применяемые печи (рис. 91) имеют обычно цилиндрическую вертикальную шахту высотой 3—6 м, диаметром 1—1,5 м, сходящуюся в нижней части на конус. Топливом обычно служит природ-

ный газ, но на некоторых заводах применяют пропан, бутан, дизельное топливо или мазут. Хорошее качество медных слитков можно получить при минимальном количестве проходящих через слой катодов газов, содержащих минимальное количество свободных кислорода и водорода. Этого можно добиться, минимально расходуя топливо и возможно более полно сжигая его. Для этого в печь подают горячий воздух и тщательно смешивают его с топливом в горелках специального типа.

В этих горелках газ вводится тангенциально к направлению движения воздуха и в месте, где воздухопровод имеет сужение, аналогичное трубе Вентури. Необходимое соотношение воздуха и газа регулируется автоматически. Количество горелок, установленных на одной печи, достигает 35—39 шт.

Отходящие газы имеют температуру около 700°C , их тепло используют в воздухоподогревателе, встроенном над колошником. Температура подогрева воздуха на одном из заводов составляет 230°C . В верхней зоне шахты происходит диссоциация сульфата меди, если катоды неполностью отмыты от него. Печь работает в непрерывном режиме, что особенно удобно при непрерывном литье слитков. Производительность шахтной печи составляет примерно 80—85 т/ч меди. Она может заменить три отражательных печи емкостью по 400 т меди. Тепловой к. п. д. установки — обычно не ниже 50%, расход условного топлива — около 65 кг на 1 т катодов. Шахтная печь так же, как и электропечь, может выдавать качественные слитки только при плавке катодов высокого качества. Поэтому к катодам, поступающим на плавку, предъявляют те же требования, что и при плавке в электропечи.

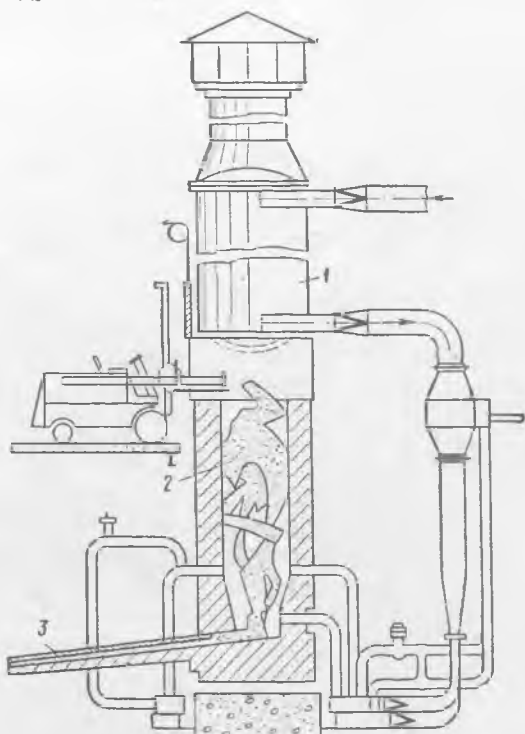


Рис. 91. Шахтная печь для плавки катодов:
1 — воздухоподогреватель; 2 — катоды; 3 — желоб для слива жидкой меди

Бескислородная медь обладает высокими механическими свойствами, хорошо обрабатывается в холодном состоянии, ее электропроводность на 4—5% выше, чем обычной вайербарсовой меди. Кабели специального назначения, в частности особо тонкую проволоку, можно получить только из бескислородной меди.

За последние десятилетия разработаны различные способы получения бескислородной меди, которые в настоящее время вошли в промышленную практику на ряде заводов. Основные принципы получения бескислородной меди основаны на быстром удалении остаточного кислорода из предварительно хорошо дегазированной меди или из меди, расплавленной без контакта с растворимыми в ней газами при помощи специальных раскислителей непосредственно перед разливкой. В качестве раскислителей наиболее широко применяют прокаленный в атмосфере азота древесный уголь или графит. Весь путь от начала обескислороживания до затвердевания в вертикальных кристаллизаторах жидкая медь проходит в восстановительной или инертной газовой среде, состоящей из нерастворимых в меди газов. Для получения восстановительного газа сконструированы специальные газогенераторы, работающие на предварительно прокаленном в атмосфере азота древесном угле, не содержащем летучих и влаги, и на подсушенном воздухе (с полным удалением водяных паров). Получаемый газ (смесь азота с окисью углерода и с небольшим количеством CO_2) строго контролируется на отсутствие H_2 и H_2O .

В качестве примера непрерывной плавки и литья бескислородных медных слитков может служить цех бескислородной меди Балхашского горно-металлургического комбината, который находится на уровне лучших зарубежных заводов. Цех предназначен для выпуска слитков квадратного сечения от 90×90 до 105×105 мм и длиной 1400 и 2800 мм. В металлургическом пролете расположена плавно-рафинировочная линия, состоящая из загрузочной машины, электропечи ИЛК 16-МО1, герметизированного желоба и электромиксера ИЛОМ-2,5. Здесь же расположена двухручьевая литейная линия, состоящая из блока кристаллизаторов, роликовой тянущей клетки, летучих пил и кантователей, и линия обработки, включающая магистральный и вспомогательный рольганги, гидротолкатели, пилы для резки слитка на мерные длины, гидрокантователь для осмотра, клеймители и штабелеукладчик.

Основной металлургический агрегат плавно-рафинировочной линии — индукционная электропечь с шестью съёмными индукционными нагревательными элементами, расположенными по обе стороны печи. Общая мощность печи 1680 кВт. Каждый индукционный элемент мощностью 280 кВт питается от высоковольтного однофазного трансформатора, имеющего 9 ступеней регулирования мощности от 60 до 280 кВт. Срок службы нагревательных

элементов длится более одного года. Огнеупорная футеровка печи выполнена блоками и рассчитана на длительную ее работу. Для изготовления набивной футеровки индукционных элементов используют полусухую безусадочную массу, состав которой был разработан Украинским научно-исследовательским институтом огнеупоров и уточнен в процессе эксплуатации печи.

Жидкая медь из печи поступает в миксер по герметизированному желобу, обогреваемому никромовыми спиралями. Поворотный миксер представляет собой также индукционную электропечь с одним нагревательным элементом. Плавку меди и рафинирование (обескислороживание) осуществляют непрерывно в атмосфере инертного газа под слоем древесного угля, предварительно прокаленного при 900°C для дополнительной его дегазации. Защитную атмосферу при плавке создают очищенным азотом, который получают путем дополнительного обескислороживания технического азота — побочного продукта при получении кислорода для медеплавильного производства.

Температуру металла в печи и миксере поддерживают автоматически. Металл по мере накопления в печи протекает по желобу в миксер и через разливочную коробку, снабженную двумя литниковыми системами, поступает в кристаллизаторы литейной машины. Для защиты металла от окисления в колпаки над поверхностью металла подают газ, способный разлагаться с выделением элементарного углерода. Газ, диссоциируя, покрывает стенки кристаллизаторов дисперсной сажей, служащей смазкой.

Установка в целом отличается высоким уровнем механизации и автоматизации. Загрузка катодов в печь производится поштучно загрузочной машиной, полностью исключаящей ручной труд. Разрезка слитков, работа кантователя и механизмов линии обработки, как и все другие операции, выполняются автоматически последовательно в заданном цикле в зависимости от скорости литья.

Шихтой для получения бескислородной меди на установке является катодная медь марки М0 ($\geq 99,95\% \text{ Cu}$). Готовые слитки по своему качеству не только удовлетворяют требованиям существующего стандарта, но и значительно превышают их по ряду технических показателей. Бескислородная медь Балхашского комбината имеет следующий химический состав, %: 99,98—99,99 Cu и не более 0,0005 Bi; 0,0012 Sb; 0,0008 As; 0,004 Fe; 0,002 Ni; 0,002 Pb; 0,0005 Sn; 0,0015 S; 0,002 Zn. Содержание кислорода в готовых слитках, определяемое методом вакуумной экстракции, составляет 0,00029%, водорода — менее 0,0001%. Удельное электросопротивление бескислородной меди в основном находится в пределах 16,80—17,05 Ом·мм²/км (по ГОСТу 17,24 Ом·мм²/км). Слитки из этой меди обладают высокой плотностью (8,90—8,97 г/см³) и хорошей пластичностью ($\psi \approx 80 \div 90\%$). Выход годной продукции составляет 92,3%, а удельный расход электроэнергии на 1 т годной продукции равен 480 кВт·ч.

На заводах «Картерет» (США) и «Оутокумпу» (Финляндия) плавку металла также ведут в низкочастотных индукционных печах под слоем высококачественного древесного угля или графита, разливку бескислородной меди осуществляют в атмосфере генераторного газа. Производительность установки на заводе «Оутокумпу» равна 35 т слитков в сутки при среднем расходе электроэнергии 410—470 кВт·ч/т.

В качестве раскислителей могут быть использованы также некоторые другие элементы, имеющие большее, чем медь, сродство к кислороду (фосфор, литий, бор, бериллий, кальций). Недостатком указанных раскислителей является загрязнение меди, приводящее, как правило, к снижению ее электропроводности. На некоторых заводах, применяющих специальные методы дозирования литья, удается выпускать бескислородную медь с ничтожным избыточным содержанием лития, которое практически не оказывает влияния на электропроводность.

§ 5. ПЛАВКА МЕДНЫХ КАТОДОВ В ВАКУУМЕ

В последнее время в связи с бурным развитием новых отраслей техники потребность в металлах и сплавах высокой чистоты резко возросла. Как известно, одним из путей повышения качества металлов является плавка их в вакууме. Следует отметить, что при производстве бескислородной меди удастся резко снизить содержание в ней кислорода, однако концентрация основных примесей определяется главным образом чистотой исходного металла, так как дополнительное удаление их при переплавке катодов в электропечи невелико.

По данным Гессенбрука, в 100 г катодной меди содержится 7,98 см³ газов, состоящих из 10,8% SO₂, 39,5% H₂ и 49,7% CO. Известно, что создание вакуума над конденсированной системой облегчает не только удаление растворенных газов, но и протекание реакций с образованием газообразных продуктов. В результате высокого содержания в медных катодах H₂ и CO, взаимодействие их с Cu₂O в вакууме протекает с большой полнотой. Поэтому слитки из катодной меди, полученные переплавкой в вакуумных печах, не обладают водородной хрупкостью, а содержание в них водорода и кислорода примерно на порядок ниже, чем в бескислородной меди.

Применение вакуума способствует также удалению из меди ряда летучих примесей (Zn, Pb, Bi, Sb и др.). По данным Р. А. Исаковой, при вакуумировании жидкой меди в интервале температур 1100—1200° С и остаточных давлений 6,65—133,3 Н/м² наблюдается высокая летучесть Pb и Sb. Ф. Н. Стрельцов и др. исследовали вакуумное рафинирование меди от металлических примесей в лабораторных условиях и в промышленной индукционной печи с графитовым тиглем емкостью 1000 кг.

Начальная концентрация примеси в бинарных сплавах, использовавшихся в лабораторных опытах, составляла 1%. Коэффициент

летучести примеси по отношению к металлу-растворителю определяли из соотношения, применимого к молекулярному режиму испарения:

$$\kappa_T = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}} \cdot \frac{p_1^0}{p_2^0} \gamma_1^0, \quad (116)$$

где M_1 и M_2 — молекулярная масса примеси и металла-растворителя;

p_1^0 и p_2^0 — давление насыщенного пара примеси и растворителя;

γ_1^0 — коэффициент активности примеси в растворе.

Изменение концентрации примесей в бинарных сплавах при $p < 0,133 \text{ Н/м}^2$ показано на графике (рис. 92). Из графика следует, что при вакуумном рафинировании меди степень отгонки примеси зависит от коэффициента ее летучести и количества испарившейся меди. Из исследованных примесей наиболее полно удаляются свинец, висмут, марганец и магний. Концентрация примесей с низким давлением насыщенного пара (Ni, Sn и др.) практически не меняется. Результаты лабораторных исследований были подтверждены

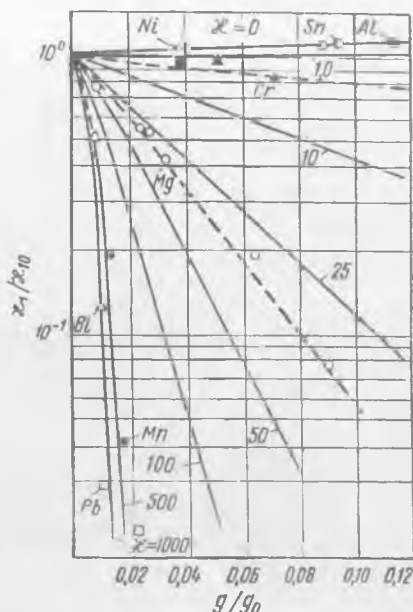


Рис. 92. Изменение концентрации примеси в меди в зависимости от коэффициента ее летучести и угла сплава ($t = 1200-1320^\circ \text{C}$)

опытами, проведенными на промышленной печи. Исходным материалом в этих опытах служила медь марки М0. В процессе дегазации металла в промышленной печи происходило рафинирование меди от свинца (рис. 93), а содержание олова и никеля почти не изменилось.

Типичный рабочий цикл вакуумной плавки и отливки меди приведен на рис. 94. В перепод плавления меди откачку осуществляют форвакуумным насосом, в период дегазации — диффузионным. В начале плавления наблюдается временное повышение давления из-за выделения газов. При повышении температуры после полного расплавления меди также происходит увеличение давления в вакуумной камере. Перед разливкой металл охлаждают до $1175-1200^\circ \text{C}$ и выдерживают при этой температуре до тех пор, пока давление при продолжающейся откачке не снижается

до $0,66 \text{ Н/м}^2$. В результате плавки в вакууме получают наиболее чистую из всех промышленных сортов медь. Содержание примесей в вакуумной меди составляет: $0,0001\% \text{ Pb}$; $0,00004\% \text{ O}_2$; $0,000008\% \text{ H}_2$; $0,0001\% \text{ S}$; $0,00005\% \text{ Te}$; $0,00005\% \text{ Se}$, в бескислородной меди: $0,0005\% \text{ Pb}$; $0,00005\% \text{ O}_2$; $0,00012\% \text{ H}_2$; $0,0023\% \text{ S}$; $0,0001\% \text{ Te}$; $0,00013\% \text{ Se}$.

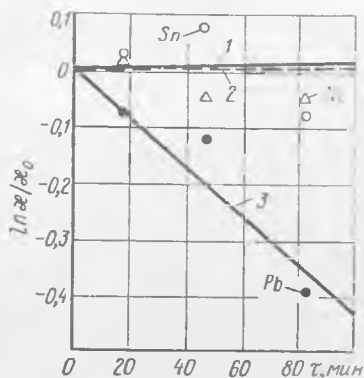


Рис. 93. Изменение концентрации элементов при плавке в вакуумной индукционной печи с графитовым тиглем диаметром 550 мм, $G = 970 \text{ кг}$, $t = 1400^\circ \text{C}$:

1, 2 — рассчитана по уравнению (116);
3 — $x = 40$

В связи с резким снижением в вакуумной меди содержания водорода, кислорода и серы повышается ее плотность. Средняя плотность меди составляет $8,940 \text{ г/см}^3$ при 0°C .

§ 6. ПОЛУНЕПРЕРЫВНАЯ И НЕПРЕРЫВНАЯ ОТЛИВКА МЕДНЫХ СЛИТКОВ

Физико-механические свойства медных слитков в значительной степени зависят не только от качества металла, но и от метода литья. Слитки горизонтальной отливки обладают рядом крупных недостатков (сегрегация примесей, неоднородность свойств, пониженная плотность и т. д.). Эти недостатки неблагоприятно сказываются на дальнейшей обработке слитков прокаткой и волочением. При литье в вертикальные изложницы слитки получаются более плотными со значительно меньшей и равномерно распределенной газовой пористостью, с более высокими механическими свойствами и большей их однородностью по объему слитка. Направленная кристаллизация слитка в этом случае лучше всего получается при непрерывном или полунепрерывном методе литья с непосредственным охлаждением слитка водой. За последние



Рис. 94. Диаграмма рабочего цикла вакуумной плавки

годы этот метод получил большое распространение, в связи с чем появились разнообразные конструкции разливочных машин.

Принцип полунепрерывной отливки медных слитков показан на рис. 95. Из плавильной печи через промежуточный ковш 1 струю жидкой меди подают в изложницу-кристаллизатор 4, охлаждаемую водой, непрерывно протекающей через полые стенки изложницы или по трубкам, вделанным в тело изложницы. У стенок изложницы образуется корочка металла, утолщающаяся книзу по мере опускания слитка, осуществляемого с помощью гидравлического цилиндра 9. В образовавшуюся чашку жидкого металла (на рисунке показана черным треугольником) непрерывно подают медь из разливочного ковша, застывающую благодаря охлаждению слитка водой, подающейся душирующим устройством 5 и проточной водой, заполняющей бетонный приемный колодец общей глубиной 18,6 м. Плунжер 8 из нержавеющей стали имеет возможность перемещаться вниз на 8,2 м. После опускания вниз плунжера с платформой подачу жидкой меди прекращают, кристаллизатор отводят в сторону, слиток поднимают плунжером примерно на 90 см и снимают с платформы мостовым краном.

На установке такого типа можно отливать слитки различных сечений и массы. Слитки, одинаковые по сечению со стандартными вайербарсами, разрезают на части определенной длины. На заводе «Барбер» (США) могут отливать слитки сечением $127 \times 914,4$ мм, длиной до 7,6 м и массой до 8 т.

На заводах применяют изложницы-кристаллизаторы, изготовленные из разных материалов и сильно отличающиеся по конструкции. Так, на одних заводах изложницу-кристаллизатор делают из графита, окруженного медным кессоном, на других — целиком медные пустотелые с хромированной внутренней поверхностью, возобновляемой по мере износа. Для облегчения выхода

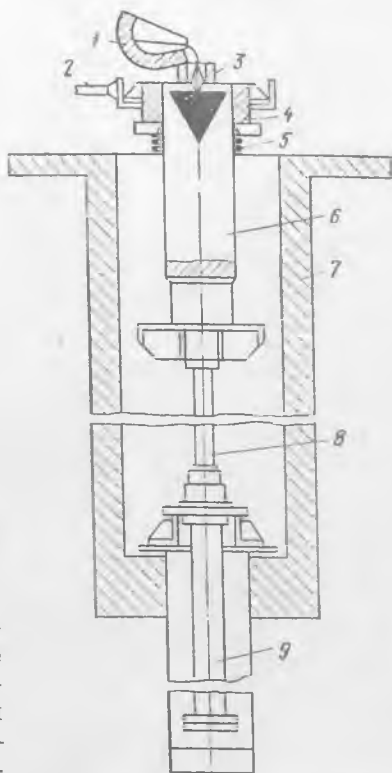


Рис. 95. Установка для полунепрерывной разливки меди:

1 — разливочный ковш; 2 — возвратно-поступательный механизм; 3 — распределительная воронка; 4 — кристаллизатор; 5 — душирующее устройство; 6 — слиток; 7 — приемный колодец; 8 — плунжер из нержавеющей стали; 9 — гидравлический цилиндр

слитка и получения более гладкой его поверхности применяют вибрацию кристаллизаторов. На одном из заводов частота вибраторов составляет 700 колебаний в минуту при амплитуде 0,15 мм, на другом заводе 40—45 колебаний в минуту при амплитуде 18—20 мм.

Иногда на поверхность жидкой меди подают пропан или бутан (высшие гомологи газообразных углеводородов) в количестве 100—200 см³/мин. Эти продукты при температуре изложницы термически диссоциируют на водород, создающий восстановительную атмосферу, и сажистый углерод. Последний попадает на стенки изложницы и служит смазочным материалом. Обычно при разливке меди стараются не использовать газы, содержащие водород. На одних заводах в плавильную печь, в закрытый желоб и в изложницу-кристаллизатор подают азот, на других — генераторный газ. На заводе «Картерет» (США) защитный газ, не содержащий водорода, получают на специальной установке, позволившей снизить его стоимость. В этой установке сначала полностью сжигают бессернистый природный газ, содержащий 94—96% CH₄. Продукты горения, состоящие из CO₂, H₂O и N₂, пропускают через холодильную машину для удаления влаги и затем — через слой раскаленного древесного угля для восстановления CO₂ до CO. В результате этого получают защитный газ, состоящий из 28% CO, менее 0,5% H₂, менее 1% CO₂, следы O₂ и остальное — N₂.

При непрерывной отливке медных слитков плавильный агрегат (обычно электропечь), закрытые желоба, изложница-кристаллизатор, система получения и подачи защитного газа имеют такую же конструкцию, как при полунепрерывной отливке. Различие заключается в замене гидравлического цилиндра валками, непрерывно вытягивающим слиток из кристаллизатора вниз. Так, установка непрерывной плавки и литья бескислородных медных слитков Балхашского горно-металлургического комбината состоит из трех последовательно расположенных поточных линий, связанных в единую автоматизированную технологическую схему: плавильно-рафинировочной линии, литейной линии и линии механической обработки и штабелирования готовых слитков. Тянувшая клеть с централизованным приводом, вытягивающая слиток из кристаллизаторов, состоит из двух секций по числу ручьев литейной машины. Разрезка непрерывного слитка на слитки длиной 2800 мм производится «летучей» пилой, которая по вертикальному участку машины движется синхронно со слитком. Нарезанные слитки поступают на магистральный рольганг и движутся по горизонтальной части линии, в которую встроена пила для разрезки слитков на куски длиной 1400 мм. Готовые слитки после их обработки и маркировки автоматически укладываются в штабеля и поступают на склад готовой продукции.

Преимущество непрерывной отливки перед полунепрерывной заключается в отсутствии перерывов в работе плавильной печи

и кристаллизатора на подъем платформы гидравлического цилиндра, что облегчает регулировку их режима. При непрерывной отливке значительно выше уровень автоматизации системы.

Производство медной катанки

Для удешевления стоимости заготовки для протяжки проволоки (так называемой катанки) на многих заводах установлены разливочные машины роторного типа (патент Проперзи), выпускающие сразу готовую катанку, минуя нагрев и прокатку слитков. Этот способ является видоизменением способа непрерывной отливки медных слитков. В разливочной машине (рис. 96) вертикально расположенное литейное колесо 1 имеет U-образный обод 2. Обод охвачен снизу бесконечной стальной лентой 10, натягиваемой вспомогательным колесом 4. Между U-образным ободом водоохлаждаемого литейного колеса и стальной лентой, охлаждаемой холодильником 9, образуется изложница-кристаллизатор, в которую непрерывной струей заливают жидкую медь через сопло 7 с отверстием, обычно имеющим площадь сечения в 15—20 раз меньшую, чем площадь сечения изложницы. При вращении колеса 1 медь охлаждается и начинает затвердевать в области А. Охлажденный слиток 3 непрерывно вытягивают из обода колеса трехвалковыми прокатными станами с валками, расположенными под углом 120° последовательно по 13 шт. и более для обжима прутка в проволоку-катанку или в полосу требуемого профиля и сечения.

В последнее время появился ряд вариантов конструкций роторных разливочных машин. В Советском Союзе производство медной катанки осуществлено на одном из медеплавильных заводов.

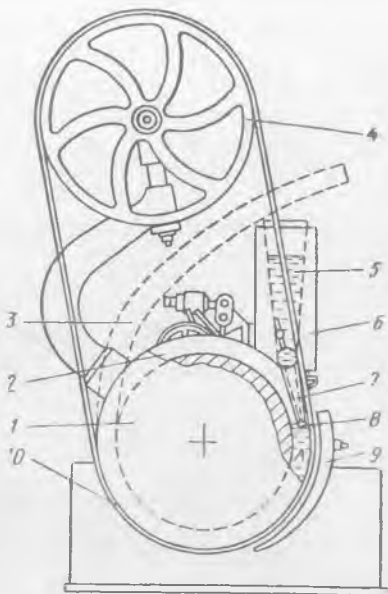


Рис. 96. Роторная разливочная машина (типа Проперзи):

1 — основное колесо; 2 — U-образный обод (изложница); 3 — готовый слиток; 4 — верхнее колесо для натяжки ленты; 5 — воронка для подачи жидкой меди; 6 — тигель; 7 — сопло для регулирования скорости подачи жидкой меди; 8 — место ввода жидкой меди внутрь обода (изложницы); 9 — холодильник; 10 — стальная лента; А — область начала кристаллизации меди

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ МЕДИ

Для получения наиболее чистой меди в виде плотного, мелкокристаллического осадка, концентрирования благородных металлов и редких элементов в шламе и попутного извлечения никеля слитки анодной меди подвергают электролитическому рафинированию. В общем виде процесс электролиза описывается следующей электрохимической схемой:

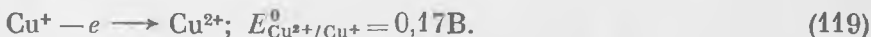
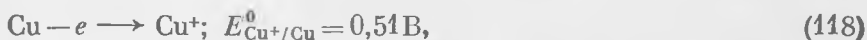
катодная основа $|- \text{CuSO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{примеси}, \text{добавки} |+$ анодная медь.

Электролитическое рафинирование стараются вести с предельной скоростью процесса при наиболее эффективном использовании электрического тока.

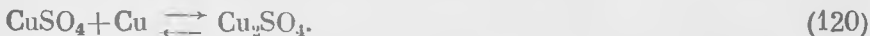
§ 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА

Анодный процесс

На медном аноде возможны следующие электрохимические реакции:



Теоретически анодное растворение меди должно происходить с образованием Cu^{2+} и Cu^+ в количествах, отвечающих равновесным потенциалам. В присутствии металлической меди в электролите устанавливается равновесие



С точки зрения электролиза развитие этого процесса желательно, так как электрохимический эквивалент $^1 \text{Cu}^+$ (2,37) в два раза больше, чем Cu^{2+} (1,185), и при осаждении меди на катоде требуется в два раза меньше электроэнергии.

Константа реакции образования одновалентных ионов меди $K = [\text{Cu}^+]^2 : [\text{Cu}^{2+}]$ при 25°C составляет $0,62 \cdot 10^{-6}$, поэтому концентрация Cu^+ в растворе ничтожно мала и медь с анода под

¹ Электрохимический эквивалент — количество теоретически осаждаемого металла при пропускании 1 А · ч. Согласно закону Фарадея, для выделения 1 г-экв вещества (частное от деления атомной массы на его валентность) необходимо 96 500 Кл электричества (или 26,8 А · ч). Таким образом, электрохимический эквивалент равен: $\frac{63,55}{2 \cdot 26,8}$.

действием электрического тока переходит в раствор только по реакции (117).

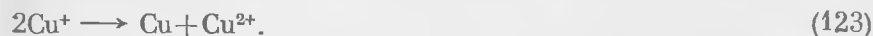
Помимо электрохимического растворения, протекают следующие реакции:



Скорость химического растворения меди гораздо меньше, чем скорость растворения в электрохимическом процессе, однако она возрастает с увеличением температуры, концентрации кислоты, насыщения электролита кислородом.

Особенно обогащен кислородом верхний слой электролита на границе с воздухом. Поэтому аноды на границе раздела газовой и жидкой фаз растворяются быстрее, чем в объеме электролита. Если не принимать специальных мер (периодически менять уровень электролита, покрывать верхнюю часть анода антикоррозионной защитой), возможно разъедание анода и обрыв его под действием собственной тяжести.

Наблюдаемое на аноде образование порошка (до 0,2%) обусловлено, по-видимому, процессом диспропорционирования одновалентной меди:



Одновалентная медь образуется не только при растворении закиси меди, присутствующей в аноде, но и по реакции (120), тем более, что с увеличением температуры равновесие последней сдвигается вправо.

Указанные побочные процессы приводят к обогащению электролита медью и обеднению его серной кислотой, что требует специальных мер по регенерации электролита.

Присутствующие в анодной меди электрохимически и химически растворимые примеси (Ni, Fe, Zn, Co, Mn, а также частично As, Sb, Bi) переходят в электролит. Благородные металлы и нерастворимые химические соединения (селениды, теллуриды, двойные окислы, сульфаты свинца, мышьяка, сурьмы, олова) концентрируются в шламе. Анализ поведения примесей при анодном растворении меди достаточно подробно освещен в литературе¹. Ниже рассматривается поведение только никеля.

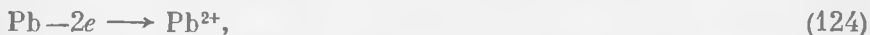
Никель является характерной примесью для анодов, особенно для анодов, получаемых из медно-никелевого сырья и вторичной меди. При электролизе часть никеля переходит в электролит совместно с другими примесями: накапливающийся в электролите никель осложняет доставку ионов меди к катоду, снижает электропроводность, образует совместно с сурьмой и мышьяком трудно-

¹ Левин А. И., Номберг М. Н. Электрохимическое рафинирование меди. М., «Металлургия», 1963, 249 с. с пл.

растворимые соединения в виде плавучего шлама. С увеличением концентрации никеля на 1 г/л электропроводность электролита снижается на 0,005 Ом/см, а вязкость повышается на 0,012 Па, что эквивалентно снижению температуры на 1° С*¹. Другая часть никеля образует нерастворимые пленки закиси никеля на поверхности анода, что приводит к его пассивации и неравномерному растворению. Нередко пленка отслаивается, что вызывает короткие замыкания и загрязнение катодного осадка. Поведение никеля при электролизе существенно зависит от содержания кислорода в анодах; при содержании в анодах 0,4—0,8% Ni рекомендуется снижать содержание кислорода ниже 0,04%, при этом в электролит переходит до 95—99,7% Ni. Допустимое содержание никеля в растворе определяют с учетом общей концентрации сульфат-ионов, которая, по данным А. И. Левина с сотрудниками, должна быть не более 250—255 г/л. С увеличением содержания никеля рекомендуется снижать кислотность. Так, при $D = 270 \text{ А/м}^2$ и $C_{\text{Cu}}^0 = 42 \div 45 \text{ г/л}$ допускается не более 30 г/л Ni, а содержание кислоты не должно превышать 120—125 г/л. При рафинировании никелистых анодов положительный эффект дает правильный подбор поверхностно активных веществ (ПАВ) и их дозирование. Добавки полиакриламида (20 г/т Cu) и поливинилового спирта (60 г/т Cu) в присутствии 20 мг/л хлора позволили снизить напряжение на ванне на 20—25%; почти в два раза снижаются потери благородных металлов по сравнению с использованием добавок тиомочевины и клея (плотность тока 300 А/м²)*².

Развитию анодных процессов препятствует пассивация, особенно проявляющаяся при рафинировании грязных сортов меди и повышенном содержании серебра в анодах.

При электроэкстракции меди из растворов используют нерастворимые аноды, чаще всего изготавливаемые из свинца с добавками 3—6% сурьмы или реже 1% Ag. В этом случае на аноде последовательно происходит растворение свинца:



образование его малорастворимого сульфата, окисление свинца и гидролиз сульфата четырехвалентного свинца:



В результате анод полностью пассивируется пленкой двуокиси свинца и становится «нерастворимым». В связи с низкой активностью ионов OH^- в кислых растворах анодное окисление гидро-

*¹ Помосов А. В., Пришвицина Г. Н. — «Изв. вузов. Цветная металлургия», 1964, № 6, с. 45—50 с пл.

*² Борбат В. Ф., Машкина О. В., Юшков И. Г. — «Цветная металлургия», (Бюл. ин-та «Цветметинформация»), 1968, № 6, с. 28—30 с ил.

жильных ионов не характерно. Наибольшее значение на нерастворимом аноде принадлежит процессу:



Скорость реакции (126) снижается с увеличением содержания серной кислоты в исходном растворе. Поэтому для электроэкстракции меди предпочтительны высокое содержание меди и умеренная концентрация серной кислоты.

Катодный процесс

Основным процессом на катоде в ваннах с растворимыми и нерастворимыми анодами является разряд ионов меди: $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}^0$. При повышенной концентрации в электролите элементов (As, Bi, Sb), у которых потенциал выделения близок к потенциалу разряда ионов меди или больше его (Ag), возникает опасность выделения этих примесей на катоде. Разряд ионов-примесей упрощается при образовании примесей с медью сплавов или твердых растворов. Требования к чистоте катодной меди определяются ГОСТом.

Не менее важно получать катоды с мелкокристаллической структурой и гладкой поверхностью, что улучшает отмывку, снижает потери благородных металлов и упрощает последующее производство бескислородной меди.

Наиболее важными технологическими параметрами, влияющими на показатели электролиза, являются плотность тока, состав электролита, скорость его циркуляции, тип и расход поверхности активных веществ (ПАВ).

С увеличением плотности тока производительность электролизных ванн возрастает, однако при этом возрастает расход электроэнергии в связи с увеличивающейся пассивацией анодов, способностью разряда ионов-примесей, повышенными утечками тока, потерями на джоулево тепло; кроме того, ухудшается качество осадка, возрастают затраты на очистку раствора и увеличиваются потери благородных металлов. Последнее вызвано увеличением циркуляции электролита, механическим захватом шлама менее гладкой поверхностью катода и притяжением к катоду частиц шлама за счет большей интенсивности магнитного поля в межэлектродном пространстве.

Применение высокой плотности тока возможно при использовании чистого электролита, в случае повышенного расхода ПАВ¹, эффективной его циркуляции и охлаждения, или при работе на специальном электрическом режиме (пульсирующий ток, постоянный + переменный ток, реверсивный ток). Большой эффект дает использование реверсивного тока (рис. 97), периодически изменя-

¹ Не рекомендуется использовать тиомочевину в связи с опасностью ее электровосстановления и загрязнения катодного осадка серой.

ющегося по направлению, но постоянного по абсолютной величине (при постоянном сопротивлении цепи). Длительность положительного импульса (τ^+) составляет 15—20 с, отрицательного (реверсивного) импульса (τ^-) — 1 с. Эффект применения реверсивного тока состоит в уменьшении концентрационной поляризации электродов при изменении полярности, что позволяет увеличить плотность тока. При анодной поляризации катода не только прекращается рост дендритов, но и происходит их анодное растворение, в результате чего поверхность катода выравнивается и улучшаются условия электрокристаллизации металла. Особенно

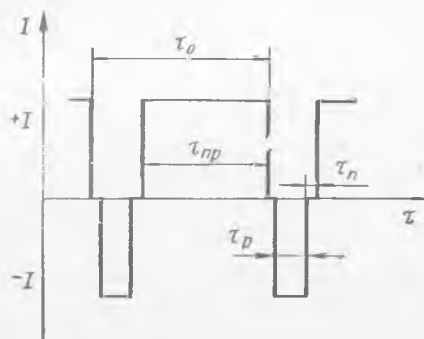


Рис. 97. Диаграмма реверсивного тока: τ_0 — длительность одного периода; τ_{np} — продолжительность наложения положительного тока; τ_p — длительность наложения реверсивного тока; τ_n — длительность паузы переключения тока

эффективно использовать реверсивный ток при электролизе грязных анодов, наиболее склонных к пассивации. По данным болгарских металлургов, использование реверсивного тока снижает в два раза расходы на подогрев электролита, обслуживание, величину незавершенного производства. И хотя коэффициент использования тока не превышает 84—89%, а удельный расход электроэнергии гораздо больше (до 500—550 кВт·ч/т), при оптимальной плотности тока (430—520 А/м²) применение реверсивного тока вполне рентабельно.

Болгарские металлурги первыми разработали и внедрили на комбинате им. Г. Дамянова электролиз с реверсивным током. Подобный режим электролиза испытан в 1960—1965 гг. на ряде предприятий Советского Союза, а также в Японии, Замбии, Канаде.

При электролизе целесообразнее использовать электролит с ограниченным содержанием кислоты и повышенным содержанием меди, так как при этом возрастает коэффициент использования тока. Однако в этом случае (особенно при наличии примесей) снижается электропроводность и повышается вязкость электролита, в результате чего его приходится сильнее подогревать.

Увеличение температуры способствует более быстрому усреднению состава электролита и осаждению шлама и, следовательно, улучшению качества катодного осадка и показателей электролиза. Однако при температуре выше 65—70° С осложняется обслуживание ванн, возрастают расход пара и химическое растворение электродов, поэтому обычно работают в интервале 55—65° С.

Циркуляция электролита способствует равномерному срабатыванию анода, выравниванию состава и температуры электролита в объеме ванны. Однако при этом не должно происходить

взмучивание шлама, так как это не только загрязняет катоды, но и увеличивает потери благородных металлов. При интенсивной циркуляции возрастает насыщение электролита кислородом воздуха, что усиливает химическое растворение меди. По этой причине, а также из-за сильного взмучивания шлама, перемешивание электролита сжатым воздухом не применяют.

При прямой циркуляции (электролит подают в нижнюю часть ванны и отводят в верхней части на противоположной стороне ванны) свежий электролит смешивается с обогащенным медью электролитом внизу ванны, доставляет ионы меди к катоду и выносятся из ванны обедненным, что создает хорошие условия для развития катодного процесса. Однако при этом больше вероятность взмучивания шлама.

При обратной циркуляции (электролит подают на поверхность ванны и отводят снизу на противоположной ее стороне) поток свежего электролита совпадает с направлением конвективных потоков вблизи поверхности анода, но ухудшает гидродинамический режим в прикатодном слое (здесь естественное движение раствора направлено вверх). Анод омывается горячим, более бедным по меди раствором, что благоприятно влияет на кинетику анодного процесса. Одновременно уменьшаются расслаивание электролита и взмучивание шлама, уменьшается напряжение на ванне. Поэтому обратная циркуляция оправдана при электролизе анодов, склонных к пассивации, и при повышенном шламообразовании. Равномерность циркуляции электролита в объеме ванны во многом зависит и от ее конструкции.

Поверхностно активные вещества способствуют получению осадков с гладкой поверхностью и улучшенной текстурой. Адсорбируясь на поверхности выделяющихся кристаллов меди, они временно блокируют их и затормаживают дальнейшее развитие, влияя тем самым на соотношение скоростей возникновения новых центров кристаллизации и их роста. При преобладании скорости возникновения новых центров кристаллизации над скоростью их роста образуется плотный мелкокристаллический осадок. Добавки ПАВ влияют и на коагуляцию дисперсных частиц шлама, что ускоряет его отстаивание, снижая долю взвешенных частиц. Номенклатура используемых ПАВ весьма разнообразна; подбор их, к сожалению, до сих пор осуществляют эмпирически. Добавки хлор-ионов (поваренная соль, соляная кислота) способствуют образованию нерастворимого осадка хлорида серебра, снижая тем самым его потери. Номенклатура используемых добавок и их расход приведены в табл. 60.

Иногда с целью снижения потерь шлама и загрязнения катодов электролит фильтруют.

Особые неприятности доставляет «плавающий» шлам — хлопья темно-серого цвета на поверхности электролита. Плавающий шлам отличается от рядового шлама повышенным содержанием меди, несколько меньшим содержанием сурьмы, никеля, мышьяка,

Технологические и технико-экономические показатели электролитического рафинирования и электроэкстракции меди на некоторых отечественных и зарубежных предприятиях

Показатели	СССР				
	1	2	3	4	5
Аноды					
Состав, %:					
медь	99,23	99,66	99,44	99,01	99,5
мышьяк	0,04	0,008	0,052	—	0,051
сурьма	0,04	0,056	0,044	—	0,047
свинец	0,02	0,022	0,24	—	0,021
висмут	—	—	0,0014	—	0,006
никель	0,25	0,028	0,025	0,7	0,12
железо	0,005	0,003	0,004	0,04	0,003
сера	—	—	0,017	0,05	—
Длина анодов, м	0,82	0,92	0,91	0,76	0,83
Ширина анодов, м	0,82	0,82	0,82	0,87	0,57
Масса анодов, кг	240	260	270	253	170
Расстояние между центрами анодов, мм	102	110	110	110	107
Количество, шт.	34	35	35	48	16
Продолжительность растворения, сут	19	21	20	21,4	24
Выход анодного скрапа, %	16,4	17,8	14,2	16,9	16,8
Катоды					
Ширина катодов, м	0,88	0,86	—	—	0,59
Длина катодов, м	0,98	0,96	—	—	0,84
Время наращивания, сут	6,7,6	6,7,8	7,7,6	4,7	7—8—9
Масса катодов, кг	—	—	—	—	120
Количество, шт.	35	36	36	49	17

Электролит					
Состав, г/л:					
медь	32	40	46	50	50
серная кислота	182	175	172	119	165
мышьяк	1,8	1,7	11,4	—	1,5
никель	19,5	7,0	16,45	26	10,7
железо	—	—	0,8	—	0,9
сурьма	0,35	0,5	0,89	—	0,7
Добавки, г/т:					
клей	—	—	—	45	—
тиомочевина	50	56,5	63,3	90	85
желатин	53	69	90	—	100
поваренная соль	60	30	—	—	—
Температура электролита, °С	60	61	57	60	63
Скорость циркуляции, л/мин	15	14	14	26	7,0
Катодная плотность тока, А/м ²	253	242	280	263	285
Напряжение на ванне, В	0,365	0,35	0,39	0,46	0,45
Коэффициент использования тока, %	94,0	92,7	93,5	88,0	89,9
Расход электроэнергии на 1 т катодной меди, кВт·ч	332,0	335	440	453	530,0
Расход кислоты, кг	4,6	6,5	6,2	23,0	21,6
Расход пара, т	0,5	0,76	0,5	1,0	1,2
Ванны					
Размеры ванны, м:					
глубина	1,195	1,20	1,20	1,35	1,2
ширина	1,0	0,99	0,97	0,95	0,62
длина	3,72	4,1	4,05	5,5	1,86
Материал ванны	Сборный железобетон	Монолитный железобетон	железобетон	Блочный железобетон	Дерево
Тип футеровки	Винипласт, лист 8—10 мм	—	Спецматериал	Рубероид на битуме, кислотоупорный кирпич	Винипласт, сурьмянистый свинец
Количество ванн, шт.	—	—	—	—	—
В том числе матричных	—	—	—	—	—
Производство, тыс. т	—	—	—	—	—
Система регенерации	—	—	—	—	—

Купоросное отделение и регенеративные ванны

Показатели	Замбия			Чили			Япония
	«Рокаяна»	«Муфулира»	«Ндола»	«Чуникама-та»	«Потрерилюс»	«Лас-Вентанас»	«Опахама»
Аноды							
Состав, %:							
медь	—	99,77	99,8	99,6	99,6	—	99,5
мышьяк	—	0,0008	0,0002	—	—	—	0,01
сурьма	—	0,0007	—	—	—	—	0,06
свинец	—	0,004	0,0005	—	—	—	0,13
висмут	—	0,0015	0,001	—	—	—	0,005
никель	—	0,007	0,014	—	—	—	—
железо	—	0,0021	—	—	—	—	0,01
сера	—	0,0015	0,0014	—	—	—	0,006
Длина анодов, м	—	0,91	0,91	1,17	—	0,915	0,98
Ширина анодов, м	—	0,91	0,91	0,81	—	0,915	0,96
Масса анодов, кг	—	285	280	313	220	260	375
Расстояние между центрами анодов, мм	—	102	102	114	95	102	100
Количество, шт.	32	36	36	48	31	28	45
Продолжительность растворения, сут	22—28	28	—	21	—	—	28
Выход анодного скрапа, %	16—19	14	—	20	18—20	—	15,9
Катоды							
Ширина катодов, м	—	0,94	0,965	0,92	—	0,96	1,0
Длина катодов, м	—	0,94	0,965	0,92	—	0,96	1,0
Время наращивания, сут	11—14	14	—	8	—	—	14
Масса катодов, кг	—	—	—	87	—	—	160
Количество, шт.	33	37	37	49	32	29	46
Электролит							
Состав, г/л:							

медь	48—53	40	39—43	43—46	50	40	45
серная кислота	200	200	195	220—240	200	200	195
мышьяк	0,1	0,03	—	1,0	—	—	0,8
никель	3,0	1,6	—	—	—	—	19,6
железо	1,0	0,7	—	0,5	—	—	1,0
сурьма	—	—	—	0,2	—	—	0,97
Добавки, г/т:							
клей	125	10	30	10	—	—	60
тиомочевина	—	77	—	—	—	—	—
желатин	320	—	38	—	—	—	—
поваренная соль	(Орзан А)	10	(Авитон «А»)	—	—	—	—
Температура электролита, °С	28	60	62	65	—	60—65	58—60
Скорость циркуляции, л/мин	20,2	13,6	20	45	—	—	—
Катодная плотность тока, А/м ²	221	202	212	218	—	165	210
Напряжение на ванне, В	—	0,2	—	0,34	—	—	0,23
Коэффициент использования тока, %	96	93	95,4	92,0	90,0	—	96,8
Расход электроэнергии на 1 т катодной меди, кВт·ч	295	310	—	210	200	—	260
Расход кислоты, кг	16,7	11,7	—	—	—	—	—
Расход пара, т	—	—	—	—	—	—	0,28
Ванны							
Размеры ванны, м:							
глубина	1,1	1,45	1,52	1,52	1,3	1,3	1,3
ширина	0,99	1,07	1,22	1,2	0,9	1,2	1,2
длина	3,15	3,66	6,2	6,1	4,1	4,2	4,8
Материал ванны			Железобетон				Армированный бетон
Тип футеровки	Сурьмянистый свинец			Асфальт	ПХВ	Сурьмянистый свинец	ПХВ
Количество ванн, шт.	1664	1656	1008	416	578	912	364
В том числе матричных	208	188	—	—	—	—	40
Производительность, тыс. т	190	206	137	—	—	—	240
Система регенерации	Регенеративные ванны			—	—	Выпарка + обезмезживание	Электролиз

Показатели	Япония				США		«Олен» (Бельгия)
	«Бесси»	«Хитати»	«Осака»	«Саганосеки»	«Гарфилд»	«Сан-Мануэль»	
Аноды							
Состав, %:							
медь	99,05	99,2	99,2	99,4	99,4	99,6	99,0
мышьяк	0,027	0,14	—	0,06	0,062	0,0009	0,15
сурьма	0,051	—	—	0,05	0,023	—	0,02
свинец	0,06	—	0,266	0,06	0,035	0,002	0,35
висмут	0,009	—	—	—	0,004	0,0003	—
никель	0,29	0,14	0,127	0,05	0,075	0,015	0,15
железо	0,01	—	—	—	0,014	—	—
сера	0,018	—	0,0013	0,007	0,006	0,002	—
Длина анодов, м	—	0,83	0,75	1,02	0,99	1,07	0,9
Ширина анодов, м	—	0,63	0,64	0,92	0,89	0,94	0,9
Масса анодов, кг	292	150	155	330	315	354	275
Расстояние между центрами анодов, мм	105	100	100	100	96	102	100
Количество, шт.	26	25	45	35,50	40	46	35
Продолжительность растворения, сут	13	—	20—24	20	—	28	26
Выход анодного скрапа, %	—	—	16,0	22	14,5	15,3	12,0
Катоды							
Ширина катодов, м	—	0,66	—	—	0,94	—	—
Длина катодов, м	—	0,84	—	—	1,04	—	—
Время наращивания, сут	—	—	10—12	10	—	14	8—10
Масса катодов, кг	—	—	—	125	—	150	120
Количество, шт.	27	26	46	36,51	41	47	36
Электролит							
Состав, г/л:							
медь	40	44	42	40	42	45	40
серная кислота	200	200	195	200	200	185	200
мышьяк	1,0	—	—	—	7,0	—	10
никель	19,8	—	—	—	10	—	10
железо	0,46	—	—	—	0,5	—	—
сурьма	—	—	—	—	—	—	—
Добавки, г/т:							
клей	—	—	34	—	70	—	—
тиомочевина	—	—	42	—	—	—	—
желатин	—	—	—	—	200	—	Сепаран
поваренная соль	—	—	9	—	(Орган А)	—	—
Температура электролита, °С	60	60	59	60	65	63	60
Скорость циркуляции, л/мин	20	—	19	—	—	18,9	—
Катодная плотность тока, А/м²	300	350—400	220	270	205	220	230
Напряжение на ванне, В	0,38	0,40	0,24	0,25	0,21	0,25	0,2
Коэффициент использования тока, %	94,9	94,8	97,3	—	95	98,0	95
Расход электроэнергии на 1 т катодной меди, кВт·ч	372	400	230	300	193	—	250
Расход кислоты, кг	—	—	—	—	—	—	—
Расход пара, т	—	0,50	—	—	—	—	—
Ванны							
Размеры ванны, м:							
глубина	—	1,1	1,0	1,27	1,22	1,28	—
ширина	—	0,8	0,8	1,07	1,09	1,08	—
длина	—	2,7	4,8	3,5	4,14	4,8	—
Материал ванны	Бетон	—	—	—	—	Монолитный железобетон	Железобетон
Тип футеровки	Хлорвинил	Свинец, хлорвинил	—	Хлорвинил	Сурьмянистый свинец	ПХВ	Сурьмянистый свинец (6% Sb)
Количество ванн, шт.	756	854	740	1356	—	1128	2060
В том числе матричных	—	—	—	—	—	120	—
Производительность, тыс. т	108	120	84	168	—	200	270
Система регенерации	—	—	—	Купоросное отделение и регенеративные ванны	—	Регенеративное обезвреживание	—

Показатели	«Пордойче Аффинерия» (ФРГ)	«Маубхан- дар» (Индия)	«Палабора» (ЮАР)	Канада		«Шитуру» (Заир)	«Чукика- мата» (Чили)
				«Монреал Ист»	«Коппер Клифф»		
Аноды							
Состав, %:							
медь	—	99,2	99,39	99,40	99,0	Pb + 6% Sb	85% Pb + + 15% Sb
мышьяк	—	—	0,0004	0,012	0,007	—	—
сурьма	—	—	—	0,075	0,0005	—	—
свинец	—	—	0,0025	0,058	0,006	—	—
висмут	—	—	0,0008	—	0,001	—	—
никель	—	0,5	0,45	0,02	0,6	—	—
железо	—	—	—	0,0012	0,001	—	—
сера	—	—	—	0,0063	—	—	—
Длина анодов, м	—	—	—	0,92	0,91	—	1,28
Ширина анодов, м	—	—	—	0,92	0,91	—	0,84
Масса анодов, кг	165	225	—	283	270	—	95,4
Расстояние между центрами ано- дов, мм	90	—	114	101	100	90	76
Количество, шт.	—	28	—	48	38	50	73
Продолжительность растворе- ния, сут	—	21	—	26	28	—	—
Выход анодного скрапа, %	—	—	—	14—16	12—13	—	—
Катоды							
Ширина катодов, м	0,63	0,94	—	0,94	0,94	—	0,92
Длина катодов, м	0,87	0,95	—	0,95	0,94	—	1,22
Время наращивания, сут	12	7	—	8—13	13—14	12	7—14
Масса катодов, кг	—	65	—	100	120	45	63,5
Количество, шт.	—	29	—	49	—	49	72
Электролит							
Состав, г/л:							

медь	36	40	39	40—44	40	55	22,0—20,0
серная кислота	130	200	195	180	205	—	55—60
мышьяк	9,0	0,015	—	0,8	0,54	—	—
никель	15	<20	—	7,7	20	22,068	—
железо	0,8	<0,4	0,15	0,6	0,16	2,8	4,8
сурьма	—	—	—	0,07	—	—	—
Добавки, г/т:							
клей	7	110	18—160	40	225	—	60
тиомочевина	—	110	9—36	—	—	—	—
желатин	22 (Казеин)	(Авитон)	23	40	—	—	—
поваренная соль	—	—	(Авитон)	(Авитон)	18	—	—
Температура электролита, °С	58	60	62,7	65	65	50	30
Скорость циркуляции, л/мин	—	20	22,0	19	13	25	1000—1360
Катодная плотность тока, А/м²	—	200	226	210	—	235	75—180
Напряжение на ванне, В	0,25	0,25	—	0,275	0,23	2,15	2,0—2,2
Коэффициент использования то- ка, %	—	93	97,5	96,0	97,0	88,0	70—87
Расход электроэнергии на 1 т катодной меди, кВт·ч	190	—	200	242	212,0	2000,0	2300
Расход кислоты, кг	—	—	—	—	—	—	—
Расход пара, т	—	—	—	0,93	—	—	—
Ванны							
Размеры ванны, м:							
глубина	1,2	—	1,14	1,6	1,2	—	1,47
ширина	0,8	—	1,07	1,1	1,07	—	1,95
длина	3,2	—	3,8	5,05	3,1	—	5,85
Материал ванны	Бетон		—	Железобе- тон	Бетон	—	Бетон
Тип футеровки	Сурьмянистый свинец (6% Pb)						Мастика
Количество ванн, шт.	—	108	—	1600	1350	—	608
В том числе матричных	—	9	—	—	76	—	—
Производительность, тыс. т	—	8,4	—	380	150	130	—
Система регенерации	—	Регенера- тивные ванны	—	—	Регенера- тивные ванны	—	—

железа; он мельче и хуже смачивается. Устойчивость его во взвешенном состоянии возрастает с увеличением вязкости электролита.

Плавучий шлам легко адсорбируется на катодах, что загрязняет медь, приводит к образованию шишек и к дополнительным потерям благородных металлов. Немецкие металлурги (Гюнтер, Алред) установили, что в шламе соотношение мышьяка и сурьмы ($Sb : As$) колеблется в пределах 2,3—2,7 : 1; ими установлена зависимость растворимости Sb^{3+} или As^{3+} от содержания этих элементов в пятивалентной форме. Так, при высокой концентрации в электролите As^{5+} содержание Sb^{3+} не превышает 0,15 г/л.

До последнего времени считали, что образование плавучего шлама обусловлено снижением растворимости соединений сурьмы, мышьяка при охлаждении электролита и их гидролизом.

Обстоятельные исследования А. В. Помосова с сотрудниками¹ показали, что состав плавучего шлама непостоянен, а причиной его образования является пассивация анодов; последняя зависит от состава электролита, его температуры, скорости циркуляции и плотности тока. В свою очередь одной из причин пассивации анодов является образование на их поверхности солевой пленки, формированию которой способствуют факторы, снижающие растворимость сульфата меди или повышающие вязкость электролита (увеличение концентрации сульфата никеля, кислоты, охлаждение электролита).

А. В. Помосовым с сотрудниками предложена зависимость для определения условий шламообразования, включающая состав электролита и основные параметры электролиза:

$$[SO_4^{2-}]_Z = \frac{P_p}{[Cu^{2+}]^0 - \frac{i_a \delta}{z F D}}, \quad (127)$$

где $[SO_4^{2-}]_Z$ — концентрация сульфат-иона, связанного с медью, никелем, серной кислотой, г-ион/л;

P_p — произведение растворимости сульфата меди;

$[Cu^{2+}]^0$ — начальная концентрация ионов меди, г-ион/л;

i_a — анодная плотность тока, А/м²;

δ — толщина диффузионного слоя, см;

z — число электронов, участвующих в реакции;

D — коэффициент диффузии, см²/с;

F — число Фарадея. $F = 96\,500$ Кул/с.

Пользуясь данным уравнением, можно определить допустимую анодную плотность тока или предельное содержание серной кислоты и медного купороса при выбранном режиме электролиза, исключая пассивацию анодов.

¹ Помосов А. В., Мурашова И. Б., Юнь А. А. — «Изв. вузов. Цветная металлургия», 1970, № 6, с. 27—32; «Цветные металлы», 1971, № 4, с. 25—27; 1973, № 1, с. 9—11.

Избежать образования плавучего шлама можно в тех случаях, если содержание сурьмы в электролите составляет не больше 0,5 г/л, и хлор-иона (для депассивации анодов) — 50—500 мг/л, а также если исключены условия образования метастабильных соединений сурьмы (повышение температуры, снижение кислотности раствора). Ионы хлора, как и винная кислота, повышают устойчивость сурьмы в электролите в связи с образованием более растворимых комплексных соединений.

Для устранения отрицательного влияния шлама можно организовать непрерывную фильтрацию электролита. Однако наиболее правильно выдерживать оптимальный режим электролиза, исключая накопление сурьмы в электролите и пассивацию анодов.

§ 2. ОБОРУДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИЗНЫХ ЦЕХОВ

Электролитные ванны на современных заводах изготавливают из монолитного или сборного железобетона, что позволяет увеличить межремонтные сроки, снизить потери электролита и уменьшить затраты на содержание ванн.

Свинцовая футеровка по-прежнему остается одной из наиболее долговечных и надежных средств антикоррозионной защиты ванн.

Все большее распространение получают синтетические материалы и пластмассы (винипласт, а также полиэтилен, стеклопластик, полипропилен). Это — доступные, стойкие материалы с хорошими антикоррозионными и диэлектрическими свойствами.

В Советском Союзе наиболее распространенным материалом для футеровки ванн является винипласт. Из него готовят коробку (вкладыш) точно по размерам ванны; корпус ванны внутри предварительно покрывают битумрубероидной изоляцией, затирают горячим песком, покрывают андезитовой шпаклевкой. Винипласт — хрупкий материал, легко разбивается и трескается при неаккуратной установке анодов, падении анодного скрапа; при температуре около 60° С винипласт начинает размягчаться. Однако винипласт, как и другие полимерные материалы, в отличие от свинца, неэлектропроводен. Это значительно сокращает утечку тока, исключает отложения меди на стенках ванны в случае нарушения заземления. Иногда для защиты ванн внутреннюю поверхность покрывают кислотостойкими мастиками и лаками.

Из-за опасности взмучивания шлама в ваннах ящичного типа возможность повышения скорости циркуляции электролита ограничена, что при стандартном режиме электролиза не позволяет поднять плотность тока выше 300 А/м². На заводе «Роншер» (Швеция) разработаны и испытаны канальные электролизеры с последовательным расположением одноименных электродов по длине ванны и движением электролита параллельно поверхности

электродов. За счет увеличения скорости циркуляции электролита с 35 до 50 л/мин и повышения его температуры с 55 до 65° С расход электроэнергии снижен почти в два раза, плотность тока увеличена до 500—700 А/м², при этом коэффициент использования тока равен 90—93%. Особенности процесса в канальных электролизерах позднее были детально изучены в Уральском политехническом институте под руководством А. И. Левина.

Необходимо отметить, что эксплуатация канальных электролизеров требует более мощных источников тока, насосного парка; из-за возросшей скорости циркуляции электролита может возникнуть опасность повышенного зашламления катодов. Кроме того, по данным польских исследователей, при плотности тока 500—100 А/м² наблюдается неравномерный износ анодов, утолщение катода со стороны подвода тока, колебания плотности тока и коэффициента его использования в соседних группах электродов.

Предлагали использовать вращающиеся или вибрируемые катоды, катоды кипящего слоя, однако в связи со сложным конструктивным оформлением они не нашли промышленного применения.

Наиболее удачной конструкцией электролизера является прямоточная ванна блочного типа, разработанная в Советском Союзе (рис. 98). В этом аппарате электролит движется с одинаковой скоростью между плоскостями электродов и над поверхностью донного шлама, перетекая из одной секции в другую попеременно вверх — вниз через отверстия в перегородках (экранах). Один блок включает 10 обычных ванн; перегородки изготовлены из кислотоупорного кирпича. Использование прямоточных ванн позволило повысить коэффициент использования тока и качество катодов, снизить напряжение на ванне и расход электроэнергии, уменьшить расстояние электролита и перепад температуры электролита на входе и выходе из ванны, снизить затраты на обслуживание и ремонт ванн.

Магистральные трубопроводы изготавливают из пластмасс различных марок. Помимо хорошей антикоррозионной стойкости, эти материалы неэлектропроводны, что исключает возможные утечки тока в землю. Для изготовления насосов, запорной аппаратуры и баковой аппаратуры все большее применение находит титан и его сплавы. На всех заводах для получения постоянного тока вместо ртутных применяют кремниевые выпрямители.

Для подогрева электролита вместо свинцовых змеевиков, расположенных в напорных баках, используют наружные трубчатые теплообменные подогреватели, изготовленные из графита (марки «Карбайт») или нержавеющей стали, а в последние годы — из титана. Теплообменники работают при давлении 300 кН/м² и температуре 200° С. Так, на заводе «Грейт Фолз» (США) для подогрева электролита до 65° С используют титановый теплообменник, поверхность нагрева которого составляет 33 м². Несмотря на возросшую (почти на 20%) стоимость, установка тита-

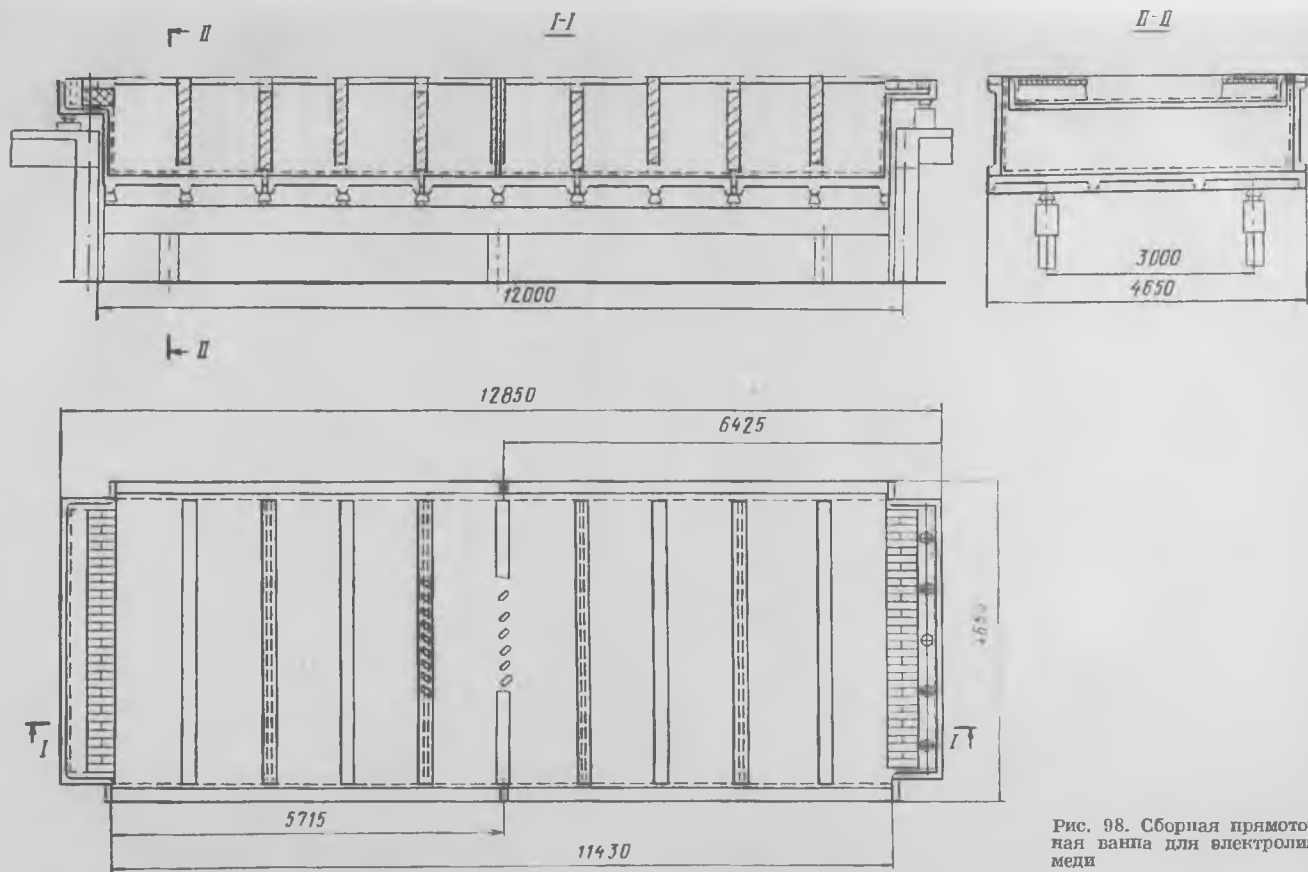


Рис. 98. Сборная прямо-
точная ванна для электролиза
меди

нового подогревателя оказалась оправданной в связи с сокращением затрат на обслуживание (удаление солевых отложений, ухудшающих теплопроводность), постоянством теплообмена и температуры электролита; последнее способствует увеличению коэффициента использования тока и улучшению качества катодов. Титановые подогреватели установлены также на заводах «Муффулира», «Джимс Бридж Ко» (США), «Палабора» (ЮАР). Система подачи пара в подогреватели автоматически заблокирована с датчиком температуры вытекающего электролита. В настоящее время внимание технологов привлекают установки прямого электрического нагрева электролита, особенно в районах с дешевой электроэнергией.

Насосы изготавливают из нержавеющей стали и все чаще из титановых сплавов. При выборе типа насоса необходимо учитывать требование минимального насыщения электролита воздухом.

Электролит из расходного бака насосом закачивают в напорные бачки, откуда через теплообменные аппараты подают к сериям ванн. На одном из отечественных заводов на каждой серии установлены винипластовые бачки со специальным устройством (деаэратором) для удаления растворенного воздуха из электролита. Из распределительного коллектора серии через рожки раствор попадает в приемный карман ванны. Электролит вытекает через лоток на противоположной стороне ванны и через сливной коллектор попадает в расходный бак.

Иногда необходимо в ваннах поднять уровень электролита, чаще всего для наращивания меди на ушках катода, чтобы исключить их обрыв; для этого в сливных лотках устанавливают сменные кольца или плотинки.

В ваннах блочного типа имеются два приемных кармана, из которых через щели в торцевой стенке электролит поступает параллельно плоскости завешанных электродов, а в следующую секцию — через щели с экранами, расположенными в нижней части перегородки, и таким образом по синусоиде протекает через все 10 секций ванны.

Для более эффективного выравнивания состава электролита по секциям и снижения взмучивания шлама на одном из предприятий электролит стали подавать в центр полусерий, а переточные отверстия переместили в верхнюю часть экрана.

§ 3. ОБСЛУЖИВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ВАНН

 Аноды загружают в ванны с помощью мостового крана; катодные основы чаще всего завешивают вручную. Загрузку электродов ведут при отключении серии ванн от тока, тщательно контролируя вертикальность их подвески.

Схема контроля и автоматического управления циркуляции электролита предусматривает контроль и регулирование скорости циркуляции электролита, контроль и регулирование расхода

серной кислоты, конденсата и автоматическое регулирование температуры и скорости циркуляции электролита.

При простых перегрузках серий из ванн выгружают только катоды и завешивают маточные листы. Поднятые катоды промывают под душирующим устройством. Промывные растворы имеют температуру 60—80° С и содержат не более 2 г/л Cu и 5 г/л H_2SO_4 ; их используют для разбавления электролита. Особенно важна тщательная отмывка катодов, когда их реализуют как готовую продукцию. В этом случае катоды дополнительно обдувают острым паром или промывают еще раз в баках. На одном из отечественных заводов для повышения качества отмывки используют добавки ПАВ. В этом случае промывные воды нельзя возвращать в электролит.

Перед началом полной перегрузки серий останавливают циркуляцию электролита, извлекают катоды и анодные остатки и осторожно сливают (отсифонивают) основную часть электролита (высота оставшегося слоя электролита в ванне составляет 0,25—0,3 м).

В Советском Союзе иногда используют сифоны с плавающими поплавками, что автоматически обеспечивает постоянный забор электролита из верхней зоны ванны и исключает вынос шлама. Ванну очищают от крупных кусков скрапа и с помощью вакуум-системы откачивают пульпу шлама в сборник.

Для регулирования и поддержания оптимального состава электролита часть раствора выводят на регенерацию, смешивают в расходных и запасных баках электролит с разных циркуляций, непрерывно дозируют коллоиды, соляную кислоту (поваренную соль), периодически добавляют конденсат и серную кислоту.

Короткие замыкания могут быть обнаружены гауссметром по возросшей интенсивности магнитного поля, создаваемого проходящим электрическим током, по увеличенному напряжению между катодом и анодом с помощью милливольтметра. В Швеции разработан чувствительный прибор, реагирующий на инфракрасное излучение, испускаемое перегретым электродом при коротком замыкании. Чувствительный элемент подвешивают к мостовому крану, при движении которого вдоль ванн автоматически фиксируются короткозамкнутые электроды. Для обработки информации инфракрасного датчика на заводе «Онахама» (Япония) используют электронно-вычислительное устройство. На заводе «Сан Мануэль» (США) вычислительная машина выдает каждые 7 мин величины напряжения на серии, полусерии и на половине каждой ванны.

Сохранили свое значение для обнаружения коротких замыканий термокраски, меняющие цвет при достижении температуры 90° С (например, на заводе «Саганосеки»).

Катодные основы получают электролизом в специально выделенной серии матричных ванн, число которых достигает 10—14% от количества товарных ванн. Аноды используют стандартные;

катоды (матрицы) изготавливают из катаной меди, пержавеющей стали, титана. На плоских сторонах матрицы наносят остроугольные канавки глубиной 1,5 мм, облегчающие съём катодной основы. Однако все большее распространение получают матрицы с кромками, изолированными фаяолитом, винипластом, полипропиленом, неопреном. Электролиз ведут при температуре 48—55° С, плотности тока 220—230 А/м², скорости циркуляции 12—20 л/мин. Состав электролита: 40—50 г/л Cu, 8—12 г/л Ni; 110—150 г/л H₂SO₄; 0,03—0,06 г/л Cl⁻; 0,5—0,6 г/л Sb; по 0,3—0,6 г/л Fe и As. В матричном переделе используют более чистый

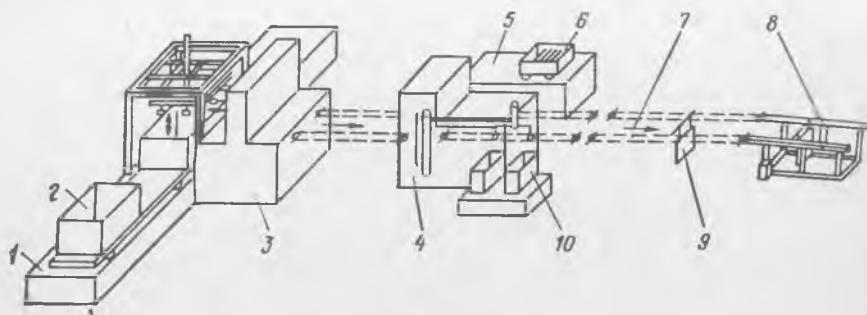


Рис. 99. Автоматическая линия сборки медных катодных основ

электролит с повышенным содержанием меди и желатины (до 30—70 г/т меди) и пониженным содержанием серной кислоты; умеренные плотность тока, температуру и циркуляцию, более частую смену анодов и чистку ванн, т. е. стремятся получить наиболее чистый катодный осадок.

По данным практики зарубежных предприятий, затраты на приготовление катодных основ достигают 30% от расходов электролизного передела.

В последние годы за рубежом и в Советском Союзе созданы автоматические линии по изготовлению катодных основ.

Фирма «Болиден» (Швеция) разработала в 1961 г. автоматизированный агрегат для изготовления матричных катодов, который с 1965 г. используется на ведущих предприятиях США, Канады, Родезии, Бельгии и др. Производительность агрегата — до 700 катодных основ в час, обслуживают его 4 человека.

Автоматическая линия изготовления матричных основ, разработанная в Гинцветмете под руководством Г. С. Мороза, эксплуатируется в Советском Союзе с 1967 г. Линия включает установку для подачи катодных основ 1, правильно-зиговочную машину 3, сборочно-клепальный автомат 4, механизм подачи штанги 5, транспортер завески 7 и сменный стеллаж-накопитель 8 (рис. 99).

С помощью вакуум-присосков заготовки ушек из магазина 10 подают к движущимся основам, которые поступают в правильно-

зигочную машину из магазина 2 и затем ленточным транспортером — на стол поверх ушек. Катодную штангу подают из кассеты 6 и укладывают поверх ушек. Перед сборочно-клепальным автоматом штангу фиксируют зажимами и загибают ушки вокруг штанги двумя рычагами. На автомате сшивают ушки с основой и ставят клеймо. Собранные матричные катоды 9 цепным транспортером подают на транспортер завески в количестве до 80 шт. при шаге 110 мм.

Применение автоматической линии заготовки катодных основ увеличило жесткость основы, ее гладкость, улучшило контакт ушек со штангой и основой, обеспечило постоянство размеров

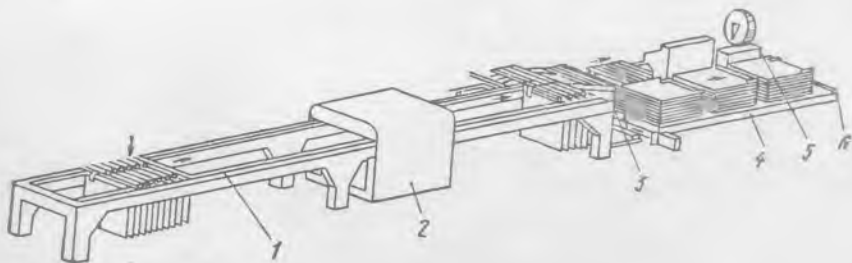


Рис. 100. Автоматическая линия для промывки и штабелирования медных катодов

катодной основы, высоту их подвески. В результате этого заметно возрос коэффициент использования тока, снизились трудозатраты на обслуживание ванн, потери шлама и выход анодного скрапа, улучшилось качество катодной меди. Высокое качество катодных основ позволяет уменьшить межэлектродный шаг, повысить плотность тока, продолжительность наращивания катодов, уменьшая тем самым число потребляемых основ.

На медеэлектродном заводе «Пори» (Финляндия) установлено автоматическое оборудование для расстановки анодов в ванны (25 анодов/мин), промывки и пакетирования анодного скрапа, а также работает автоматическая линия промывки и штабелирования катодов (рис. 100). Катоды с помощью мостового крана устанавливают на транспортер 1, пропускают через душирующую установку 2, затем подают на штабелеукладчик 3 и далее транспортером 4 на весы с автоматической регистрацией 5. Вилообразным подъемником штабеля снимают с весов и транспортером 6 подают на склад готовой продукции. Одновременно при штабелировании из ушек вынимают штанги и передают на расположенную рядом машину для заготовки катодных основ. Обейми автоматическими линиями управляют с одного пульта 7. В результате этого устраняются операции промежуточного складирования, сокращаются затраты труда и более эффективно используются мостовые краны.

В структуре себестоимости катодной меди эксплуатационные расходы невелики: не более 2,5—4,0%. Расходы производства

Затраты на сырье и структура эксплуатационных расходов на производство 1 т катодной меди, медного купороса, порошка и фольги

Наименование затрат	Катодная медь на заводах			Медный купорос	Медный порошок	Фольга
	1	2	3			
Затраты на сырье за вычетом возвратов, % от полной себестоимости	97,5	97,5	96,8	82,5	77,0	37,0
Затраты производства, % от стоимости передела:						
материалы	3,8	1,3	3,8	2,8	20,0 *	11,8
энергетические затраты . . .	41,8	32,0	46,3	28,6	20,5	35,6
Заработная плата с начислениями, %	17,2	11,8	19,0	15,8	28,6	14,5
Цеховые расходы, %	34,9	41,9	31,0	49,0	28,5	37,0
В том числе содержание оборудования	22,4	24,2	19,0	30,0	15,0	22,0

* Включая тару.

в основном связаны с энергетическими затратами и содержанием оборудования (табл. 61). Рентабельность электролитического рафинирования достигается за счет попутного получения шлама — продукта, обогащенного благородными и редкими элементами.

§ 4. РЕГЕНЕРАЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТА

За счет различной эффективности катодного и анодного процессов и, следовательно, различного химического растворения электродов, в электролит переходит до 3,0—3,5% меди от массы анодов, которая не осаждается на катоде и накапливается в растворе. Одновременно электроотрицательные примеси (никель, железо, мышьяк, сурьма и др.) также накапливаются в электролите. Элементы, которые накапливаются наиболее быстро, создают в первую очередь опасность для процесса электролиза. Тип ведущей примеси зависит от состава перерабатываемых анодов; чаще всего ею оказываются никель или мышьяк. Периодически часть электролита выводят из циркуляции в регенеративные ванны или в купоросное отделение, компенсируя объем циркуляции конденсатом и серной кислотой.

Электролиз с нерастворимыми анодами

В регенеративных ваннах при обеспечении требуемой чистоты электролита и введении поверхностно активных добавок получают товарные (коммерческие) катоды. Поэтому регенеративные ванны

соединяют последовательно с товарными ваннами на крайней анодной переходной шине.

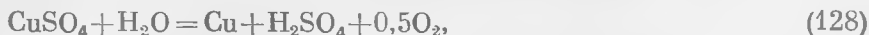
При повышенном содержании примесей в электролите качество катодной меди ухудшается, и получаемые катоды направляют на огневое рафинирование или на производство гранул в купоросное отделение.

Количество регенеративных ванн зависит от содержания меди в электролите и колеблется от 1,5 до 2,5% от общего количества ванн.

Скорость циркуляции электролита в регенеративных ваннах почти в 1,5—2 раза больше, чем в товарных ваннах. Это устраняет быстрое разогревание электролита и опасность выделения водорода при недостаточной концентрации меди в прикатодном слое. Коэффициент использования тока не превышает 80—92%, а расход электроэнергии в 7—8 раз больше, чем в обычных ваннах.

Чтобы не разбрызгивался электролит и не образовывались в результате выделения газа кислотные аэрозоли в атмосфере цеха, зеркало регенеративных ванн покрывают минеральными маслами, поливинилхлоридной пленкой, поплавками из легко-весных пластмасс или добавляют пенообразующие ПАВы.

В регенеративной ванне протекает суммарная реакция



в результате которой в электролите снижается содержание меди и возрастает содержание серной кислоты.

Таким образом, в регенеративных ваннах достигается достаточно эффективное удаление только меди (частично соосаждаются мышьяк и реже сурьма, висмут) с одновременной регенерацией серной кислоты.

Переработка электролита на купорос

Выводимый в купоросное отделение электролит можно перерабатывать по разным схемам (рис. 101), выбор которых зависит от содержания примесей в выводимом электролите и условий сбыта получаемого купороса. Вариант *в* (рис. 101) позволяет удовлетворительно решить вопросы выделения меди (до 70% ее в виде товарных катодов) и регенерации кислоты, а также уменьшить капитальные затраты, однако при этом получается грязная кислота, имеющая ограниченное использование. Этот способ неприемлем для растворов с повышенным содержанием мышьяка.

Иногда выводимый электролит пропускают через сегрегационные ванны, в которых за счет меньшей циркуляции (3—4 л/мин) создаются условия для расслаивания электролита по плотности; на регенерацию отбирают верхний слой раствора, обедненный медью. Этот прием дает положительные результаты при переработке раствора с повышенным содержанием никеля.

Наиболее распространенной схемой переработки выводимого электролита являются варианты *а* и *б*.

Для нейтрализации избыточной кислоты используют гранулы, получаемые из регенеративной меди, сортного вторичного сырья, черновой меди, с низким содержанием благородных металлов.

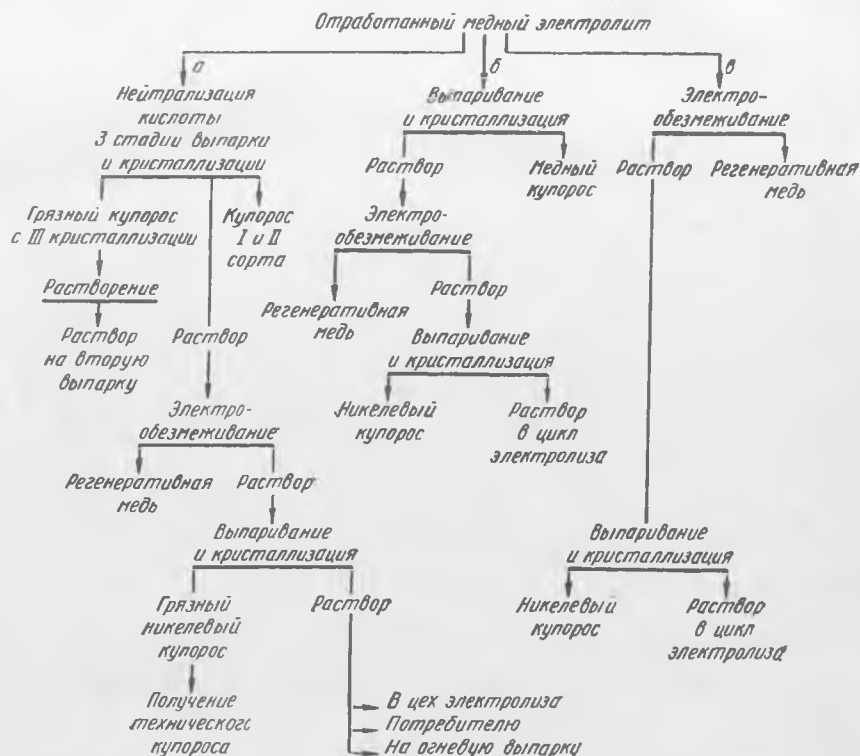
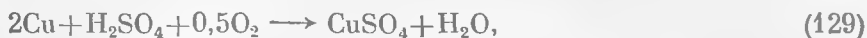


Рис. 101. Основные схемы переработки отработанного электролита в купоросном отделении цеха электролиза меди

Указанные материалы расплавляют, вводят серу и выливают расплав тонкой струей в большую емкость с водой. Сера способствует получению пустотелых, рваных гранул с развитой поверхностью. Содержание меди в гранулах составляет не менее 99%, насыпная масса их в среднем равна 0,7—1,5, а крупность 10—50 мм.

Нейтрализацию раствора проводят в оксидизерах — вертикальных цилиндрических башнях, работающих по принципу перколяции; высота слоя гранул составляет не менее $\frac{2}{3}$ от высоты башни. Раствор подогревают до 80—95° С в подогревателях, расположенных в нижней части башни. Циркуляцию раствора осуществляют с помощью аэролифта.

В процессе нейтрализации остаточная кислотность снижается до 5—15 г/л за счет протекания реакции



а плотность раствора повышается до 1,36—1,44 г/см³. На одном из отечественных заводах при нейтрализации доводят рН конечного раствора до 4,5—5,5. Полученную пульпу основных солей окисляют в отдельных аппаратах; в кек переходит до 90—95% мышьяка, сурьмы, значительная часть железа и до 0,5—0,7% никеля.

Нейтрализация в оксидизерах является периодической, малопроизводительной операцией продолжительностью до 18—24 ч, поэтому в настоящее время изыскиваются более совершенные аппаратура и активные нейтрализаторы с целью организации непрерывного, легко управляемого и высокопроизводительного процесса.

Осветленный раствор выпаривают при температуре 80—95° С и вакууме 2,5—4 кН/м² до плотности 1,42—1,48 г/см³ и направляют на кристаллизацию. На современных заводах вместо ящичных кристаллизаторов используют производительные вакуумные аппараты, позволившие исключить ручную выгрузку кристаллов.

Сохранили свое значение трубчатые кристаллизаторы — вращающиеся горизонтальные аппараты, в которые горячий раствор и холодный воздух подаются по принципу противотока. Это — аппараты непрерывного действия, обеспечивающие механическую выгрузку кристаллов, однако производительность их и полнота осаждения меди гораздо ниже, чем в вакуум-кристаллизаторах.

Полученную в кристаллизаторах пульпу ($t = 28 \div 35^\circ \text{C}$) обезвоживают в центрифугах; кристаллы промывают, сушат горячим воздухом при температуре 80—110° С, развешивают и затаривают. Как правило, медный купорос от первой кристаллизации отвечает требованиям ГОСТа и является продукцией I сорта.

Маточный раствор обеднен медью, его подвергают выпарке до плотности 1,42—1,46 г/см³, а затем кристаллизации. Аппаратурное оформление этих операций аналогично выше описанному. В связи с переработкой более грязных растворов получаемый купорос является продукцией II сорта.

Маточный раствор от второй кристаллизации подвергают выпарке до плотности 1,43—1,46 г/см³ и вновь кристаллизации; получаемые грязные кристаллы растворяют, а раствор направляют на вторую выпарку и кристаллизацию.

Третий маточный раствор направляют на электролитическое обезжелезивание в регенерационных ваннах. Операцию проводят в две — три стадии: на первой стадии — при плотности тока 100—200 А/м² и циркуляции электролита 7—6 л/мин; остаточное содержание меди снижают до 12—15 г/л. Получаемые катоды

направляют на получение медных гранул ($<1,0\%$ As) или на переплав ($>1,5\%$ As) в анодные печи.

На второй стадии обезмеживания ($D = 70 \div 100 \text{ А/м}^2$) содержание меди снижают до 2—4 г/л; получаемые осадки имеют низкое качество и их чаще всего отправляют на медеплавильные заводы.

В третьей группе ванн содержание меди снижают до 0,5—2,0 г/л, а плотность тока поддерживают не выше 50—70 А/м². Получаемый мышьяксодержащий осадок отправляют на медеплавильные заводы. Электролитическое обезмеживание является одной из малопроизводительных операций, сопряженной с высоким расходом электроэнергии и выделением очень ядовитого газа — мышьяковистого водорода (AsH_3); последнее наблюдается при содержании меди ниже 10—12 г/л. В обезмеженном электролите содержатся никель, серная кислота, балластные примеси (сульфаты магния, натрия и т. д.). Этот раствор подвергают упариванию при температуре 90° С и вакууме 40—53 кН/м² до плотности 1,46—1,48 г/см³ и кристаллизации, получая «грязный» никелевый купорос. Маточный раствор от этой операции направляют на «огневую» выпарку, в процессе которой свободная кислота разлагается и образуются нерастворимые соли; последние направляют на никелевые предприятия. В результате «огневой» выпарки из купоросного производства выводятся «балластные» примеси, упрощается водный баланс схемы; однако эта операция сопряжена с тяжелыми санитарно-гигиеническими условиями и трудностью рационального аппаратного оформления.

На заводе «Коппер-Клифф» маточный раствор от кристаллизации никелевого купороса выпаривают в освинцованных трубчатых вакуум-испарителях с интенсивным перемешиванием; последнее необходимо для того, чтобы предотвратить отложение солей на стенках аппарата. Полученную пульпу кристаллов разделяют на керамических фильтрах или на центрифуге. Полученную грязную кислоту продают близко расположенным потребителям или возвращают в цикл электролиза.

На некоторых заводах растворы после отделения грязного никелевого купороса сразу направляют в электролитный цех.

На заводе фирмы «Оутокумпу» обезмеженный раствор, содержащий 17 г/л Ni, по 0,2—0,3 г/л Cu, Fe, Zn и 250 г/л H_2SO_4 , упаривают в аппаратах с погруженным факелом, получая 70%-ную кислоту; в результате высаливания образуются грязные кристаллы никелевого купороса. Кристаллы отделяют на нутч-фильтре, а маточный раствор используют в цикле электролиза.

На ряде медеэлектролитных заводов организовано производство товарного никелевого купороса. С этой целью грязные кристаллы сульфата никеля растворяют при температуре 75—80° С. Очистку полученного раствора, содержащего 90—110 г/л Ni от примесей, производят несколькими способами. Так, на заводе «Оутокумпу» очистку от меди и цинка проводят в непрерывном

режиме с использованием сероводорода при температуре 40—50° С с регулируемой кислотностью раствора. Медно-цинковый кек содержит 4—10% Ni, 5—10% Cu, 20—35% Zn.

На одном из отечественных предприятий раствор обрабатывают сепарированным мелом для коллективного осаждения железа, меди, мышьяка; после фильтрации раствор, содержащий 4—8 мг/л Cu и 0,5—1,0 мг/л Fe, подкисляют, упаривают до плотности 1,4 г/см³ и получают при кристаллизации технический никелевый купорос. Кек содержит 7—8% Ni; 1,5—3,0% Cu; 0,06—0,1% Fe; его направляют в пирометаллургическое производство. В кек переходит до 12—15% никеля от его содержания в исходном никелевом купоросе.

На заводе в Шопеницах (Польша) очищенный никелевый раствор обрабатывают аммиаком до $\text{pH} = 2,0 \div 2,5$ и осаждают никель в виде двойной соли $[\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, круг потребителей которой очень ограничен.

Ниже приведены нормы основных материальных и энергетических затрат, а в табл. 61 — структура эксплуатационных расходов на производство 1 т купороса по варианту а (рис. 101):

Медь в гранулах и растворе (за вычетом возвратов), т	0,26
Электроэнергия, кВт·ч	175,0
Пар, т	3,4
Вода, м ³	84
Воздух сжатый, м ³	950

Одной из основных проблем купоросного производства является рациональная очистка от мышьяка, который ухудшает сортность медного и никелевого купороса и осложняет показатели электрообезмеживания. Вредное влияние мышьяка возрастает по мере сокращения объемов раствора за счет упаривания и кристаллизации.

Наиболее простым способом удаления мышьяка является его осаждение в виде труднорастворимых арсенатов титана, меди, железа. При содержании мышьяка в передаточном электролите в количестве не более 2—4 г/л можно проводить очистку в голове схемы. Однако даже в этом случае затруднено отделение образующегося кека в связи с большой вязкостью нейтрализованных растворов.

Большие возможности для вывода мышьяка, сурьмы и разделения меди и никеля в купоросном отделении создают экстракционные процессы. На медеэлектролитном заводе «Эль-Пазо» (США) растворы, содержащие 70—90 г/л Cu и 25—30 г/л Ni, разбавляют, проводят экстракцию меди в две стадии с использованием реагента LIX-64N. После реэкстракции отработанным электролитом (165 г/л H_2SO_4) медь извлекают электролитом.

Рафинат, содержащий 0,002 г/л Cu, очищают от мели и нейтрализуют аммиаком для осаждения железа и алюминия. Из очи-

ценного раствора экстрагируют в три стадии никель, после рекстракции обратным электролитом никель извлекают в виде металла путем электролиза или в виде никелевых солей, а из рафината получают сульфат аммония.

Одним из способов разделения сульфатов металла и серной кислоты является электродиализ. Способ основан на большей (почти в 5 раз) по сравнению с солями скорости диффузии кислоты через ионитовые мембраны и предпочтителен для растворов с высокой кислотностью.

В качестве извлекающего раствора применяют подкисленную воду, которая в соответствующих камерах обогащается серной кислотой или сульфатами металлов. Получаемый раствор серной кислоты используют в цикле электролиза. Обогащенный сульфатами металлов раствор возвращают на соответствующую операцию выпарки. Раствор, поступающий на электродиализ, не должен содержать механические взвеси, ухудшающие проницаемость мембран, а также мышьяка в связи с опасностью образования арсина.

Электродиализ позволяет уменьшить объемы перерабатываемых растворов и снизить их кислотность, что упрощает выпарку, однако при этом не решается вопрос очистки от мышьяка, сурьмы и железа. Поэтому электродиализ рациональнее использовать совместно с другими способами регенерации.

В последние годы возрос интерес к непосредственному выводу примесей из электролита с помощью сорбции с использованием высокомолекулярных или неорганических сорбентов. Достоинство способа состоит в селективном выделении примесей без изменения состава электролита. Интересный способ извлечения сурьмы на макропористом фосфорнокислом катионите КПФ-12 предложен Унипромедью. Способ позволяет извлекать до 80% сурьмы и снижать ее остаточное содержание в электролите до 0,1 г/л; одновременно сорбируется и висмут. В получаемых солянокислых элюатах содержится 10—20 г/л Sb, 0,5 г/л As, 0,08 г/л Fe, 0,09 г/л Bi.

Исследования, проведенные на одном из отечественных заводов, показали возможность совместного извлечения сурьмы и мышьяка из отработанного электролита при использовании сорбентов на основе титана.

§ 5. ПУТИ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗА МЕДИ

Пути совершенствования электролиза меди являются: улучшение обслуживания ванн, подбор оптимального состава электролита и особенно номенклатуры и дозировки поверхностно активных веществ, рационального энергетического режима, заготовки катодных основ и аппаратного оформления, качества и формы катодного осадка.

Наблюдается тенденция к использованию анодов и катодов больших размеров и увеличению их числа в одной ванне. При со-

ответствующем повышении силы тока это позволяет повысить производительность ванн, снизить эксплуатационные и капитальные затраты. Увеличение массы катодов необходимо осуществлять с учетом трудности обработки катодов при выемке их из ванн и правке.

Много внимания уделяется вопросам оперативного обнаружения и устранения коротких замыканий, использования вычислительной техники, для автоматического контроля за состоянием технологического режима. Опыт японских предприятий показал, что использование автоматизации позволяет значительно сократить численность обслуживающего персонала.

Дальнейшая интенсификация электролиза и повышение качества катодной меди немыслимы без тщательной очистки электролита от примесей. Успешные работы в этом направлении ведутся с использованием сорбционно-экстракционных процессов. Большие возможности имеет подбор типа и дозировки поверхностно активных добавок; к сожалению, до настоящего времени механизм их влияния и принципы подбора изучены недостаточно.

Сообщается о положительном эффекте добавок поливинилового спирта, полиакриловокислого натрия, β -нафтола, полиэтиленгликоля, смеси клея (30 г/л) и сафранина (3 мг/л), клея, казеина в смеси с протеином, феназином и их производными (Япония), смеси лигнольсуфоновой кислоты (20—110 мг/л) и клея (0,1—0,75 мг/л) (Англия), тиоциановой кислоты, 2-тиомидазола, бензимидазола (ФРГ). Установлено, что добавки 1—10 мг/л полиакриламида ускоряют коагуляцию шлама, снижая его потери.

Металлурги Австралии предложили вводить в электролит органические добавки на основе нитрила и его производных. Это позволило стабилизировать и повысить содержание одновалентной меди, а следовательно, и сократить расход электроэнергии при электролизе; однако этот способ нуждается в полупромышленной и промышленной проверке.

Рациональное использование реверсивного тока немыслимо без дополнительных мероприятий по устранению утечек тока, тщательной очистки электролита, подбору интенсивности циркуляции электролита.

Несмотря на увеличение удельного расхода электроэнергии и снижение коэффициента использования тока, повышение плотности тока при реверсивном режиме рентабельно, но ограничивается требованиями получения качественных катодов. Для получения реверсивного тока перспективны тиристорные агрегаты. Интересны исследования по применению постоянного тока с наложением переменного и реверсивного тока и использованию пульсирующего тока с частотой перемены полюсов 3—4 тыс. в минуту (Япония, США).

Ведутся исследования подбора материала матриц или антиадгезионных смазок, устраняющих сцепление осаждаемой меди

с матрицей. Для этой цели предлагают титан, цирконий и их сплавы, реагенты типа хлорного парафина с низкой вязкостью, металлизированный мыльный раствор, калийное мыло на основе синтетических жирных кислот, органические производные фосфорной и тиофосфорной кислоты, фосфорные эфиры. Продолжаются поиски оптимальных конструкций аппарата для механизированного съема катодных основ. Фирма «Дженерал электрик» (США) предлагает использовать эффект гидравлического удара, возникающий при наложении электрического разряда в объеме электролита. Японские конструкторы предложили ряд механизмов, использующих предварительную механическую подготовку осадка с матрицей и последующее отделение катодной основы, например с помощью вакуум-присосков или струи сжатого воздуха. Для непрерывной заготовки катодного листа нужной толщины перспективны электролизеры с барабанным катодом (по типу аппаратов для производства фольги), а также петлевой электролизер конструкции Гинцветмета.

Английские металлурги разработали способ получения заготовок для проволоки и труб путем электролиза. Катодом служит лист из нержавеющей стали размером $90 \times 90 \times 6$ см, на каждой из сторон которого сделана канавка спиралевидной формы, заполненная изолирующей массой. Медь осаждается на поверхности между углублениями. При высокой чистоте поверхности катода, дозированной добавке лигносульфаната кальция и интенсивном перемешивании получают заготовку длиной до 80 м и сечением 6×6 мм. Внутренний диаметр заготовок для труб длиной 0,6 м составляет 5 см, толщина стенок — не более 6 мм. Эксплуатационные расходы при электролизе выше, чем при получении листовых катодов. Рентабельность технологии обеспечивается с учетом меньших затрат при последующем получении калиброванного профиля проката.

Используя вертикальные полые аноды (свинцовые трубы) и катоды, изготовленные из тонкой медной проволоки и помещенные внутри анода, можно получать электролизом прутки требуемого диаметра.

Большие возможности в повышении эффективности электролитического рафинирования меди связаны с широким применением автоматических систем управления и контроля электрического режима, скорости циркуляции, температуры, состава электролита, дозировки поверхностно активных добавок.

§ 6. ЭЛЕКТРОЛИЗНОЕ ПРОИЗВОДСТВО МЕДНОГО ПОРОШКА

Получение медных порошков основано на проведении электролиза при высокой плотности тока и низком содержании меди в электролите, что обуславливает большую скорость разряда ионов меди на катоде по сравнению со скоростью их поступления в зону реакции.

Свойства порошка характеризуются формой частиц, крупностью, химическим составом, а также насыпной массой, текучестью, удельной поверхностью, электросопротивлением, устойчивостью к окислению и зависят от режима электролиза и условий последующей его обработки.

Исходным сырьем служат медные катоды, отливки рафинированной меди или пластины, полученные прокаткой. Гладкие, плотные катоды разрезают на куски размером $0,44 \times 0,49$ м и подвешивают на крючках к анодной штанге. Литые аноды, как и при рафинировании меди, не имеют переходных контактов. Прокатанные пластины соединяют со штангами с помощью болтов. Выход анодных остатков при электролитическом получении порошка достигает 20—26%.

Катоды для осаждения порошка можно изготавливать не только из меди, но и из других материалов. При этом нужно учитывать опасность загрязнения электролита и порошка, силу сцепления его с катодом, а также структуру порошка. Проще всего порошок снимается с сурьмянисто-свинцового катода, однако в этом случае плотность тока должна быть не больше $700\text{--}900\text{ А/м}^2$ (опасность подплавления в местах контактов), кроме того порошок загрязняется свинцом. Срок службы медных катодов не превышает 60—70 дней. В постоянное время ведутся большие работы по подбору материала для «самоочищаемых» катодов.

Электролиз проводят в ваннах ящичного типа длиной 3,57 м, шириной 0,55 м, глубиной 0,7 м. В ванну загружают 23 анода и 22 катода (с интервалом через 100—110 мм) и заливают электролит, содержащий 10—13 г/л Cu, 130—170 г/л H_2SO_4 , 0,1—0,25 г/л Fe, 0,001—0,005 г/л As, 0,002—0,006 г/л Sb, 0,7—1,3 мг/л Cl^- . Воду для приготовления электролита и промывки порошка очищают от механических взвесей, пропускают через катионитовый фильтр. Используют прямую циркуляцию электролита в ваннах. Электролит из ванны подают в сборную емкость, затем в теплообменник, в напорный бак и возвращают в ванну.

В процессе электролиза контролируют равномерность циркуляции загрузки электродов и растворения анодов. Электролиз ведут при плотности тока $1000\text{--}2000\text{ А/м}^2$, напряжении на ванне 1,2—2,0 В, скорости циркуляции электролита 20—40 л/мин. Осажденный порошок счищают с катодов, выгружают его из ванны и направляют на промывку. Для этого порошок послойно загружают в цилиндрические сосуды с ложным днищем (промыватели), утрамбовывают, аппарат герметизируют и подают воду, имеющую температуру 40—70° С.

Первичные промывные воды, содержащие 0,1—0,5 г/л Cu, направляют в электролитный цех. Иногда для лучшей отмывки используют раствор, содержащий 20—50 г/л соды или 0,2—0,4 г/л желатина. Расход воды на промывку составляет 6—8 м³ на 1 т порошка.

Для защиты от окисления промытый порошок обрабатывают раствором винной кислоты (ГДР) или мылонафтом¹ (Советский Союз); последний реагент является более дешевым и эффективным. Стабилизирующий раствор содержит 0,4—0,8 г/л мылонафта, температура его составляет 40—45° С, расход на 1 т порошка 6 м³. Застабилизированный порошок промывают холодной водой, обезвоживают на центрифуге или сжатым воздухом. Повышенная окисляемость порошка и необходимость в минимальной остаточной влажности (<0,05% Н₂O) осложняют последующую его сушку. Порошок сушат при температуре 110° С и разрыхлении 50—90 кН/м² в полочной печи (ГДР) или в среде восстановительного газа² во вращающейся или конвейерной печи туннельного типа (США). В Советском Союзе порошок сушат в аппаратах с наружным электрическим обогревом; масса загрузки 500—700 кг, продолжительность операции 40—45 ч, температура сушки 360—390° С. Порошок охлаждают до 90—120° С в этом же аппарате, затем измельчают, размалывают, классифицируют на механических ситах или воздушных сепараторах. В соответствии с требованиями потребителя монофракции порошка шихтуют и смешивают.

Наиболее чистые порошки с развитой дендритной структурой получают в Советском Союзе.

Нормы расхода основных материальных и энергетических затрат на 1 т медного порошка приведены ниже:

Катоды медные, г	1,60—1,65	Пар, т	0,50—1,5
Серная кислота, т	0,04—0,06	Вода, м³	25,0—30,0
Электроэнергия, тыс. кВт·ч	3,07—3,2	Сжатый воздух, тыс. м³	1,0—1,2

Структура эксплуатационных затрат при производстве 1 т порошка приведена в табл. 61.

Как следует из данных табл. 61, основные расходы при электролизном производстве медного порошка приходятся на сырье, заработную плату, энергетические и цеховые затраты. Это обусловлено высокой стоимостью сырья, низким прямым извлечением меди в порошок (62—65%), большими затратами ручного труда. Электролитический способ производства обеспечивает получение высококачественного порошка, однако технико-экономические показатели и особенно производительность труда при этом крайне невысокие.

В работе по усовершенствованию процесса преобладают следующие направления:

а) подбор более дешевого сырья (концентраты, лом, штейны);

¹ Предложен А. И. Левиным и А. В. Помосовым.

² Продукты сжигания или конверсии природного газа, диссоциированный аммиак, водород.

б) изыскание способов регулирования крупности, структуры частиц порошка непосредственно в процессе его получения;

в) механизация трудоемких операций (очистки катодов, выгрузки порошка, сушки и промывки, шихтовки, затаривания).

Медный порошок используют в электротехнической, химической промышленности, в автомобиле- и тракторостроении. При большом масштабе производства дешевого порошка перспективна прокатка из него мелкосортного профиля. В связи с возрастающей ролью порошковой металлургии производство и потребление медного порошка в развитых странах непрерывно возрастает.

§ 7. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ФОЛЬГИ

С помощью электролиза получают фольгу толщиной 35—50 мкм, которую используют для фольгирования диэлектриков. Сырьем служит электролитическая медь, отлитая в виде слитков специальной формы. Слитки (аноды) должны быть без искривлений и механических дефектов, свободными от масла и шлаковых включений. Замену анодов проводят через 5—6 сут.

Электролит готовят в отдельной емкости из медного купороса I сорта, серной кислоты квалификации «ч. д. а.» или «ч» на умягченной воде, содержащей не более 12 мг/л Cl^- . Полученный раствор, содержащий 45—60 г/л Cu и 40—60 г/л H_2SO_4 , фильтруют для отделения механических взвесей, после чего закачивают в электролизер.

Электролиз ведут при температуре 35—50° С и интенсивном перемешивании раствора с помощью сжатого воздуха; последний тщательно очищают от масла и влаги.

Требуемую толщину фольги получают, варьируя плотностью тока и скоростью вращения барабана; для получения более тонкой фольги необходимы повышенные плотность тока и интенсивность перемешивания. Электролиз ведут при плотности тока 1800—3000 А/м² и напряжении на ванне 6—17 В.

По химическому составу фольга соответствует марке меди М1. Одна сторона фольги, прилегающая к катоду, имеет чистоту не ниже 8-го класса; другая сторона — шероховатая, высота неровностей составляет 4,5—8 мкм.

При попадании масла, недостаточном содержании меди в электролите при низкой плотности тока в фольге возникает пористость. При недостаточной циркуляции, высокой плотности тока фольга «пригорает» к катоду. Наблюдаемые проколы на поверхности фольги появляются при дендритообразовании.

Для улучшения склеивания с пластическими материалами фольгу подвергают одно- или двустороннему оксидированию. Предварительно ее обрабатывают раствором, содержащим 2—5% H_2SO_4 , затем промывают умягченной водой.

Двустороннее оксидирование проводят в электролите, содержащем 30—45 г/л NaOH и 0,02—0,07 г/л Cu, при температуре

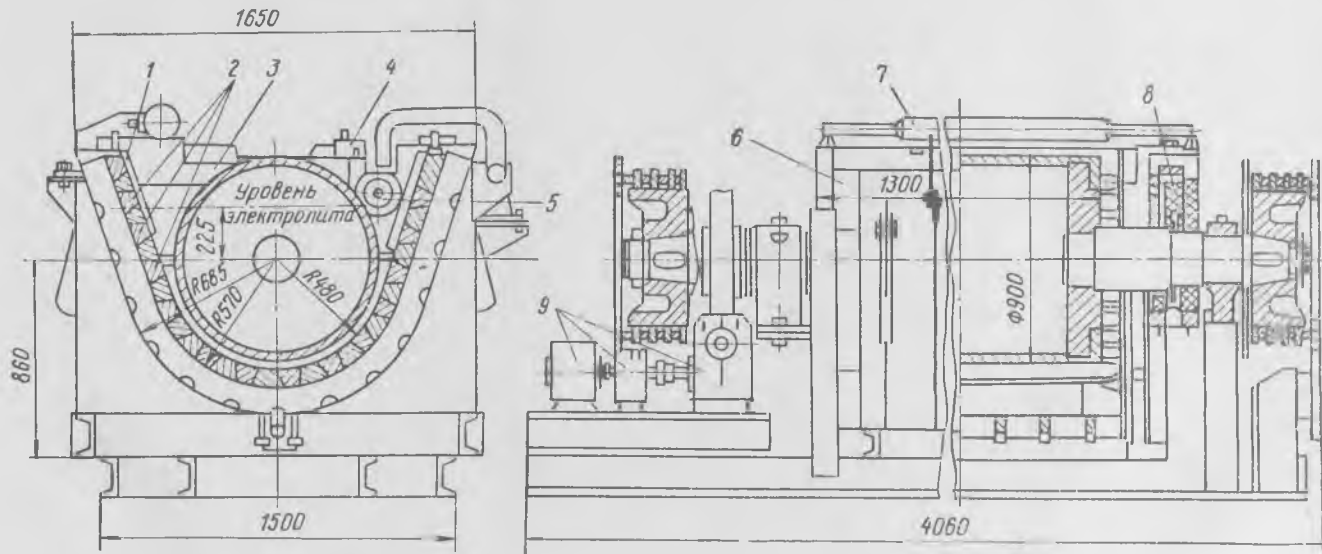


Рис. 102. Электролизер для получения фольги:

1 — контактная колодка; 2 — медные слитки; 3 — крышка ванны; 4 — узел подвода воды и воздуха; 5 — промывной ролик; 6 — переливной левый карман; 7 — отрывной ролик; 8 — переливной правый карман; 9 — привод

50—60° С, плотности тока 600—1300 А/м², напряжении на ванне 1,4—2,0 В, скорости движения фольги 25—30 см/с. Оксидная пленка образуется в результате кристаллизации окиси меди из ее купрата (Na₂CuO₂).

Толщина оксидированного слоя зависит от плотности тока, состава, температуры, скорости циркуляции электролита, т. е. от параметров, определяющих концентрацию купрата меди и устойчивость его в прианодном слое и составляет 0,15—0,35 мкм.

Фольгу получают в электролизерах с барабан-катодом (рис. 102). Ванна футерована полимерным материалом, барабан-катод изготовлен из высоколегированной стали или титана, рабочую поверхность его тщательно полируют. Зазор между барабан-катодом и анодом поддерживают не менее 30 мм.

Для фольги с нормальной шероховатостью высота неровностей составляет 4,5—5,5 мкм, а с повышенной шероховатостью 6,5—8,0 мкм.

Электросопротивление листа фольги длиной 1 км и площадью поперечного сечения 1 мм² не превышает 30 Ом при 20° С.

Для ряда потребителей необходима хромированная фольга. В этом случае фольгу обрабатывают в электролите, содержащем 200—250 г/л хромового ангидрида и 2,5 г/л H₂SO₄, в течение 6 мин при температуре 30—50° С и плотности тока 4000 А/м².

Ниже приведены затраты на получение 1 т фольги:

Серная кислота, кг	200	Фильтровальная ткань, м ²	6
Хромовый ангидрид, кг	60	Электроэнергия, тыс. кВт·ч	19,0
Едкий натр, кг	4	Воздух, тыс. м ³	28,0
Медный купорос, кг	40	Пар, т	13,0

В табл. 61 дана структура эксплуатационных затрат на 1 т фольги.

При получении фольги из растворов используют нерастворимый свинцовый анод, симметрично изогнутый вокруг титанового барабан-катада. Осаждение ведут при температуре 35—40° С, плотности тока 1000—2300 А/м² и воздушном перемешивании (16—20 м³/ч).

Отличительной особенностью этого процесса является неизменное межэлектродное расстояние (25—40 мм), меньшее напряжение (2,2—5,0 В) и соответственно меньший расход электроэнергии (2,8—3,4 тыс. кВт·ч) по сравнению с электролизом на растворимом аноде. Получаемая фольга отличается более равномерной шероховатостью и мелкой кристаллической структурой.

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МЕТАЛЛУРГИИ МЕДИ

Совершенствование существующих и развитие новых отраслей промышленности предполагают дальнейшее увеличение производства и потребления цветных металлов, в том числе меди. Согласно прогнозам на 1980 г. в капиталистических странах ее производство возрастет до 10—11 млн. т.

Медь по-прежнему будут извлекать в основном из сульфидных полиметаллических руд. Это предопределяет повышенные требования к флотационному обогащению, которое должно обеспечивать высокое извлечение металлов в соответствующие концентраты. Все шире будут использовать механизированные приемы тщательного усреднения сырья и вычислительную технику для оперативного и надежного расчета состава шихт.

Пирометаллургические процессы сохраняют доминирующую роль в производстве меди. Однако к ним будут предъявлены более жесткие требования не только в части эффективности технологии, механизации, комплексности использования сырья, но и снижения токсичных выбросов. Так, в США и Японии подготовлены законопроекты, предусматривающие утилизацию не менее 90% серы от ее содержания в руде, при этом средняя концентрация сернистого ангидрида в сбрасываемых газах не должна превышать 0,08 мг/м³.

Утилизация серосодержащих газов может привести не только к удорожанию производства (в среднем на 10—12%) и дополнительным капиталовложениям, но и обострит проблему реализации серной кислоты.

В этой связи особенно большую проблему представляет экономичное использование бедных газов, содержащих 0,1—1,5% SO₂. С этих позиций в ряде стран мира роль отражательных печей — как головных агрегатов в металлургии меди — поставлена под сомнение. Использование дутья, обогащенного кислородом, позволяет увеличить производительность отражательных печей, снизить расход топлива, несколько повысить содержание сернистого ангидрида в отходящих газах. И тем не менее отражательная плавка со временем уступит место более эффективным, автогенным процессам плавки пылевидных концентратов во взвешенном состоянии или с погруженным факелом.

Шахтные печи в металлургии меди уже в настоящее время утратили позиции головного агрегата для плавки сульфидного сырья, за исключением процесса медно-серной плавки. Однако и для этой технологии более перспективна плавка во взвешенном состоянии с контролируемым режимом дутья, обеспечивающим слабо-восстановительную атмосферу (по примеру плавки пиритных концентратов на заводе «Коккола»). Шахтные печи сохраняют значение для переработки некондиционного вторичного

сырья, плавки с погруженным факелом, а также для некоторых разновидностей обжига гранулированных концентратов.

Значительно возрастает интерес к электроплавке, особенно в районах с дешевой электроэнергией. Реальными предпосылками для более широкого ее использования является развитие гидро- и атомной энергетики, а также более простые решения с газовыми сбросами. Электроплавку можно использовать для переработки концентратов на штейн и шлак, а также для плавки предварительно обожженного концентрата на черновую медь и шлак. В Советском Союзе электроплавка особенно перспективна для районов Сибири и Казахстана.

Наиболее прогрессивными процессами для переработки сульфидных концентратов следует считать плавку во взвешенном состоянии или плавку с погруженным факелом, несомненными достоинствами которых являются рациональное использование тепла реакций окисления сульфидов, высокая производительность и получение концентрированных серосодержащих газов. В Советском Союзе освоена и успешно работает кислородно-взвешенная плавка, осваивается взвешенная плавка на подогретом дутье. К недостатку этих процессов относится получение богатых шлаков, что требует их дополнительной переработки. Решающим фактором при выборе головной технологии является рентабельность с учетом местных условий, комплексности использования сырья и утилизации сернистых газов.

Поскольку при головных операциях переработки сульфидных концентратов получают штейны, конвертирование как способ получения черновой меди сохранит свое значение. Дальнейшее совершенствование этого процесса будет идти за счет использования дутья, обогащенного кислородом, программного управления и контроля технологии. Интенсификация конвертирования за счет применения дутья, обогащенного кислородом, предопределяет использование богатых по меди штейнов. Однако и в этом случае необходимо снижение температуры жидкой ванны; наиболее целесообразно в качестве холодных присадок использовать высокомедистые концентраты, что позволит повысить содержание сернистого ангидрида в конвертерных газах при незначительном увеличении выхода шлака. Вывод конвертерного шлака из медеплавильного цикла является одной из задач в металлургии меди. В зависимости от состава шлака его можно подвергать флотационной и электротермической обработке с получением оборотного медистого продукта и сырья для нужд черной металлургии и производства строительных материалов.

Вследствие ограниченного срока службы футеровки при интенсивном режиме конвертирования, особенно в фурменной зоне, возросло внимание к использованию вертикальных конвертеров с верхним подводом кислородного дутья через водоохлаждаемую передвижную фурму. В Советском Союзе вертикальные конвертеры предполагается использовать при переработке никелевых

концентратов от флотации файнштейна. Для получения более богатых серосодержащих газов перспективны конвертеры с боковым отсосом.

С целью максимальной механизации и автоматизации процессов, снижения количества оборотных материалов, повышения производительности труда и оборудования, снижения разубоживания сернистых газов проводятся большие работы в Советском Союзе, Канаде, Австралии, Японии по созданию непрерывных процессов выплавки черновой меди. Основные трудности при этом связаны с рациональной конструкцией агрегатов. Перспективность непрерывных процессов не вызывает сомнения, однако ориентироваться на их широкое применение в ближайшие годы преждевременно.

Для огневого рафинирования меди наиболее рациональным агрегатом следует считать вращающиеся печи. В сравнении со стационарными печами отражательного типа они более производительны, обслуживание их требует меньших затрат ручного труда. Возрастут масштабы использования кислорода и природного газа не только для отопления печей, но и для окисления примесей и операций восстановления расплавленной меди. Очень перспективно применение твердых реагентов при рафинировании, особенно для шлакования трудно удаляемых примесей (мышьяка, никеля, сурьмы), осложняющих последующее электролитическое рафинирование меди.

Для переплавки катодной меди все в большем масштабе будут использоваться шахтные печи и электропечи. В этом случае для достижения хороших показателей процесса и сортности получаемых слитков необходимы тщательная отмывка катодов и их минимальная газонасыщенность. Дальнейшее распространение получат непрерывная разливка и особенно получение полуфабрикатов с целью упрощения их переработки на металлообрабатывающих предприятиях.

Существенное внимание на пиromеталлургических операциях будет уделено дальнейшему улучшению утилизации тепла отходящих газов и шлаковых расплавов, а также более широкому внедрению тонкой очистки газов от пылей. Расчеты, а также практика работы ряда предприятий показывает, что использование пара при утилизации вторичных энергоресурсов обеспечивает получение электроэнергии в количестве, достаточном для удовлетворения потребности медеплавильного комбината.

Электролитическое рафинирование сохранит свое значение в металлургии сульфидного медного и медно-никелевого сырья как способ получения чистых металлов и попутного концентрирования в шламе сопутствующих благородных и редких элементов. Совершенствование электролиза будет осуществляться за счет повышения плотности тока (благодаря использованию реверсивного, импульсного тока, оптимального состава электролита), механизации заготовки анодов, катодных основ, модернизации

конструкции электролитных ванн и их обслуживания, использовании сорбционно-экстракционной очистки электролита с попутным извлечением ценных элементов.

Большие возможности открывает использование в пирометаллургии плазменных процессов, особенно для вскрытия упорного сырья, галогенизации в паровой фазе, высокоскоростного нагрева. Однако применение плазменной технологии в крупнотоннажной металлургии сдерживается дороговизной способа, недостаточной стойкостью огнеупорных материалов, сложностью конструкции плазменных установок.

Характерным для развития производства меди в ближайшие 10—15 лет будет расширение масштабов применения гидрометаллургии.

Развитие гидрометаллургии базируется на возрастающих масштабах использования сорбционно-экстракционных, автоклавных процессов и применения хлоридных, азотнокислых, цианистых, органических растворителей. Обязательным условием использования дорогих растворителей является разработка замкнутых технологических схем, обеспечивающих их полную регенерацию. Особенно перспективны хлоридные растворители как более дешевые, просто регенерируемые, имеющие достаточную растворимость в воде, а также повышенную способность к комплексообразованию; последнее позволяет эффективно использовать сорбционно-экстракционные способы переработки растворов. Для ряда районов интересен вариант использования в качестве хлорсодержащего растворителя морской воды.

Использование агрессивных растворителей с высокой реакционной способностью возможно при условии дальнейшего совершенствования аппаратуры и более широкого применения для ее изготовления титановых сплавов и стойких полимерных материалов.

Использование сорбционно-экстракционных процессов перспективно для переработки бедных многокомпонентных растворов или селективного извлечения ценных примесей. Такими объектами являются растворы от выщелачивания первичного сырья, электролиты, растворы купоросного и шламового производства. Широкое использование сорбционно-экстракционных процессов невозможно без повышения избирательности, химической и механической устойчивости ионитов и экстрагентов, а также без снижения их стоимости. В случае синтеза эффективных и доступных экстрагентов (ионитов) открываются возможности их использования и для попутного извлечения железа с последующим получением качественного железосодержащего продукта.

В металлургии меди сохранит свою актуальность и получит дальнейшее развитие практика выщелачивания отвалов, забалансовых и труднодоступных месторождений, потерянных руд в подземных выработках. Предполагается использовать кислоту, получаемую при переработке серусодержащих газов, для выщелачива-

ния меди из отвалов. Возрастут масштабы переработки вторичного сырья, сульфидных медных концентратов и штейнов с использованием солевого, электрохимического и автоклавного выщелачивания.

Возрастающее использование гидрометаллургии несколько обострит проблему обезвреживания токсичных стоков, потребует более широкого использования совершенных методов их очистки (пенной флотации, электрофлотации, сорбции и экстракции) и организации оборотного водоснабжения.

Характерным для предприятий ближайших десятилетий будет комплексный цикл переработки сырья, обеспечивающий снижение транспортных расходов, рациональное использование отходов вплоть до организации безотвального производства. Широкое применение в производстве получит дистанционное и программное управление на основе разработки развернутых математических моделей основных технологических операций.

Возрастут масштабы «химизации» действующих предприятий в результате строительства цехов минеральных удобрений, что обеспечит рациональное использование попутно получаемой серной кислоты. Быстрыми темпами будет расти использование кислорода для интенсификации существующих процессов, экономии дефицитного кокса и мазута, особенно возрастут объемы использования природного газа в медной и никелевой промышленности, уменьшится использование вторичных энергоресурсов.

Значительно повысится комплексное использование сырья за счет применения пылеулавливающих устройств и рациональной переработки пылей.

Значительно расширится производство меди в результате организации кучного и подземного выщелачивания забалансового сырья на предприятиях Казахстана, Средней Азии, Алтая, Урала.

Среднегодовые темпы роста производства меди будут превышать аналогичные показатели, ожидаемые в ряде ведущих капиталистических стран. Расширяющиеся и упрочняющиеся экономические связи среди стран — членов СЭВ обеспечат возрастающие потребности в меди не только Советского Союза, но и стран социалистического содружества.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Металлургия меди, никеля, кобальта. Ч. I. М., «Металлургия», 1964. 462 с. с ил. Авт.: В. И. Смирнов, А. А. Цейдлер, И. Ф. Худяков, А. И. Тихонов.

Погорелый А. Д. Теория металлургических процессов. М., «Металлургия», 1971. 504 с. с ил.

Ванюков А. В., Зайцев В. Я. Теория пирометаллургических процессов. М., «Металлургия», 1973. 504 с. с ил.

Ванюков А. В., Зайцев В. Я. Шлаки и штейны цветной металлургии. М., «Металлургия», 1969. 406 с. с ил.

Клушин Д. Н., Резник И. Д., Соболев С. И. Применение кислорода в цветной металлургии. М., «Металлургия», 1973. 240 с. с ил.

Берлин З. Л. Рациональное использование вторичных энергоресурсов цветной металлургии. М., «Металлургия», 1973. 352 с. с ил.

Евдокименко А. И., Костерин В. В. Природный газ в цветной металлургии. М., «Металлургия», 1972. 240 с. с ил.

Баймаков Ю. В., Журинов А. И. Электролиз в гидрометаллургии. М., Металлургиздат, 1963. 613 с. с ил.

Лоскутов Ф. М., Цейдлер А. А. Расчеты по металлургии тяжелых цветных металлов. М., Металлургиздат, 1963. 591 с. с ил.

Расчеты пиропроцессов и печей цветной металлургии. М., Металлургиздат, 1963. 459 с. с ил. Авт.: Д. А. Диомидовский, Л. М. Шалыгин, А. А. Гальбейс, И. А. Южанинов.

Организация и планирование предприятий цветной металлургии. Под ред. А. Х. Бенуни. М., «Металлургия», 1971. 400 с. с ил.

Набойченко С. С., Смирнов В. И. Гидрометаллургия меди. М., «Металлургия», 1974. 272 с. с ил.

Иван Федорович ХУДЯКОВ
Анатолий Иванович ТИХОНОВ
Владимир Иванович ДЕЕВ
Станислав Степанович НАБОЙЧЕНКО

МЕТАЛЛУРГИЯ МЕДИ, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА

1

Металлургия меди

Редактор издательства **И. В. О л ь ш а н с к а я**
 Художественный редактор **Г. А. Ж е г и н**
 Технический редактор **Л. Н. К а л я п и н а**
 Корректоры **Н. И. Ш е ф т е л ь, К. В. Ш и н**
 Переплет художника **М. П. Т е л ь ц о в о й**

Сдано в набор 2/III 1976 г. Подписано в печать 8/XII 1976 г.
 Т-21724. Формат бумаги 60 × 90¹/₁₆.
 Бумага типографская № 3
 Печ. л. 18,50. Уч.-изд. л. 21,19
 Тираж 5000 экз. Заказ 872. Изд. № 2770. Цена 85 коп.

Издательство «Металлургия», 119034, Москва, Г-34,
 2-й Обыденский пер., 14

Ленинградская типография № 6 Союзполиграфпрома
 при Государственном комитете Совета Министров СССР
 по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
 196006, Ленинград, Московский пр., 91.

• МЕТАЛЛУРГІЯ •



— МЕТАЛЛУРГІЯ МЕДИ,

85 коп.

НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА