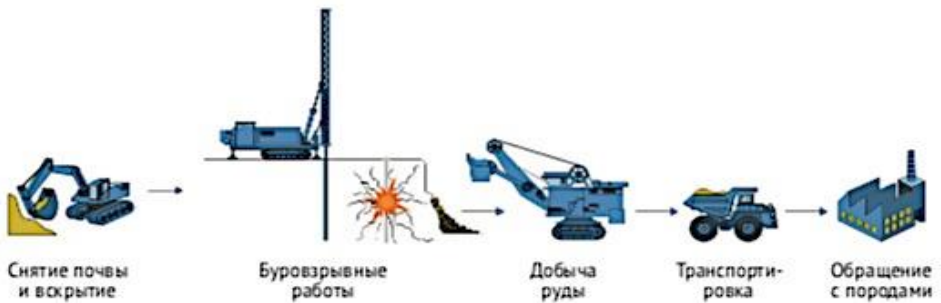
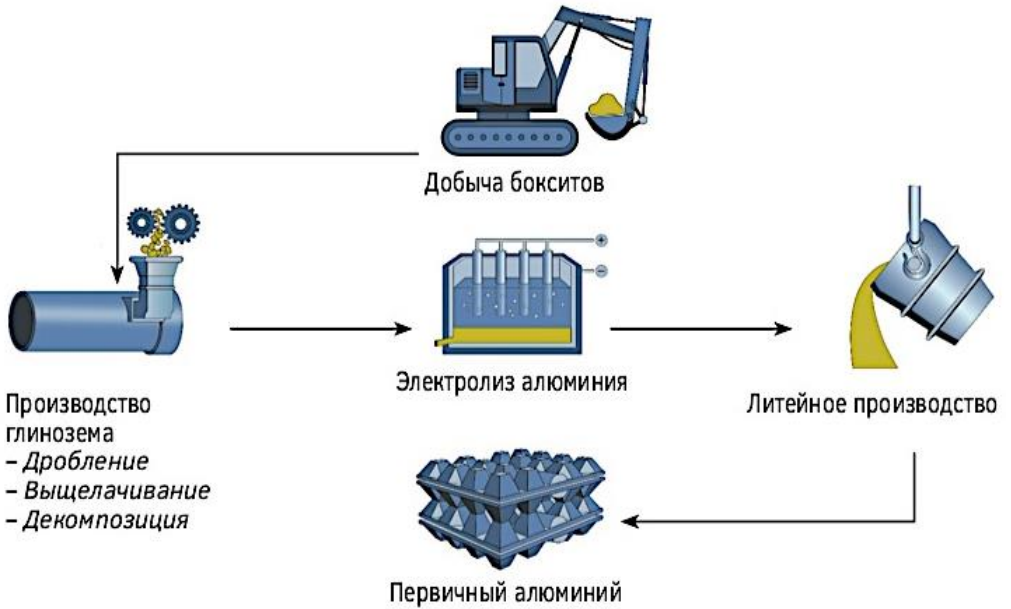


В.А. Белевитин

Технологии производства конструкционных материалов из цветных металлов и сплавов



Челябинск, 2025

**МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Южно-Уральский государственный гуманитарно-
педагогический университет»

**Технологии производства
конструкционных материалов
из цветных металлов и сплавов**

Учебное пособие

**Челябинск
2025**

УДК 669.1 (021)

ББК 34.23

Б 43

Белевитин, В.А. Технологии производства конструкционных материалов из цветных металлов и сплавов: учебное пособие / В.А. Белевитин; Министерство просвещения РФ, Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический институт. – Челябинск: Изд-во Южно-Урал. гос. гуманит.-пед. ун-та, 2025. – 212 с. – ISBN 978-5-907869-71-4. – Текст: непосредственный.

Учебное пособие посвящено описанию и оптимальному использованию технологий производства конструкционных материалов из цветных металлов и сплавов в образовательном процессе профессиональной образовательной организации для цифровой трансформации прагматически значимых трендов в технологиях ремонта автотранспортных средств. В пособии представлены технологические схемы производства конструкционных материалов из алюминия, меди и их литейных и деформируемых сплавов с особенностями маркировки и областей применения. Отдельно рассмотрены перспективы развития технологий производства конструкционных материалов из цветных металлов и сплавов на основе автогенных процессов.

Учебное пособие адресовано студентам, обучающимся по программе бакалавриата направления подготовки 44.03.04 Профессиональное обучение (по отраслям), профиль «Транспорт», преподавателям и администрации организаций профессионального образования.

Рецензенты: М.С. Дмитриев, д-р техн. наук

Е.П. Меркулов, канд. техн. наук

ISBN 978-5-907869-71-4

© В.А. Белевитин, 2025

© Издательство Южно-Уральского
государственного гуманитарно-
педагогического университета, 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
Глава 1. ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ	8
1.1. Цветные металлы и сплавы: виды, свойства, основные сферы применения	8
1.2. Экологические проблемы производства цветных металлов	22
Контрольные вопросы	25
Глава 2. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ	28
2.1. Свойства и основные сферы применения алюминия и его сплавов	28
2.2. Добыча алюминия.....	30
2.2.1. Руда и минералы: основные понятия	30
2.2.2. Минералы алюминия	34
2.3. Технологии производства алюминия	36
2.3.1. Метод получения металлического алюминия ...	36
2.3.2. Получение глинозема	39
2.3.3. Получение криолита	40
2.3.4. Электролиз глинозёма	42
2.3.5. Рафинирование алюминия	43
2.3.6. Изготовление изделий	45
2.3.7. Техническая оснащённость производства алюминия	49
2.3.7.1. Использование основного технологического оборудования производства глинозёма способом Байер-спекания	50
2.3.7.2. Использование основного технологического оборудования в производстве анодной массы	52
2.3.7.3. Использование основного технологического	

оборудования при производстве анодов	56
2.3.8. <i>Производство первичного алюминия</i>	
<i>восстановлением в электролизёре</i>	56
2.3.9. <i>Виды электролизёров</i>	
<i>и технологий электролиза</i>	57
2.3.10. <i>Сравнение технологий</i>	
<i>производства алюминия</i>	66
2.3.11. <i>Роль и темпы развития</i>	
<i>алюминиевой отрасли</i>	72
Контрольные вопросы	74
Глава 3. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА МЕДИ	76
3.1. Основные свойства и сферы применения меди	76
3.2. Медные руды	77
3.3. Способы производства меди	78
3.3.1. <i>Добыча меди</i>	78
3.3.2. <i>Технологическая схема пирометаллургического</i>	
<i>способа производства меди</i>	84
3.3.2.1. Обогащение медной руды	86
3.3.2.2. Основы обжига сульфидных материалов	
<i>в печах кипящего слоя</i>	91
3.3.2.3. Выплавка медного штейна	93
3.3.2.4. Плавка медных штейнов	97
3.4. Конвертирование медного штейна	131
3.4.1. <i>Краткие сведения</i>	
<i>о процессе конвертирования</i>	131
3.4.2. <i>Процесс конвертирования</i>	132
3.5. Огневое рафинирование меди	140

3.5.1. <i>Краткие сведения о процессе рафинирования черновой меди</i>	140
3.5.2. <i>Процесс рафинирования черновой меди</i>	142
3.6. Электролитическое рафинирование меди	
3.6.1. <i>Краткие сведения о процессе</i>	150
3.6.2. <i>Процесс электролитического рафинирования меди</i>	152
3.6.3. <i>Регенерация электролита и переработка шлама</i>	155
3.7. Электроэкстракция меди	158
3.7.1. <i>Краткие сведения о процессе электроэкстракции меди</i>	158
3.7.2. <i>Процесс электроэкстракции меди</i>	161
3.8. Гидрометаллургические способы извлечения меди из руд и концентратов	165
3.8.1. <i>Основные стадии гидрометаллургических способов переработки руды</i>	166
3.8.2. <i>Гидрометаллургические схемы кондиционирования медных концентратов</i>	169
3.8.2.1. <i>Гидрометаллургические методы автоклавного и атмосферного выщелачивания</i>	170
3.8.2.2. <i>Методы выделения меди из растворов</i>	190
3.9. Кучное и подземное выщелачивание меди	196
Контрольные вопросы	198
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	201
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	203

ВВЕДЕНИЕ

Для успешного решения многих производственных вопросов ремонта автотранспортных средств необходимо знать о современных прогрессивных способах получения железо-углеродистых и цветных металлов и сплавов. Основной производственно-ремонтной деятельностью являются технологии как совокупности знаний о методах и средствах производства изделий. Основным исходным сырьем машиностроительного производства являются металлы и сплавы на их основе.

Обеспечение практически всех потребностей промышленного производства и технологического суверенитета Российской Федерации происходит за счет горнометаллургической отрасли – одного из наиболее конкурентоспособных и динамично развивающихся секторов промышленности Российской Федерации. Значительным залогом успеха в производственно-ремонтной деятельности ремонта автотранспортных средств являются технологические схемы производства конструкционных материалов из алюминия Al, меди Cu и их литейные и деформируемые сплавы.

Наиболее подходящий материал для снижения веса автомобиля и экономии топлива, а, следовательно, и улучшения экологичности окружающей среды посредством снижения до 17 % углеродного следа производственно-ремонтной деятельности автомобилестроения без ущерба для безопасности и надежности автомобилей – низкоугле-

родный алюминий. В ближайшее время доля алюминия в общем весе автомобиля составит в среднем 16 %. При этом многие автомобили будут иметь гибридные двигатели или электромоторы с нулевым уровнем выбросов CO₂. Применение получили низколегированные алюминиевые сплавы системы Al-Mg-Si АД31, АД31Е в электротехнической промышленности. Каждый килограмм алюминия, использованный при изготовлении автомобиля, позволяет снизить общую массу машины на килограмм. Поэтому на алюминий переводилось производство все большего количества его деталей: радиаторы системы охлаждения двигателя, колесные диски, бампера, детали подвески, блоки цилиндров двигателя, корпуса трансмиссий и, наконец, детали кузова – капоты, двери и даже вся рама. В итоге – новый подход к проектированию деталей основания кузова легкового автомобиля, деталей двигателя и технологий формообразования этих деталей.

Медные провода отвечают за перенос тока от аккумулятора к основным составляющим компонентам автомобиля, таким как фары, центральный замок, бортовые компьютеры, автомобильные развлекательные системы и спутниковая навигация. Функции безопасности, такие как подушки безопасности и тормозные системы ABS, также нуждаются в электричестве для запуска.

Таким образом, перспективы развития технологий производства конструкционных материалов из алюминия, меди и их сплавов существенно значимы для технологического суверенитета Российской Федерации.

Глава 1. ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ

1.1. Цветные металлы и сплавы: виды, свойства, основные сферы применения

К цветным металлам относятся все металлы и сплавы, в составе которых нет железа [1].

Виды цветных металлов и сплавов [2]: алюминий и его сплавы; медь и ее сплавы; никель и его сплавы; кобальт и его сплавы; титан и его сплавы и др.

Ценные свойства цветных металлов обусловили их широкое применение в различных отраслях техники, включая автомобильный транспорт.

Медь применяется для изготовления проводов, шин и других токопроводящих изделий. Большое количество меди идет на производство бронзы, латуни и других медных, а также алюминиевых и железных сплавов. *Латунь* – сплав меди с цинком и другими компонентами. Латунь, содержащая кроме цинка другие легирующие элементы, называются сложными или специальными, и именуются по вводимым, кроме цинка, легирующим компонентам: алюминиевоникелькремнистомарганцовая (ЛАНКМц75-2-2,5-0,5-0,5) железомарганцовая (ЛЖМц59-1-1), и др. По сравнению с медью латуни обладают большей прочностью, коррозионной стойкостью и упругостью. Детали получают литьем, давлением и резанием. Латунь, обрабатываемые давлением, нормируются ГОСТ 15527-2004. Из них изготавливают полуфабрикаты (листы, ленты, полосы, трубы конденсаторов и теплообменников, проволоку, прутки, фольгу, поковки, штамповки), подшипники скольжения и разную фурнитуру.

Марки и их маркировка, основные свойства и области применения этих латуней приведены в таблице 1.1 [3].

Таблица 1.1 – Латуни, их основные свойства и применение

Марка латуни	Свойства и применение
Л96, Л90	– Токамаки – очень хорошо поддаются деформации в холодном состоянии, пригодны для ковки, чеканки, эмалированию, не склонны к коррозионному растрескиванию
Л85, Л80	Полутомпак, очень хорошо деформируются в холодном состоянии, пригодны для ковки, чеканки, эмалирования, не склонны к коррозионному растрескиванию
Л70	Очень хорошо деформируется в холодном состоянии, пригодна для пайки и нанесения на сталь (плакирования)
Л68	Очень хорошо деформируется в холодном состоянии холодной высадкой
Л63	Деформируется в холодном состоянии глубокой вытяжкой, волочением, прокаткой, чеканкой, изгибом, пригодна для пайки и сварки, хорошо полируется
Л60	Хорошо деформируется в горячем и холодном состоянии, пригодна для ковки и глубокой вытяжки
ЛА77-2	Алюминиевая, обладает средней прочностью и хорошей коррозионной стойкостью
ЛАЖ60-1-1	Алюминиевожелезная, горячедеформируемая, обладает высокой прочностью, износостойкостью, стойкостью к агрессивным средам, нечувствительна к масляной коррозии
ЛАН59-3-2	Алюминиевоникелевая, предназначена для изготовления труб и прутков
ЛЖМц59-1-1	Железомарганцовая, используется для производства полос, труб, прутков и проволоки
ЛН65-5	Никелевая, применяется для изготовления листов, лент, труб и проволоки
ЛМц58-2	Марганцовая, высокой прочности, пригодна для пайки, коррозионностойкая

Окончание таблицы 1.1.

ЛМцА57-3-1	Марганцовоалюминиевая, обладает средней прочностью и высокой вязкостью, коррозионнотойкая
ЛО90-1	Томпак оловянный, применяется для производства лент, полос и проволоки
ЛО70-1	Оловянная, обладает очень хорошей коррозионной и эрозионной стойкостью
ЛО62-1	Имеет среднюю прочность и хорошую коррозионную стойкость
ЛО60-1	Предназначена для изготовления проволоки
ЛС63-3, ЛС74- 3, ЛС64-2, ЛС60-1, ЛС59- 1, ЛС59-1В	Свинцовые, используются для производства лент, полос, прутков, проволоки и листов
ЛЖС58-1-1	Железосвинцовая, предназначена для изготовления прутков
ЛК80-3	Кремнистая, пригодна для производства поковок и штамповок
ЛМш68-0,05	Мышьяковая, ЛАМш77-2-0,05 – алюминиевомышьяковая, ЛОМш70-1-0,05 – оловянномышьяковая, предназначены для изготовления труб
ЛАНКМц75-2- 2,5- 0,5-0,5	Алюминиевоникелькремнистомарганцовая, используется для производства полос и труб
ЛС63-2, ЛС60- 2, ЛС59-3	Свинцовые, применяются для изготовления лент, полос, прутков, труб, проволоки, поковок и листов

Литейные латуни поставляются в виде чушек (ГОСТ 1020-97) и служат сырьем для получения латуней определенных марок для фасонных отливок (ГОСТ 17711-93) – это различная арматура, подшипники и втулки неотчетственного назначения, гайки нажимных винтов, детали без притираемых поверхностей, сепараторы подшипников, шестерни, детали, подвергающиеся лужению или заливке баббитом; детали автомобилестроения и др. (таблица 1.2).

Бронза – сплав на основе меди, в качестве добавок используются олово, алюминий, бериллий, кремний, свинец, хром и другие элементы, кроме цинка. По сравнению с

латунью бронзы обладают более высокой прочностью, коррозионной стойкостью и антифрикционными свойствами. Они весьма стойки на воздухе, морской воде, в растворах большинства органических кислот, углекислых растворах. Большинство (за исключением алюминиевых) хорошо поддаются сварке и пайке твердыми и мягкими припоями. Как и латуни, бронзы подразделяются на литейные и деформируемые. В обозначении марок бронз принята та же система, что и у латуней, только в начале проставляются буквы Бр, означающие – «бронза».

Таблица 1.2 – Марки литейных латуней [3]

Марка	Наименование
ЛЦ40С, ЛЦОСд	Свинцовая
ЛЦ40Мц1,5	Марганцовая
ЛЦ40МцЗЖ	Марганцовожелезная
ЛЦ40МцЗА	Марганцовоалюминиевая
ЛЦ38Мц2С2	Марганцово-свинцовистая
ЛЦ30А3	Алюминиевая
ЛЦ25С2	Оловяно-свинцовистая
ЛЦ23А6ЖЗМц2	Алюминиевожелезомарганцовая
ЛЦ16К4	Кремнистая

Основные марки безоловянных бронз и оловянных литейных бронз и области их применения приведены в таблице 1.3 [3].

Таблица 1.3 – Основные марки бронз и области их применения

Марка	Область применения
<i>Бронзы лишенные безоловянные</i>	
БрА9Мц2Л. БрА10Мц2Л	Антифрикционные детали и арматура, работающая в пресной воде, в жидком топливе и паре при температурах до 250°С;
БрА9ЖЗЛ, БрА10ЖЗМц2	Антифрикционные детали и арматура
БрА10Ж4Н4Л	Детали для машин, используемых в химической и пищевой промышленности, а также детали, работающие при повышенных температурах;
БрА11Ж6Н6	Арматура и антифрикционные детали
БрА9Ж4Н4Мц1	Арматура, работающая в морской воде;
БрС30, БрСуЗНЗЦЗС20Ф, А7Мц15ЖЗН2Ц2	Антифрикционные детали
БрО3Ц12С5	Арматура общего назначения
БрО3Ц7С5Н1	Детали, работающие в масле, паре и в пресной воде
БрО4Ц7С5	Арматура и антифрикционные детали
БрО4Ц4С17	Антифрикционные детали
БрО5Ц5С5	Арматура, антифрикционные детали, вкладыши подшипников
БрО5С25	Биметаллические подшипники скольжения
БрО6Ц6С3	Арматура, антифрикционные детали, вкладыши подшипников
БрО8Ц4	Арматура, фасонные части трубопроводов, насосы, работающие в морской воде
БрО10Ф1	Узлы трения, высоконагруженные детали шнековых приводов, нажимные и шпindelные гайки, венцы червячных шестерен

Продолжение таблицы 1.3

<i>Бронзы оловянные, обрабатываемые давлением (ГОСТ 5017–2006)</i>	
БрОФ8-0,3	Проволока для сеток, используемых в целлюлозно-бумажной промышленности
БрОФ7-0,2	Прутки для различных отраслей промышленности
БрОФ6,5-0,4	Проволока для сеток, применяемых в целлюлозно-бумажной промышленности, пружины, ленты, полосы и детали для машиностроения
БрОФ6,5-0,15	Ленты, полосы, прутки, подшипники скольжения, трубы для биметаллических сталелатунных втулок
БрОФ4-0,25	Трубки для аппаратов и приборов
БрОФ2-0,25	Винты, ленты для гибких шлангов, токопроводящие детали; кроме того, эта бронза используется в качестве присадочного материала для сварки
БрОЦ4-3	Ленты, полосы, прутки и проволока для пружин
БрОЦС4-2,5, БрОЦС4-4-4	Ленты и полосы для прокладок во втулках и подшипниках скольжения
БрОФ8-0,3, БрОФ7-0,2 Бр6,5-0,4 БрОФ6,5-0,15	Бронзы обладают высокой коррозионной стойкостью, кроме того, имеют хорошую износостойкость, их пружинящие свойства делают их пригодными для пайки и сварки
БрОФ4-0,25 БрОФ2- 0,25	Хорошо обрабатываются резанием, поддаются пайке и сварке
БрОЦ4-3 БрОЦС4-4-2,5	Бронзы обладают антифрикционными свойствами, обрабатываются резанием, пригодны для пайки

<i>Бронзы алюминиевые</i>	
БрА5	Деформируется в холодном и горячем состояниях, коррозионнотойкая, жаропрочная, стойкая к истиранию предназначена для изготовления монет, деталей машин, работающих в морской воде и в химических средах
БрА7	Деформируется в холодном состоянии, жаропрочная, стойкая к истиранию, коррозионнотойкая к серной и уксусной кислотам; применяется для изготовления деталей химического машиностроения и скользящих контактов
БрАЖМц10-3-1,5, БрАЖН10-4-4, БрЛЖНМц9-4-4-1	Деформируются в горячем состоянии, обладают высокой прочностью при повышенных температурах, хорошей эрозийной, кавитационной и коррозионной стойкостью; из этих бронз производят трубные доски конденсаторов и детали химической аппаратуры
БрАМц9-2	Характеризуется высоким сопротивлением при знакопеременной нагрузке; рекомендуется для изготовления износостойких деталей, винтов, валов, деталей гидравлических установок и трубных досок конденсаторов
БрАМц10-2	Имеет высокое сопротивление при знакопеременной нагрузке; пригодна для выполнения заготовок и фасонного литья в судостроении
БрАЖ9-4	Обладает высокими механическими и антифрикционными свойствами, коррозионнотойкая; рекомендуется для производства шестерен, втулок и седел клапанов для авиапромышленности, отливки массивных деталей для машиностроения

<i>Бронзы бериллиевые</i>	
БрБ2, БрБНТ1,7, БрБНТ1,9, БрБНТ1,9Мг	Обладают высокой прочностью и износостойкостью, хорошими пружинящими и антифрикционными свойствами, средней электропроводностью и теплопроводностью, деформируются в закаленном состоянии. Из этих бронз изготавливают пружины и пружинящие детали ответственного назначения, износостойкие детали всех видов, неискрящий инструмент
<i>Бронзы кремниевые</i>	
БрКМц3-1	Коррозионностойкая, жаропрочная, имеет высокое сопротивление сжатию, пригодна для сварки; применяется для изготовления деталей для химических аппаратов, пружин и пружинящих деталей, сварных конструкций и деталей для судостроения
БрКШ-3	Обладает высокими механическими, технологическими и антифрикционными свойствами, коррозионно-стойкая; предназначена для производства ответственных деталей в моторостроении, а также направляющих втулок
<i>Бронза марганцовая</i>	
БрМцб	Имеет высокие механические свойства, хорошо деформируется в горячем и холодном состояниях, коррозионностойкая, жаропрочная. Из этой бронзы изготавливают детали, работающие при повышенных температурах
<i>Бронзы кадмиевая и магниевая</i>	
БрКд1 и БрМг0,3	Отличаются высокой электропроводностью и жаропрочностью. Их используют при производстве коллекторов электродвигателей и деталей машин контактной сварки

Свойства и назначение медно-никелевых сплавов приведены в таблицах 1.4 и 1.5 [3].

Таблица 1.4 – Свойства и назначение конструкционных медно-никелевых сплавов (ГОСТ 492—2006) [3]

Сплав	Марка	Мпа		δ^{*1} , %	Назначение
		E^{*1}	σ_B^{*1}		
Мельхиор	МНЖМц 30-1-1	14200	292-588	3-5	Для конденсаторных труб и труб термостатов
То же	МН 19	13750	490-586	2,5-5	Детали машин, медицинский инструмент, сетки, детали точной механики, химической аппаратуры
Нейзильбер	МНЦ 15-20	13750	588-707	2-3	Детали приборов, электромашин, радиоаппаратуры, медицинский инструмент, арматура, посуда
Куниаль А	МНА 13-3	—	884-935	2-4	Детали машин повышенной прочности
Куниаль Б	МНА 6-1,5	—	638-735	4-6	Пружины и другие изделия электротехнической промышленности
*1 Образцы в твердом состоянии.					

Алюминий по распространенности в природе занимает третье место после кислорода и кремния и первое место среди металлов. По использованию в технике он занимает второе место после железа.

Алюминий и его сплавы необходимы для самолето- и машиностроения, строительства зданий, линий электропередач, подвижного состава железных дорог. Исходным материалом для получения алюминиевых сплавов является первичный алюминий (иногда с добавками вторичного – металлолома). Первичный алюминий нормируется ГОСТ 11069-2001. Этот стандарт распространяется на алюминий,

изготавливаемый в форме чушек, слитков, катанки и ленты. В зависимости от химического состава первичный алюминий подразделяется на алюминий особой, высокой и технической чистоты.

Таблица 1.5 – Свойства и назначение электротехнических медно-никелевых сплавов (ГОСТ 492–73) [3]

Сплав	Марка	ρ , Ом/мм ²	$\alpha \cdot 10^6$, 1/°C	TKC *1	Назначение
ТБ	МН16	0,223	15,3	0,0027	Компенсационные провода термопар платина – золото
Копель	МНМц 43-05	0.49	14,0	0,00014	Термопары, компенсационные провода, точные резисторы
Константан	МНМц 40-45	0.48	14,4	0,00002	Реостаты, термопары, нагревательные приборы с температурой до 500 °С, тензорезисторы
Манганин	МНМц 3-12	0.435	16,0	0,00003	Электротехнические измерительные приборы, резисторы
То же	МНМцАЖ 3-12-0,3-0,3	–	–	–	Катушки точных резисторов, компенсационные провода

TKC *1 температурный коэффициент сопротивления.

Алюминиевые сплавы подразделяются на литейные и деформируемые.

ГОСТ 2685-75 предусматривает пять групп *алюминевых литейных сплавов*, применяемых преимущественно для изготовления фасонных отливок различной конфигурации:

- на основе алюминий–кремний – АЛ2, АЛ4, АЛ4-1, АЛ9, АЛ9-1, АЛ34, АК9, АК7;

- на основе алюминий–кремний – медь – АЛЗ, АЛ5, АЛ5-1, АЛ6, АЛ32, АК5М2, АК5М7, АК7М2, АК4М4;
- на основе алюминий–медь – АЛ7, АЛ19, АЛ33;
- на основе алюминий–магний – АЛ8, АЛ 13, АЛ22, АЛ23, АЛ23-1, АЛ27, АЛ27-1, АЛ28;
- на основе алюминий – прочие компоненты – АЛ1, АЛ11, АЛ21, АЛ24, АЛ25, АЛ30, АК21М2,5Н2,5, АК4М2Ц6.

Сплав алюминия с кремнием – силумин (в чушках), используемый для производства литейных и обрабатываемых давлением алюминиевых сплавов, кроме алюминия (основа) и кремния (10–13 %) в этот сплав входят: железо – 0,2–0,7 %, марганец – 0,05–0,5 %, кальций – 0,07–0,2 %, титан – 0,05–0,2 %, медь – 0,03 % и цинк – 0,08 %.

Силумин изготавливается четырех марок – СИЛ-00, СИЛ-0, СИЛ-1 и СИЛ-2. Увеличение номера в обозначении марки сплава указывает на увеличение содержания различных примесей в нем.

Алюминиевые деформируемые сплавы в чушках, предназначенные для обработки давлением и для подшихтовки при получении других алюминиевых сплавов, нормируются ГОСТ 1131-76.

Деформируемые сплавы (для обработки давлением) состоят из алюминия (основа), легирующих элементов (медь – 5 %, магний – 0,1–2,8 %, марганец – 0,1–0,7 %, кремний – 0,8–2,2 %, цинк – 2,0–6,5 %) и небольшого количества примесей. Марки этих сплавов следующие: ВД1, АВД1, АВД1-1, АКМ, В95-1, В95-2, АКМЦ и др.

Физические, механические и некоторые технологические свойства алюминиевых литейных и деформируемых сплавов приведены соответственно в таблицах 1.6 и 1.7 [3].

Таблица 1.6 – Физические, механические и некоторые технологические свойства алюминиевых деформируемых сплавов (ГОСТ 4784-74)

Марка	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	δ , %	НВ	γ , г/см ³	λ , Вт/(м·°С)	$\alpha \cdot 10^6$, 1/°С	Рекомендуемые способы литья		Свариваемость, способы сварки
							температура, °С	обозначение	
АЛ1	206	1.0	93.2	2.78	168	22.3	690-770	З	Х, Г, А-Д
АЛ2	147	2.0	49.0	2.64	176	21.1	690-760	З,К,Д	Х, Г, А-Д, А-В
АЛ3	167	0,5	63.8	2.70	151	22.1	720-750	З,К,Д	У, Г, А-Д
АЛ4	196	1.5	68,6	2.65	159	21.7	700-760	К,Д,З	У, Г, А-Д
АЛ5	157	0.5	63.8	2.68	151	23.1	700-750	З,К,Д	У, А-Д
АЛ6	147	1.0	44.1	2.70	146	22.9	720-750	З,К,Д	
АЛ7	206	6.0	58.8	2.80	138	23.0	700-750	З	У, Г, А-Д
АЛ8	285	9.0	58.8	2.60	84	24.5	680-720	З,К,Д	У, Г
АЛ9	206	2.0	58.8	2.66	151	23.0	690-740	Любые	Х, Г, А-Д
АЛ 11	245	1.5	88.4	2.94		24.0	680-750	З, К	Х,
АЛ 13	157	1.0	54.0	2.63	105	22.0	680-730	З,К,Д	У,
АЛ 34	295	3,0	88.4	–		–		З, К	–
АЛ23	216	6,0	58.8	–		–		З,Д,К	А-Д
АЛ 27	343	15,0	13.5	–		–		З,Д,К	А-Д
АЛ 19	333	40	88.4	–		–		З	П, А-Д

Свариваемость: Х – хорошая; У – удовлетворительная; П – плохая.

Способы литья: З – в песчаную форму; К – в кокиль; Д – под давлением.

Способы сварки: Г – газовая; А-Д – аргонодуговая; А-В – атомно-водородная

Алюминиевые антифрикционные сплавы нормируются ГОСТ 14113-78. В зависимости от химического состава стандартом предусмотрены следующие марки этих сплавов с указанием назначения каждого сплава:

– АОЗ-7, АО9-2 – отливки монометаллических вкладышей и втулок;

- А06-1, А09-1, А020-1 – биметаллические ленты и вкладыши; толщина антифрикционного слоя – 1 мм;
- АН2.5 – отливки вкладышей, монометаллические и биметаллические ленты; толщина антифрикционного слоя – менее 0,5 мм;
- АСМ, АМСТ – биметаллические ленты и вкладыши; толщина антифрикционного слоя – менее 0,5 мм.

Таблица 1.7 – Физические, механические и некоторые технологические свойства алюминиевых деформируемых сплавов (ГОСТ 4784-74)

Марка	Механические свойства				Физические свойства			Технологические свойства	
	σ_b , МПа	δ , %	ψ , %	НВ	γ , г/см ³	λ , Вт(м·°С)	$\alpha \cdot 10^6$, 1/°С	обрабатываемость резанием	свариваемость
АМц	128	23	70	29.5	2.73	188	24,0	Н	В
АМг2	186	23		44.1	2.67	143	23,8	Н	В
АМг3	186	15		49,0	2.67	147	23,8	У	В
АМг5	265	22		63,3	2.65	117	24,3	Н	У
АМг6	295	18		78.6	2.63	293	24,0	Н	У
АД31	235	10	50	78.6	2.71	188	23,4	У	У
АД33	315	10	25	–	2.71	143	23,2	У	У
Д1	372	15	30	98,0	2.8	117	22,0	У	У

Примерное назначение алюминиевых антифрикционных сплавов (ГОСТ 14113–78) и технические условия работы подшипников (нагрузка на подшипник, скорость вращения вала и температура смазочного масла в градусах по Цельсию) из алюминиевых антифрикционных сплавов А03-

7, КО(-2, АО(-1, А60-1, АО20-1, АН-5, АСМ и АМСТ отражены в таблице 1.8 [3].

Таблица 1.8 – Примерное назначение алюминиевых антифрикционных сплавов (ГОСТ 14113—78) и условия работы подшипников

Марка	Назначение	Условия работы подшипников		
		нагрузка на подшипник, МПа	скорость вращения вала, м/с	Температура масла, °С
АО3-7, КО9-2, АО9- 1, А60- 1, АО20-1	Для отливки монометаллических вкладышей и втулок Для получения биметаллической ленты со сталью и дуралюмином методом прокатки с последующей штамповкой вкладышей с толщиной антифрикционного слоя менее 0,5 мм	2000	15	100
		2500	15	100
		3000	20	120
		3200	20	120
АН- 5	Для отливки вкладышей и получения прокатной моно и биметаллической ленты для штамповки вкладышей с толщиной антифрикционного слоя менее 0,5 мм	2000	15	100
АСМ, АМСТ	Для получения биметаллической ленты со сталью методом прокатки с последующей штамповкой вкладышей с толщиной антифрикционного слоя менее 0,5 мм	2000	10	100
		4000	15	120

В промышленности широко применяются *цинковые сплавы*: латуни, цинковые бронзы, сплавы для покрытия стальных изделий – используются в автомобиле- и приборостроении и других отраслях промышленности. Стандартом установлены марки цинковых сплавов, их химический состав, определены изготавливаемые из них изделия:

- ЦАМ4-10 – особо ответственные детали;
- ЦАМ4-1 – ответственные детали;
- ЦАМ4-1в – неответственные детали;

- ЦА4о – ответственные детали с устойчивыми размерами;
- ЦА4 – неответственные детали с устойчивыми размерами.

1.2. Экологические проблемы производства цветных металлов

Металлургия – одна из важнейших базовых отраслей российской промышленности. Особое место в ней занимает цветная металлургия легких металлов и сплавов (алюминий, магний, титан), без которых сегодня немыслим научно-технический прогресс в освоении космоса, авиа-, автомобиле- и судостроении, в разных отраслях машиностроения, химии, строительства, быту. *Цветная металлургия* включает добычу, обогащение и металлургический передел руд цветных, благородных и редких металлов, в том числе производство сплавов, прокат цветных металлов и переработку вторичного сырья, а также добычу алмазов. Участвуя в создании конструкционных материалов все более высокого качества, она выполняет существенные функции в условиях современного научно-технического прогресса [4].

Цветной металлургии как отрасли промышленности присущи высокая отходность производства и особенно высокая токсичность выбросов (в атмосферу и сбросов в воду, которые представляют большую экологическую опасность для человека и для ландшафта России в целом.

подавляющее количество (93 %) образующихся токсичных отходов относится к IV классу опасности [4–5 и др.].

Предприятия цветной металлургии являются источниками выбросов различных загрязняющих веществ в окружающую среду. В атмосферу выбрасывается газ, содержащий пыль и вредные соединения. Неблагоприятная экологическая ситуация усугубляется применением устаревших технологий и неэффективного очистного оборудования на многих заводах отрасли. Существующая технология производства металлов в цветной металлургии связана с образованием значительных объемов отходящих газов, содержащих, главным образом, оказывающий общетоксичное, раздражающее, эмбриотоксическое действие диоксид серы SO_2 (> 80 % суммарных выбросов). На выбросы оксида углерода и твердых веществ приходится 8–10 %. С целью снижения воздействия выбросов диоксида серы на атмосферный воздух на предприятиях РАО «Норильский никель» созданы мощности по выпуску серы и серной кислоты. На долю предприятий цветной металлургии из всей промышленности России приходится пятая часть выбросов в атмосферу и более половины выбросов диоксида серы. Вклад цветной металлургии в сброс нормативно очищенных сточных вод промышленностью страны около 13 %. К отходам цветной металлургии относится до 30 % токсичных отходов, образующихся на отечественных промышленных предприятиях [4].

Экологические проблемы отечественной металлургии обостряются из-за высокого износа оборудования, устаревших технологий, недостаточной оснащенности технологических агрегатов системами очистки и обезвреживания,

неэффективной работой действующих пыле- и газоочистных установок, значительным количеством на металлургических предприятиях децентрализованных систем отвода и очистки газов и соответственно большим количеством мелких источников загрязнения атмосферы с трубами относительно малой высоты [6].

Среди наиболее эффективных мероприятий по модернизации производства цветных металлов, направленных на решение проблем энерго- и ресурсосбережения, напрямую связанных с экологизацией металлургических технологий, особая значимость принадлежит [7]:

- широкомасштабному внедрению экологически чистых гидрометаллургических процессов, обеспечивающих, помимо снижения выбросов вредных веществ, вовлечение в производство низкокачественных промышленных продуктов и повышение комплексности использования сырья;

- улучшению структуры производства цветных металлов за счёт увеличения выпуска продукции подотраслями четвертого передела (обработка цветных металлов, специальная металлургия, электродная, твердосплавная, полупроводниковая);

- расширению внедрения автогенных процессов производства тяжелых цветных металлов с использованием нового плавильного оборудования (прежде всего, барботажного типа) при переработке сульфидного сырья;

- разработке и внедрению автоматизированных электролизеров на силу тока 400 и 500 кА для производства

алюминия с использованием энергосберегающей и экологически безопасной технологии;

– разработке технологий переработки содержащего цветные и редкие металлы техногенного и вторичного сырья, связанных с доизвлечением цветных и благородных металлов из лежалых хвостов, извлечением тантала, вольфрама, рения и других редких металлов из ранее не перерабатываемых отходов, в т.ч. разработке технологии снятия цинка с оцинкованных отходов с получением высококачественного лома и чистого порошкового цинка;

– внедрению технологий припечной грануляции шлаков с применением эйрлифтов, пароиспарительных высокотемпературных элементов металлургических агрегатов, очистки аспирационного воздуха, переработки шлакоотвалов.

Контрольные вопросы

1. В каком из перечней указаны только цветные металлы и сплавы:

- а) железо, сталь, чугун; в) сталь, медь, бронза;
- б) алюминий, латунь, бронза; г) чугун, алюминий, латунь.

2. Как классифицируют латуни по химическому составу?

- а) на простые и сложные (специальные); б) на литейные и обрабатываемые давлением; в) на двойные и тройные;
- г) окисные и щелочные.

3. Сплав меди с любым элементом кроме цинка называется...

- а) латунью; б) мельхиором; в) силумином; г) бронзой.

4. Латунь – это:

а) сплав меди с оловом и др. элементами; б) сплав меди с цинком; г) сплав железа с медью; в) сплав меди с никелем.

5. Число 79 в марке латуни Л79 обозначает:

а) содержание цинка, %; б) предел прочности на растяжение, МПа; в) содержание олова, %; г) содержание меди, %.

6. Бронза – это:

а) сплав марганца с железом; б) сплав меди с цинком; в) сплав алюминия с никелем; г) сплав меди с оловом и другими элементами.

7. Установите соответствие:

№ п/п	Марка материала	Вариант ответа	Расшифровка марки
1	ЛН 90-1	А	Латунь свинцовая
2	Бр ОЦС 5-5-5	Б	Латунь двойная
3	ЛС 63-3	В	Медь
4	Л 90	Г	Бронза марганцевая
5	Бр А 7	Д	Латунь никелиевая
6	БР МцЖ 10-3	Е	Латунь алюминиевая
7	М00	Ж	Бронза оловянная
8	ЛА77-2	З	Бронза алюминиевая

8. Назовите состав промышленных газов в атмосферном воздухе металлургического предприятия?

9. Каково воздействие SO_2 на организм человека?

а) раздражение глаз; б) удушье; в) сердечные заболевания; г) раздражение слизистой носа; д) рефлексорный бронхостеноз.

10. Что такое ПДК и ПДВ?

а) предельно допустимое количество; б) предельно допустимая концентрация; в) предельно допустимый выброс; г) предельно допустимая категория; д) предельно допустимый выбор.

11. Каковы основные направления технического прогресса?

а) разработка новых технологических процессов и систем, работающих по замкнутому циклу; б) внедрение новых технологических процессов систем, работающих по замкнутому циклу; в) внедрение ресурсосберегающих технологий; г) разработка ресурсосберегающих технологий; д) внедрение экосистем.

12. Назовите наиболее эффективные мероприятия по модернизации производства цветных металлов, направленных на решение проблем энерго- и ресурсосбережения, напрямую связанных с экологизацией металлургических технологий.

Глава 2. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ

2.1. Свойства и основные сферы применения алюминия и его сплавов

Алюминий – химический элемент III группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева, легкий и пластичный металл матово-серебристого цвета. Вследствие высокой химической активности алюминий в природе встречается только в связанном виде. Плотность алюминия (при нормальных условиях) – $2,69 \text{ г/см}^3$, электропроводность – $37 \cdot 10^6 \text{ См/м}$. Уникальные свойства алюминия:

- на воздухе моментально образует оксидную защитную пленку, которая способствует высокой коррозионной стойкости металла;
- низкая плотность при высокой прочности;
- неизменность свойств при низких температурах.

Алюминий обладает амфотерными свойствами, т.е. реагируя с кислотами, образует соответствующие соли, а при взаимодействии со щелочами – алюминаты. Эта особенность существенно расширяет возможности извлечения алюминия из руд различного состава. Алюминий растворяется в серной и соляной кислотах, а также в щелочах, но концентрированная азотная и органические кислоты на алюминий не действуют.

Механические свойства алюминия в значительной степени зависят от количества примесей в алюминии, его предварительной механической обработки и температуры. С увеличением содержания примесей в составе алюминия его прочностные свойства растут, а пластичные снижаются,

которые проявляются и при изменении чистоты алюминия от 99,5 до 99,0 %.

Благодаря таким свойствам, как малая плотность, высокая теплопроводность, низкое электрическое сопротивление, высокая пластичность, коррозионная стойкость, алюминий получил исключительно широкое распространение в различных отраслях современной техники и играет важнейшую роль среди всех цветных металлов. Чистый технический алюминий используется в электротехнике в качестве проводникового материала и для производства фольги. Основная часть алюминия применяется в виде литейных и деформируемых сплавов, и сравнительно небольшое количество алюминия – в виде порошков.

К основным областям применения алюминия и его сплавов относятся аэрокосмическая промышленность, строительство, высокоскоростной железнодорожный и водный транспорт, автомобилестроение, электротехника, машины и турбинная техника, упаковка пищевых продуктов и напитков, криотехника, пиротехника и ракетное топливо, пищевая промышленность.

К основным областям применения алюминия в автомобилестроении относится производство автокомпонентов двигателей, кузовных деталей, рам, колесных дисков и пр. Благодаря тому, что алюминий и его сплавы в два раза легче стали, каждый их килограмм, использованный при изготовлении автомобиля, позволяет снизить общую массу автотранспорта на 1 кг.

2.2. Добыча алюминия

2.2.1. Руда и минералы: основные понятия

Первичным сырьем для получения всех металлов являются руды. Руда любого металла состоит из двух основных частей: *рудного минерала* – природного химического соединения целевого металла (или металлов) с другими элементами; *пустой (вмещающей) породы* – минералов, которые не содержат этот металл (металлы) (рисунок. 2.1) [22].

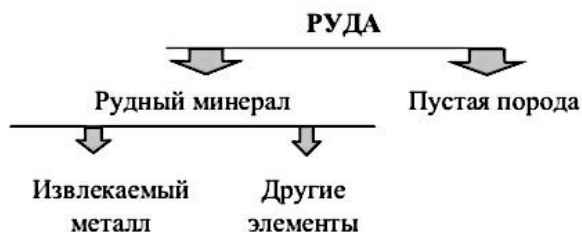


Рисунок. 2.1 – Принципиальный состав руд [22]

Одни и те же минералы в одних рудах могут быть рудными минералами, а в других – пустой породой. Например, в состав многих медных руд входят минералы алюминия, но алюминий как сопутствующий металл из этих руд не извлекают, и минералы алюминия в данном случае – пустая порода. А в бокситах – алюминиевых рудах – эти же минералы являются рудными.

Критерием разграничения в данном случае является экономическая целесообразность.

Понятие «пустая порода» весьма относительно. Пустая порода тоже может представлять определенную ценность – например, как строительные материалы [23].

Рудные минералы и пустая порода состоят из химических элементов. Те элементы, извлечение которых технологически возможно и экономически целесообразно в настоящий момент, называются *полезными компонентами руды*.

Полезные компоненты руды условно делятся на основные и сопутствующие (попутные) (рисунок 2.2).



Рисунок 2.2 – Классификация химических элементов руды [22]

Основные полезные компоненты содержатся в рудах в промышленных концентрациях и определяют основную ценность руд. По названию этих компонентов руды получают наименование – медно-никелевые, свинцовые руды, медно-цинковые и т.д.

Попутные полезные компоненты руды – это элементы, извлечение которых экономически целесообразно лишь совместно с основными полезными компонентами. Попутные компоненты, в свою очередь, делятся на две группы:

- образующие собственные минералы;

– не образующие собственных минералов (в этом случае компонент входит изоморфно в состав минералов других металлов).

Концентрация попутных компонентов в рудах цветных металлов очень низкая (граммы на тонну руды) и, как правило, это редкие и рассеянные металлы: кадмий, индий, селен, теллур, германий, рений и др. Понятие «полезные компоненты» меняется с течением времени: при появлении новых потребностей промышленности, с развитием техники и технологии добычи, обогащения и переработки минерального сырья из руд извлекается все большее число элементов [24].

Не каждая горная порода, содержащая металлы, является рудой – только та, из которой сейчас технологически возможно и экономически выгодно извлекать конкретный металл. Минимальное содержание основного металла в руде, позволяющее рентабельно ее перерабатывать, называется *рентабельным минимумом*.

Руды цветных металлов очень разнообразны, но их отличают следующие общие признаки:

1. Руды цветных металлов, как правило, содержат несколько полезных металлов: например, медно-цинковые руды содержат медь, цинк, золото, серебро, селен, теллур, индий, кадмий, германий и другие металлы; медно-никелевые руды – медь, никель, кобальт, золото, платину и платиноиды и т.д. Другими словами, руды цветных металлов являются комплексным сырьем и перерабатывают их с получением целого ряда металлов.

2. Несмотря на то, что руды содержат несколько цветных металлов, суммарное содержание этих металлов в рудах низкое – на уровне 3–7 %, а содержание отдельных металлов (меди, цинка, никеля и т.п.) составляет около 1–3 % и менее. Содержание сопутствующих металлов (редких, благородных и т.д.) – сотые и тысячные доли процента, поэтому их содержание определяется обычно в граммах на тонну руды (г/т). Содержание всех металлов в добываемых рудах постоянно снижается.

3. Большая часть цветных металлов производится из сульфидных руд, на долю окисленных и самородных приходится весьма незначительная часть. Немногими исключениями являются, например, алюминий (практически 100 % первичного алюминия производится из окисленных руд) и никель (на долю окисленных руд приходится порядка 50 % производимого никеля).

4. Наличие большого количества составляющих приводит к тому, что руды цветных металлов очень разнообразны: руды одного и того же металла в разных месторождениях (а часто и в одном месторождении) могут отличаться по химическому, фазовому и минералогическому составам, вкрапленности, крепости, обогатимости и т.д. Различные сочетания свойств руд создают большое многообразие их типов и разновидностей.

5. В рудах цветных металлов ценные минералы и минералы пустой породы (вмещающие) прочно связаны между собой и разрушить эти связи сложно.

2.2.2. Минералы алюминия

Алюминий – один из наиболее распространенных в природе элементов, по содержанию в земной коре (до 7,45 %) он уступает только кислороду и кремнию. Вследствие высокой химической активности алюминий в природе встречается только в связанном виде. Число минералов, содержащих алюминий, очень велико: по данным академика РАН А.Е. Ферсмана, таких минералов насчитывается около 250. Ниже приведены наиболее важные из этих минералов с указанием содержания в них Al_2O_3 , % [25]:

корунд Al_2O_3	— 100;
диаспор, бемит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	— 85,0;
шпинель $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$	— 71,0;
гиббсит (гидрагиллит) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	— 65,4;
кианит, андалузит, силлиманит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	— 63,0;
каолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	— 39,5;
серицит, мусковит $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	— 38,4;
алунит $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$	— 37,0;
анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	— 36,7;
нефелин $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	— 32,3–35,9;
лейцит $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	— 23,5;
альбит $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	— 19,3;
ортоклаз $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{AlO}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	— 18,4.

Основное алюминиевое сырье – бокситы, нефелины, алуниты, глины, каолины и кианиты. В перспективе возможно использование некоторых промышленных отходов – высокоглиноземистых зол, шлаков и хвостов от обогащения углей.

За рубежом практически весь алюминий получают из бокситовых руд. В России для производства алюминия, кроме бокситов, используют также нефелины и алуниты.

Боксит – сложная горная структура, состоящая из оксида алюминия, оксидов железа и кремния, сырье для получения глинозема и глиноземосодержащих огнеупоров. Содержание глинозема в промышленных бокситах колеблется от 40 % до 60 % и выше. Используется также в качестве флюса в чёрной металлургии. Бокситы являются важнейшей алюминиевой рудой, на которой, за немногими исключениями, базируется почти вся мировая алюминиевая промышленность. Химический состав бокситов, в зависимости от минералогической формы гидроксида алюминия и количества примесей, колеблется в широких пределах. Качество бокситов, как и алюминиевой руды, определяется прежде всего содержанием в них глинозема и кремнезема: чем ниже содержание SiO_2 и больше Al_2O_3 , тем выше качество при прочих равных условиях.

Бокситовая руда представляет полиминеральную породу, в которой полезные минералы глинозема (гиббсит, бемит, диаспор) находятся в тесной парагенетической ассоциации и в разных количественных соотношениях с кремнеземсодержащими минералами (обычно каолинитом и шамозитом). Для месторождений бокситов характерно отсутствие визуальных границ между сортовой рудой и забалансовой бокситовой породой. Специфической особенностью бокситов является высокая дисперсность входящих в них минералов, что определяет бокситы как чрезвычайно сложный объект механического обогащения.

Нефелины представлены большим разнообразием типов горных пород, основные из них – уртиты и сиениты.

Вследствие относительно низкого содержания оксида алюминия и присутствия гидроксидов щелочных металлов нефелиновые концентраты и руды экономически выгодно перерабатывать на глинозем только по комплексной технологии с попутным извлечением соды и поташа.

Переработка алунитов на глинозем целесообразна только при комплексном использовании всех ценных компонентов – оксида алюминия, серного ангидрида и гидроксидов щелочных металлов.

Перспективным сырьем для получения алюминия являются глины, каолины, кианиты. В качестве резерва для расширения сырьевой базы алюминиевой промышленности считают хвосты некоторых обогатительных фабрик, золы и минеральную часть углей и глиноземистые шлаки восстановительной плавки железных руд.

2.3. Технологии производства алюминия

2.3.1. Метод получения металлического алюминия

Практически единственным методом получения металлического алюминия является электролиз криолитоглиноземного расплава, т.к. плавление руды, как это обычно делается с железом, невозможно, вследствие чего требуются более сложные методы получения металлического алюминия.

Основное сырье для процесса электролиза криолитоглиноземного расплава – *глинозем* (Al_2O_3), который получают различными гидрохимическими методами путем пе-

переработки минералов, содержащих соединения алюминия [8].

Основное исходное сырье – оксид алюминия, который не проводит электрический ток и имеет очень высокую температуру плавления (около 2050 °C). Поэтому электролизу подвергают расплавленную смесь криолита Na_3AlF_6 и оксида алюминия.

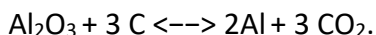
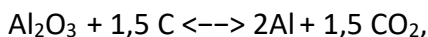
Смесь, содержащая $\approx 10\%$ (масс.) Al_2O_3 плавится при 960 °C и обладает электропроводностью, плотностью и вязкостью, наиболее благоприятствующими проведению процесса. Для дополнительного улучшения этих характеристик в состав смеси вводят добавки AlF_3 , CaF_2 , MgF_2 . Благодаря этому, проведение электролиза оказывается возможным при 950 °C [9].

Алюминиевыми рудами при производстве алюминия являются бокситы, нефелины, алуниты, каолины. Наибольшее значение имеют бокситы, в которых алюминий содержится в виде корунда (Al_2O_3), гидроокисей ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{AlO}(\text{OH})$), каолинита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

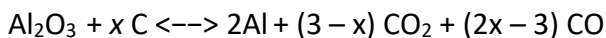
Бокситы – это горные породы, содержащие оксид алюминия, а также прочие минералы, различаются между собой по структуре – есть плотные и рыхлые. Также они могут отличаться по цвету – оттенок породы зависит от количества примесей железа. Чем больше железа в составе, тем более ржавый оттенок у бокситов. Но встречаются породы белого или серого цвета, а также различных других цветов – тёмно-зелёные, жёлтые, пёстрые и даже разноцветные. Ка-

чественными принято считать породы, в которых оксида алюминия больше половины [11].

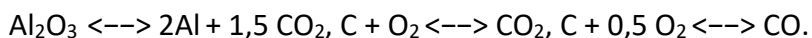
Современное получение алюминия осуществляется путем электролитического разложения глинозема (Al_2O_3), растворенного в электролите (расплавленный криолит (Na_3AlF_6)). Технологический процесс осуществляется при 950–965 °С в электролизных ваннах (электролизерах). В целом процесс разложения глинозема в электролизерах можно представить в виде формул [10]:



Суммарную реакцию можно представить в виде:



или записать как сумму трёх реакций:



Основным исходным сырьем криолит-глиноземного расплава являются глинозем (Al_2O_3), фтористый алюминий (AlF_3) и криолит (Na_3AlF_6).

Кроме того, в электролите всегда присутствует фтористый кальций (CaF_2), снижающий температуру кристаллизации электролита, что позволяет проводить электролиз при более низкой температуре.

Производство алюминия включает [10]:

- получение безводного, свободного от примесей оксида алюминия (глинозема);
- получение криолита из плавикового шпата;
- электролиз глинозема в расплавленном криолите;

– рафинирование алюминия.

2.3.2. Получение глинозема

Производство глинозёма – это переработка бокситов в глинозём. Глинозём – это оксид алюминия (Al_2O_3), который выглядит как сыпучий порошок белого цвета. Переработка бокситов в глинозём осуществляется по наиболее быстрому и дешёвому методу Байера, основанному на трёх операциях [10–11]:

– дробления бокситов посредством их раскалывания и перемалывания, чтобы раскрыть зерна алюминия в составе бокситов;

– выщелачивания, включающего растворение размолотого оксида алюминия Al_2O_3 в концентрированной щелочи с добавлением извести:



– декомпозиции полученного после гидролиза и кристаллизации выделяющегося в осадок алюмината натрия NaAlO_2 , который отфильтровывают, промывают и прокаливают до получения чистого глинозема (Al_2O_3).

Балласт, остающийся после переработки, называют красным шламом. Это плотная масса, состоящая из кремниевых, железистых и других соединений. Красный шлам активно используют в других сферах промышленности – например, для изготовления бетона или чугуна.

Второй, менее популярный способ производства глинозёма – спекание, требующий больших затрат, чем метод Байера, но зато имеющий возможности для работы с горной породой, содержащей высокий процент примесей, в

отличие от метода Байера, который подходит только для работы с высококачественными бокситами, в которых мало примесей.

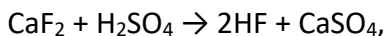
2.3.3. Получение криолита

Наибольшее практическое значение для получения криолита имеет криолит Na_3AlF_6 , хотя в природе из солей H_3AlF_6 встречаются и многие другие гексафторалюминаты: $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ (хиолит), $\text{Na}_3\text{Li}_3(\text{AlF}_6)_2$ (криолитионит), $\text{NaCaAlF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (томсенолит), $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{AlF}_7)$ (веберит) и др.

Криолит Na_3AlF_6 или $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ – двойная соль фтористого натрия и фтористого алюминия является одним из важных фторсодержащих химических продуктов. В силу ограниченности природных запасов криолита и практически полного отсутствия его в России большое внимание уделяется разработке способов получения искусственного криолита. По внешнему виду искусственный криолит представляет собой мелкокристаллический порошок от слабо-розового до серовато-белого цвета с насыпной массой 1,1–1,2 г/см³. Для алюминиевой промышленности по ГОСТ 10561–80 выпускается криолит марки КА 2-х сортов – высшего и первого. Все многочисленное количество способов получения криолита, в том числе и промышленных, делятся на три основных технологических направления: получение на основе использования плавикового шпата; получение из отходящих газов процессов разложения фосфатного сырья; регенерация криолита из отходов алюминиевого производства (производство вторичного криолита). Перспективными

являются способы получения первичного криолита из плавикового шпата и отходящих фторсодержащих газов производства минеральных удобрений [12].

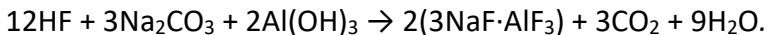
Процесс получения синтетического криолита на основе использования плавикового шпата состоит из стадий термической обработки плавикового шпата серной кислотой в цилиндрических вращающихся печах при 350 °С, улавливания печных газов водой, очистки растворов от кремниевой кислоты и выделения криолита. Сначала из плавикового шпата получают фтористый водород, а затем плавиковую кислоту. Основные реакции процессов:



HF и *H₂SiF₆* – газообразные продукты, улавливаемые водой. Для обескремнивания полученного раствора в него вначале вводят расчетное количество соды:



Труднорастворимый *Na₂SiF₆* отделяют, а оставшийся раствор плавиковой кислоты нейтрализуют избытком соды и гидроксидом алюминия с получением криолита:



Таким же путем могут быть отдельно получены *NaF* и *AlF₃*, если обескремненный раствор плавиковой кислоты нейтрализовать рассчитанным количеством *Na₂CO₃* по реакции:



Осадок отфильтровывают и просушивают в сушильных барабанах.

2.3.4. Электролиз глинозёма

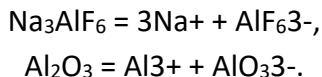
Электролиз проводят в электролизере, имеющим ванну из углеродистого материала. Кожух ванны электролизера изготавливают из листового железа. Подину и стены ванны выкладывают из углеродистых блоков. В подину вмонтированы медные шины, соединенные с отрицательным полюсом источника тока. В ванне электролизера находится расплавленный алюминий, служащий катодом, и жидкий криолит [10].

Анодное устройство состоит из угольного анода, погруженного в электролит, состоящего из криолита, глинозёма, фтористых алюминия и натрия, добавляемых для понижения температуры плавления электролита.

Перед началом электролиза на подину ванны насыпают тонкий слой молотого кокса. Затем к нему подводят угольные электроды и пропускают ток.

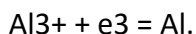
Когда угольная футеровка ванны нагреется до определенной температуры, в неё загружают криолит и расплавляют его. После получения в ванне достаточного слоя расплавленного криолита в неё загружают глинозем.

Под действием постоянного тока в расплавленном криолите происходит диссоциация криолита и глинозёма:

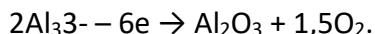


Образующиеся положительно заряженные ионы алюминия разряжаются на катоде в первую очередь, как имеющие более высокий потенциал выделения по сравне-

нию с другими положительно заряженными ионами, и образуется алюминий:



Из отрицательно заряженных ионов на аноде разряжаются в первую очередь ионы AlO_3^{3-} , как более отрицательные ионы



Выделяющийся кислород взаимодействует с углеродом анода с образованием смеси газов CO и CO_2 , удаляющейся из ванны через вентиляционную систему.

Алюминий собирается на дне ванны электролизера под слоем электролита. Его периодически извлекают, используя специальное устройство. Для нормальной работы изготовленной из листового железа ванны электролизера на её дне оставляют немного алюминия.

Технологический процесс в алюминиевом электролизере – сложный комплекс взаимосвязанных химических, физико-химических и физических процессов.

При электролизе на катоде выделяется алюминий. Алюминий, обладающий большей плотностью, чем исходный расплав, собирается на дне электролизера, откуда его периодически извлекают. Рентабельность производства алюминия определяется доступностью и ценой электроэнергии, наличием сырьевых компонентов и их качеством.

2.3.5. Рафинирование алюминия

Алюминий, полученный электролизом, называют алюминием-сырцом. В нем содержится металлические и

неметаллические примеси, такие как кремний, цинк, углерод, азот, водород и газы.

Примеси негативно влияют на свойства металлического алюминия, поэтому его дополнительно подвергают рафинированию – очищению от примесей. Делается это хлорированием – продуванием расплава алюминия хлористым раствором.

Образующийся парообразный хлористый алюминий, проходя через расплавленный металл, обволакивает частички примесей, которые всплывают на поверхность металла, и их удаляют. Хлорирование алюминия также способствует удалению газов, растворённых в алюминии.

Затем жидкий алюминий выдерживают в ковше при температуре 700–730 °С для всплывания неметаллических включений и выделения газов из металла.

После рафинирования чистота алюминия составляет 99,5–99,8 %. Для большинства потребителей алюминия такой чистоты вполне пригоден.

Однако для отдельных отраслей современной техники нужен алюминий более высокой чистоты. Такой алюминий получают электролитическим рафинированием, при котором загрязненный алюминий служит анодом и подвергается растворению и осаждению на катоде, а чистый алюминий является катодом. При таком рафинировании получают алюминий чистотой 99,996 %.

При необходимости получить алюминий более высокой чистоты применяют метод зонной плавки или дистилляции алюминия.

При зонной плавке из алюминия электролитического рафинирования отливают прутки и помещают в кварцевую трубку, в которой создают вакуум.

Вокруг трубки располагают индуктор, соединенный с источником электрического тока высокой частоты (ТВЧ).

Под индуктором прутки расплавляются и возникает зона жидкого алюминия, а остальная часть прутка остается твердой.

Индуктор передвигается вдоль прутка с определенной скоростью и зона жидкого алюминия перемещается. При этом примеси концентрируются в расплаве и вместе с ним передвигаются к концу слитка. Затем слиток извлекают и конец отрезают. Оставшаяся часть состоит из алюминия высокой чистоты (99,9999%).

При применении способа дистилляции алюминия рафинирование его осуществляется через так называемые субсоединения путем пропускания парообразных хлористого и фтористого алюминия над расплавленным алюминием при температуре 1000 °С и выше.

Последние два метода дополнительного рафинирования отличаются дороговизной и малопродуктивностью. Они используются для очистки лишь небольшого количества металла, необходимого для изготовления полупроводников и других особо ответственных изделий.

2.3.6. Изготовление изделий

После получения алюминия его переплавляют в слитки разных типов. Стандартные прямоугольные слитки

(слябы) используют для прокатного производства листов и полос алюминия, а цилиндрические слитки – для производства различных видов проката и экструзии – так получают трубы, профили и прочие изделия.

При переработке металлического алюминия в него могут добавлять другие вещества – так получают сплавы. Уже существует более ста видов алюминиевых сплавов.

Добавление таких металлов, как марганец, цинк, медь, кремний и других компонентов влияет на некоторые свойства алюминия, например, делает его более пластичным, коррозионностойким или повышает электропроводность.

Силумин – литейный сплав, включающий алюминий и кремний, активно используется при изготовлении литьем множества (более 1100 видов) деталей автомобильных транспортных средств: картеры двигателей внутреннего сгорания, поршни, блоки цилиндров, детали каркаса кузова АТС (рисунок 2.3).

Масса деталей автомобильных транспортных средств напрямую влияет на их эксплуатационные свойства (легкость управления, топливная экономичность, снижение механических потерь, которые неизбежны во время движения, и т.д.).

Существует значительный потенциал увеличения доли использования на белорусских и российских предприятиях деталей из разработанного антифрикционного силумина путем замещения бронзовых и латунных деталей, работающих в различных узлах трения.



Рисунок 2.3 – Поршневая группа – блок цилиндров, поршень [15]

Антифрикционный силумин (АС) применяется для замены бронз, латуней и баббитов при изготовлении деталей, работающих в условиях трения скольжения: направляющих втулок, подшипников скольжения, вкладышей, шестерен, червячных колес, поршней гидроцилиндров и других деталей. Детали из антифрикционного силумина значительно легче и дешевле, чем аналоги из бронз.

Увеличение ресурса работы узлов технологического оборудования и машин, а также снижение веса деталей позволяют повысить их конкурентоспособность в Республике Беларусь, Российской Федерации и странах ближнего зарубежья и увеличить в 1,5–2,0 раза межремонтные сроки эксплуатации.

Антифрикционный силумин (АС) – легкий и износостойкий сплав на основе алюминия, с высокими механическими и антифрикционными свойствами. Антифрикционный силумин по ресурсу работы и фрикционному износу превосходит аналоги из антифрикционных бронз; обладает высокой коррозионной стойкостью и малочувствителен к нефти, газовому конденсату, бензину, керосину, воде и атмосферным загрязнениям. АС по фрикционной износостойкости не уступает наиболее распространенным Al-Fe бронзам (БрАЖ9-4 и др.) и Pb-Zn-Sn бронзам (БрОЦС5-5-5 и др.) и может заменять их в узлах трения: червячные колеса, подшипники скольжения, втулки.

Червячные и зубчатые колеса из АС по механическим свойствам не уступают аналогичным из бронзы, а по антифрикционным – превосходят их в 4–6 раз.

Заготовки из АС по механическим свойствам не уступают аналогичным из бронзы, а по антифрикционным – превосходят их в 4–6 раз.

Заготовки из АС дешевле аналогичных из Al-Fe и Pb-Zn-Sn бронз в 2–2,5 раза, а их масса ниже в 2,5–3 раза. Сопоставительный анализ технических параметров бронзы БрАЖ9-4 и антифрикционного силумина представлен в таблице 2.1.

Технические характеристики заготовок из антифрикционного силумина [13]:

- твёрдость HB – 110–150;
- временное сопротивление разрыву, МПа – 300–450;
- относительное удлинение, % – 1–5;

– плотность, кг/м³ – 2800.

Важная особенность технологии производства отливок особо сложной конфигурации из силумина для двигателестроения заключается в возможности обеспечения высоких требований к размерной точности литых деталей и качеству литейного сплава – получения плотной мелкозернистой структуры силумина с выделением избыточных фаз в компактной форме посредством воздействия на расплав при кристаллизации наносекундными электромагнитными импульсами [14].

2.3.7. Техническая оснащённость производства алюминия

Производство алюминия – весьма трудоёмкий процесс, требующий большой технической оснащённости цехов предприятий.

Самым сложным этапом является электролиз – для его проведения требуется много электроэнергии. По этой причине алюминиевые заводы часто строят рядом с источниками дешёвого электричества – например, гидроэлектростанциями.

Для работы с алюминием также требуется много разного оборудования, среди которого [11]:

- машины для раздачи глинозёма;
- катодная ошиновка;
- газоочистительные установки;
- монтажные и линейные краны;
- электролизер.

2.3.7.1. Использование основного технологического оборудования производства глинозёма способом Байер-спекания

Основные этапы производства глинозёма способом Байер-спекания с использованием основного технологического оборудования представлены в таблице 2.1 [8].

Таблица 2.1 – Основные этапы производства глинозема способом Байер-спекания [8]

Входной поток	Этап процесса (подпроцесс)	Выходной поток	Основное технологическое оборудование	Эмиссии
Боксит, известняк, вода, сода	Подготовка шихты к выщелачиванию и спеканию	Влажная шихта (пульпа)	Дробилки, шаровые мельницы	Пыль
Пульпа	Выщелачивание	Алюминатный раствор, шлам	Автоклавные батареи	Щелочь
Шлам	Сгущение и промывка шлама ветвей Байера и спекания (раздельно)	Шлам в отвал	Сгустители, фильтры	Щелочь, шлам
Пульпа	Спекание	Спек	Вращающиеся печи	Пыль, SO ₂ , NO _x , CO
Спек	Переработка спека	Алюминатный раствор, шлам (красный)	Дробилки, мельницы	Пыль, щелочь
Алюминатный раствор	Переработка алюминатных растворов (раздельно для каждой ветви)	Очищенный алюминатный раствор (оборотный), гидроксид алюминия	Деномпозеры, сгустители	Щелочь
Гидроксид алюминия	Кальцинация	Глинозем	Печи	Пыль, SO ₂ , NO _x , CO

Бокситы с кремниевым модулем ниже 6 и другие виды высококремнистого сырья, пригодного для производства глинозема (нефелины, алуниты, каолины), перерабатывают

или по способу спекания, или комбинированному способу – сочетание способа Байера со способом спекания.

Способ спекания основан на термической обработке смеси алюмосиликатной руды с известняком с целью перевода практически всего оксида алюминия из сырья в растворимую форму в спеке (алюминат натрия) и связывания диоксида кремния сырья в нерастворимую форму (двукальциевый силикат).

Таблица 2.1 – Основные этапы производства глинозема способом спекания нефелинов [8]

Входной поток	Этап процесса (подпроцесс)	Выходной поток	Основное технологическое оборудование	Эмиссии
Нефелин, известняк, вода	Приготовление шихты	Влажная шихта (пульпа)	Дробилки, мельницы	Пыль
Пульпа	Спекание	Спек	Вращающиеся печи	Пыль, SO ₂ , NO _x , CO
Спек	Переработка спека	Алюминатный раствор, шлам	Дробилки, мельницы	Пыль, щелочь, шлам
Алюминатный раствор	Переработка алюминатных растворов	Гидроксид алюминия, содовые растворы	Карбонизаторы, декомпозеры, сгустители, автоклавы, фильтры	Щелочь, SO ₂ , NO _x , CO
Гидроксид алюминия	Кальцинация	Глинозем	Печи	Пыль, SO ₂ , NO _x , CO

Способ Байера — самый экономичный, но его применение ограничивается качеством и количеством боксита, а способ спекания является наиболее затратным, но более универсальным и пригоден для любого вида сырья. На

действующих российских предприятиях, выпускающих глинозем, применяются все из перечисленных технологий.

2.3.7.2. Использование основного технологического оборудования в производстве анодной массы

В зависимости от типа используемого электролизера в качестве анодных материалов используется анодная масса или предварительно обожженные аноды.

Анодные материалы являются одним из ключевых элементов в технологии электролитического производства алюминия. Угольные аноды или анодную массу для получения первичного алюминия, как правило, производят на том же алюминиевом заводе, что и сам металл. Хотя в некоторых случаях их могут производить на отдельных анодных фабриках.

Сырьем для производства анодной массы и анодов служат каменноугольный пек (связующий материал) и нефтяной кокс с низким содержанием зольных примесей (наполнитель).

Производство анодной массы. В таблице 2.2 представлено описание основных этапов технологического процесса получения анодной массы с использованием основного технологического оборудования.

Исходный сырой кокс поступает на склад предприятия и по транспортной системе подается на первичное дробление. Далее через систему питания кокс подается в прокалочный агрегат, после которого по системе транспорта прокаленный кокс поступает в бункер запаса. Некоторые предприятия, не имея в своем составе прокалочных печей,

осуществляют закупку уже прокаленного кокса. На сушку кокс поступает из бункера прокаленного кокса, затем на дробление и рассев, после чего полученные сортовые фракции прокаленного кокса подогреваются и направляются в смеситель, где происходит смешение кокса с пеком.

Таблица 2.2 – Основные этапы технологического процесса получения анодной массы [8]

Входной поток	Этап процесса (подпроцесс)	Выходной поток	Основное технологическое оборудование	Эмиссии
Кокс нефтяной сырой	Прием, хранение, предварительное дробление	Кокс нефтяной сырой дробленый	Двухвалковая зубчатая дробилка	Пыль кокса
Кокс нефтяной сырой дробленый	Прокалка	Кокс нефтяной прокаленный	Вращающаяся прокаточная печь барабанного типа	Пыль кокса, CO, SO ₂ , NO _x
Кокс нефтяной прокаленный	Дробление, размол, рассев на фракции	Сортовые фракции прокаленного кокса	Дробилка молотковая однороторная. Дробилка двухвалковая. Грохот универсальный. Шаровые барабанные мельницы	Пыль кокса
Сырой прокаленный кокс	Сушка	Сухой прокаленный кокс	Сушильный агрегат	Пыль кокса, CO, SO ₂ , NO
Пек гранулированный каменноугольный	Прием, хранение, пекоподготовка	Пек жидкий	Пекоприемники	Пыль пека, возгоны пека
Пек жидкий каменноугольный	Прием, хранение, пекоподготовка	Пек жидкий	Пекоприемники	Возгоны пека
Сортовые фракции прокаленного кокса, пек жидкий	Дозирование, смешение, формование	Брикеты анодной массы	Весовые дозаторы. Смесители. Формовочное устройство	Пыль кокса, возгоны пека

Пек поступает на предприятие в жидком и (или) твердом виде и после подготовки с помощью дозатора и пекового насоса подается в смеситель. После смесителя через орошаемый водой конвейер и систему транспорта

охлажденные брикеты анодной массы поступают на склад готовой продукции.

Количество и качество связующего пека являются фактором, определяющим выделение в атмосферу загрязняющих веществ (ЗВ). Улавливаемая в системах аспирации и пылеочистки пыль от переделов производства анодной массы возвращается в производство.

Изложенные принципы производства анодной массы не применяются уже много десятилетий. Однако аппаратурное оформление, качество оборудования и принципы управления технологическим процессом постоянно совершенствуются.

Производство анодной массы является подчиненным к производству алюминия и осуществляется практически на всех алюминиевых заводах, применяющих технологию электролиза с самообжигающимися анодами (Содерберга).

2.3.7.3. Использование основного технологического оборудования при производстве анодов

В таблице 2.3 приведены основные технологические этапы производства обожженных анодов.

Продвижение огня производится путем переноса ramпы с горелки, дутьевых и отсасывающих труб вдоль печи на одну камеру в соответствии с заданным темпом обжига. В качестве топлива используется мазут. Обожженные анодные блоки по конвейеру поступают на сборку в анодно-монтажное отделение (АМО), которое включает в себя отделение демонтажа и монтажа анодов.

Таблице 2.3 – Основные этапы производства обожженных анодов [8]

Входной поток	Этап процесса (подпроцесс)	Выходной поток	Основное технологическое оборудование	Эмиссии
Кокс нефтяной сырой; огарки анодов	Прием, хранение, предварительное дробление	Кокс нефтяной сырой дробленый; огарки анодов дробленые	Двухвалковая зубчатая дробилка	Пыль кокса
Кокс нефтяной прокаленный, дробленые огарки	Дробление, разmol, рассев на фракции	Сортовые фракции прокаленного кокса	Дробилка молотковая однороторная. Дробилка двухвалковая. Грохот универсальный. Шаровые барабанные мельницы	Пыль кокса
Пек гранулированный каменноугольный, пек жидкий	Прием, хранение, пекоподготовка	Пек жидкий	Пекоприемники, пекоплавители	Пыль пека, возгоны пека
Сортовые фракции прокаленного кокса и огарков, пек жидкий	Дозирование, смешение	Анодная масса	Весовые дозаторы. Смесители	Пыль кокса, возгоны пека
Анодная масса	Формование	«Зеленые» аноды	Вибропресс	Возгоны пека
«Зеленые» аноды	Обжиг	Обожженные аноды	Многокамерная кольцевая печь открытого типа	Пыль кокса, возгоны пека, HF, CO, SO ₂ , NO _x
Обожженные аноды	Монтаж анодов	Смонтированные аноды	Печи ИМТ, конвейеры, системы очистки огарков, дробилки	Пыль кокса, в том числе твердые фториды

При монтаже обожженных анодов осуществляется заливка ниппельных гнезд чугуном, подготовка анододержателя и, как правило, покрытие поверхности анодного блока защитным слоем от интенсивного выгорания поверхностного слоя.

При демонтаже огарков анодов в АМО осуществляется их зачистка от электролита, отделение от анододержателя и его зачистка, дробление огарка в дробилках для транспортировки его в заготовительное отделение. В технологическом процессе образуется некоторое количество

брака «зеленых» анодов и анодной массы, которые после дробления возвращаются обратно в смеситель. При производстве анодов на специальных установках газоочистки с помощью глинозема из паров абсорбируются смолистые вещества, фториды из анодных огарков. Улавливаемая в системах аспирации и пылеочистки коксовая пыль от переделов производства анодов возвращается в производство.

2.3.8. Производство первичного алюминия восстановлением в электролизёре

Алюминий производится путем электролитического восстановления оксида алюминия (глинозема), растворенного в расплавленном электролите (криолите) при температуре приблизительно 960 °С. В состав электролизёра входит углеродный катод, изолированный огнеупорными кирпичами по внутренней поверхности прямоугольного стального кожуха, и углеродные аноды, прикрепленные к электропроводящей анодной балке и погружаемые в раствор. Электролизёры соединены последовательно и образуют серию электролизеров. Постоянный ток подается с анодов через электролит и слой металла на катод электролизёра, а затем – по комплекту проводников, известных как «ошиновка», на следующий электролизёр в объединённой серии электролизёров.

Жидкий алюминий оседает на катоде электролизёра. Расплавленный металл периодически извлекается из электролизеров спецковшами и передается в литейное отделение для получения товарной продукции. При электролизе кислород из глинозёма реагирует с углеродным анодом и

образует диоксид углерода CO_2 и монооксид углерода CO . Таким образом, в ходе этого процесса происходит непрерывный расход углеродных анодов.

Основным сырьём для получения алюминия служат: глинозём, фтористые соли (криолит, фтористый алюминий) и обожженные аноды или анодная масса.

Схемы производства алюминия представлена на рисунке 2.4.

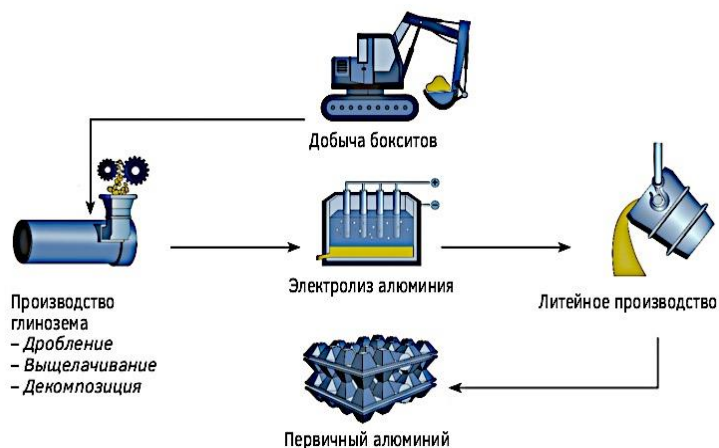


Рисунок 2.4 – Схема производства первичного алюминия [8]

Описание процесса электролиза с использованием основного технологического оборудования приведено в таблице 2.4.

2.3.9. Виды электролизёров и технологий электролиза

Промышленное получение алюминия как в России, так и во всем мире осуществляется в электролизерах, различающихся как по конструкции, так и единичной мощно-

сти. В настоящее время применяются следующие технологии электролиза [8]:

- технология производства алюминия на электролизерах с предварительно обожженными анодами (технология электролиза ОА);

- технология производства алюминия на электролизерах с самообжигающимися анодами (или электролизеры с анодом Содерберга).

Электролизеры с самообжигающимися анодами также различаются по принципу подвода тока к аноду, с боковым (БТ) и верхним (ВТ) токоподводом (технологии электролиза БТ и ВТ соответственно).

Электролизеры БТ – это наиболее старые с конструктивной точки зрения электролизёры и доля их в мировом производстве алюминия невелика (по РФ $\approx 15\%$).

Электролизеры ВТ осваивались в РФ в 60–70-е годы XX века и на их долю в РФ приходится большая часть производственных мощностей (около 70 %). На электролизёрах ВТ токоподводящие штыри устанавливают вертикально на высоту, обеспечивающую их запекание при опускании анодного массива.

При достижении нижним концом штыря электролизеров ВТ расстояния от подошвы анода, определяемого безопасным ведением процесса (минимальное расстояние от штыря до подошвы анода – не менее 20 см), штырь раскручивается и извлекается из тела анода.

Катодное устройство электролизёра ВТ состоит из стального кожуха, футерованного внутри угольными подо-

выми блоками и боковыми плитами, огнеупорными и теплоизоляционными материалами. В нижнюю часть подовых блоков перед их установкой в электролизер устанавливаются стальные стержни (блюмсы), которые заливают чугуном. Блюмсы служат для отвода тока от подины. Швы между подовыми блоками и периферийный шов набивают подовой массой.

Анодное устройство электролизёра ВТ состоит из угольного анода, помещенного в стальной кожух, анодной шины и анодных штырей, служащих для подвески анода и подвода тока. В нижней части анодного кожуха по его периметру на специальном поясе подвешен газосборный колокол, собранный из чугунных литых секций. Колокол подвешивается на уголок (пояс) анодного кожуха и служит газосборником, собирающим из-под анода смесь газов. На рисунке 2.5 представлена конструкция электролизера ВТ.

На электролизерах ВТ анодные газы эвакуируются с помощью системы колокольного газосборника и горелочного устройства.

Собранный из чугунных секций колокольный газосборник электролизеров ВТ крепится к пояску анодного кожуха и герметизируется в нижней части засыпкой глинозёма. Анодные газы собираются под газосборником и под избыточным давлением поступают в горелочные устройства (для дожигания оксида углерода и смолистых веществ).

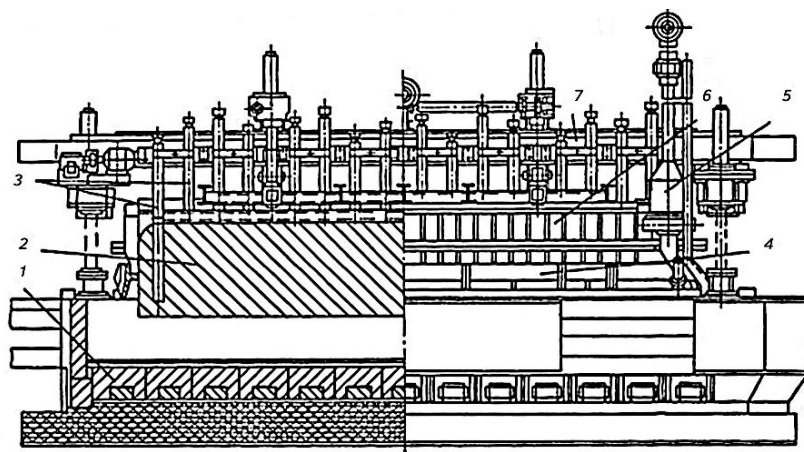


Рисунок 2.5 – Электролизёр ВТ [8]:

1 – катодные угольные блоки; 2 – анодный массив; 3 – анодный токоведущий штырь; 4 – колокольный газосборник; 5 – горелочное устройство; 6 – анодный кожух; 7 – анодная шина

Разработкой новой конструкции электролизеров ВТ является проект «Создание экологически приемлемой и конкурентно способной технологии электролиза с анодом Содерберг» (проект «ЭкоСодерберг»). Проект «ЭкоСодерберг» включил практически весь комплекс работ, связанных с производством алюминия, а именно: технологию и оборудование по производству анодной массы; технологию изготовления и конструкцию катодного узла; технологию анода и электролиза с современной автоматизированной системой управления; комплекс мероприятий по дожигу и удалению газов от электролизёра; автоматизированные системы по транспортировке и питанию электролизера сырьем; механизмы, устройства и инструменты, исключаящие или

снижающие долю ручного труда в обслуживании электролизёра.

К новым техническим и технологическим решениям конструкции электролизера «Эко-Содерберг» относятся: устройство электролизеров С8БМ(Э) и С8Б(Э) с новым безгорелочным газосборным колоколом и новой системой газоудаления; новый технологический инструмент, средства механизации, новые технологические практики для обслуживания данных электролизеров; технология производства и использования анодной массы с низким содержанием связующего.

На рисунке 2.6 представлена система газоудаления электролизера «ЭкоСодерберг».

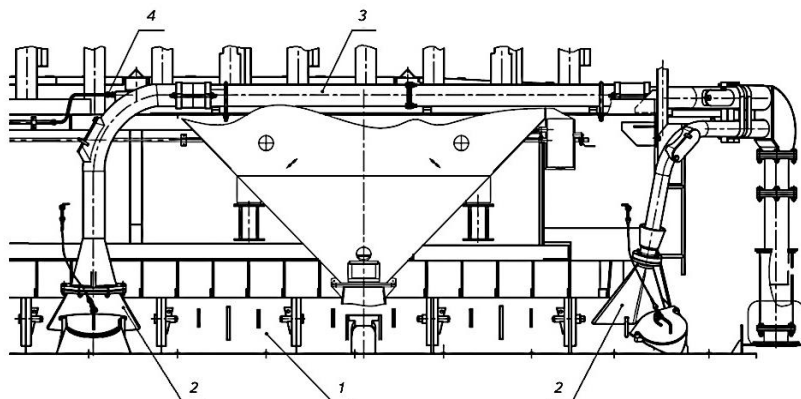


Рисунок 2.6 – Система газоудаления электролизёра «ЭкоСодерберг» [8]:

1 – газосборный колокол электролизера; 2 – сборные купола системы газоудаления; 3 – трубопроводы системы удаления газов; 4 – продувка системы удаления газов

У электролизеров БТ такая же конструкция катодного устройства, как у стандартного (рядового) электролизера ВТ. Анодное устройство электролизера БТ состоит из стальной анодной рамы, которая с помощью стальных канатов и системы полиспасов подвешивается на металлоконструкции (рисунок 2.7). По мере сгорания анода и его опускания для поддержания установленного межэлектродного расстояния одновременно с ним опускается анодная рама. Токоведущими являются два нижних ряда штырей. Они подключаются к анодной ошиновке с помощью медных или (чаще) алюминиевых спусков.

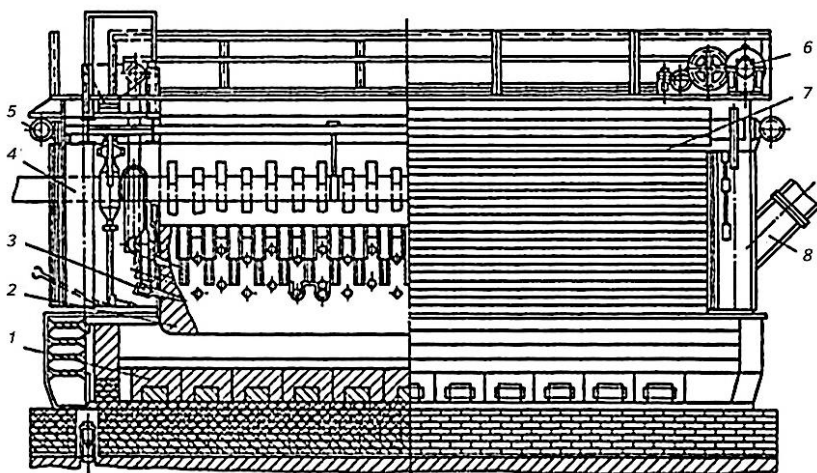


Рисунок 2.7 – Электролизёр БТ [8]:

1 – катодные угольные блоки; 2 – анодный массив; 3 – анодный токоведущий штырь; 4 – анодная шина; 5 – механизм подъема штор; 6 – механизм перемещения анода; 7 – шторное укрытие; 8 – патрубок отсоса газов

Стальные токоведущие анодные штыри забиваются под определенным углом в боковые поверхности анодного массива в верхних зонах, где ещё не прошли процессы спекания анода, и по мере сгорания анода перемещаются вместе с анодом в нижние, более горячие зоны, где спекаются со спексовавшимся массивом и при достижении определенных температур воспринимают токовую нагрузку. Когда становится вероятным выход нижнего конца штыря из тела анода и контакт с электролитом, штырь извлекается из тела анода и забивается в верхний горизонт. Электролизёры БТ снабжены укрытием для сбора вредных веществ, выделяющихся при электролизе. Укрытие монтируется на каркасе и имеет сверху газосборный колпак и шторы (обычно створчатые), закрывающие боковые стороны электролизера.

По-разному осуществляется и эвакуация анодных газов, образующихся при электролизе на электролизёрах разных типов. На электролизерах БТ все устройство, ограниченное коркой электролита и боковыми поверхностями анода, перекрыто шторными укрытиями.

Анодные газы, содержащие горючий оксид углерода, выделяются через специально устраиваемые отверстия в корке электролита «огоньки». При этом горючие компоненты анодного газа сгорают, а продукты горения удаляются с отсасываемой от электролизера газовойдушной смесью.

Электролизеры, оснащённые предварительно обожженными анодами (ОА) отличаются от рассмотренных выше электролизёров ВТ и БТ конструкцией анодного устройства (рисунок 2.8). Обычно электролизеры ОА имеют много-

блочный анодный массив. Число анодных блоков зависит от их размеров.

Анодами служат формированные и прессованные угольные блоки, обожженные в печах при конечной температуре 1100–1200 °С. После обжига анодов в них монтируются анододержатели, в комплекте с которыми они поставляются в корпус электролиза. Аноды присоединяются к анодным шинам с помощью анододержателей, алюминиевая штанга которых прижимается специальным зажимом к шине, а стальная (ниппели) закрепляется в ниппельных гнездах блока с помощью чугунной заливки.

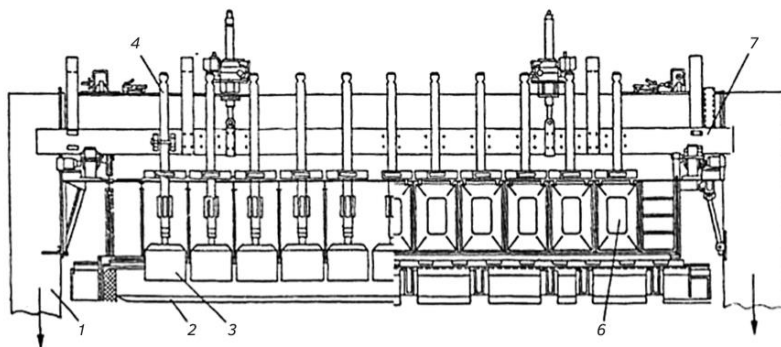


Рисунок 2.8 – Электролизёр ОА [8]:

- 1 – анодная шина; 2 – катодное устройство; 3 – ОА;
4 – анодные штанги; 5 – анодная рама; 6 – створки укрытия

Для перемещения анодного массива на электролизёре ОА имеется подъемный механизм. Укрытие электролизёра ОА предназначено для сбора и удаления образующихся вредных веществ. Газы направляются на улавливание ценных компонентов и регенерацию фторсолей.

Современные электролизеры ОА работают при силе тока 300–420 кА.

Известна конструкция алюминиевого электролизера с самообжигающимся анодом (рисунок 2.9), включающим следующие основные блоки: катодное устройство; анодный узел; систему подвода тока (ошиновка); систему газоотсоса.

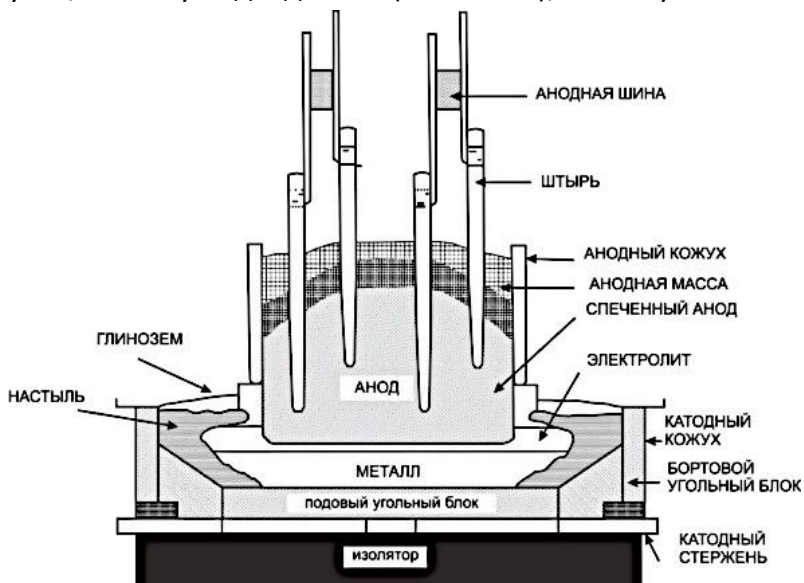


Рисунок 2.9 – Поперечный разрез алюминиевого электролизера с самообжигающимся анодом [15]

Основными показателями эффективности работы электролизера с самообжигающимся анодом являются: производительность ванны, выход по току и удельный расход электроэнергии. Производительность ванны определяется из закона Фарадея и рассчитывается от количества электричества, которое проходит через ванну, а также выхода по току.

2.3.10. Сравнение технологий производства алюминия

Для сравнения технологий производства алюминия по технологическим циклам необходимо определить показатели, пригодные для сравнения согласно соответствующим условиям:

- актуальность на протяжении всех технологических циклов развития алюминиевой промышленности;
- наличие сопоставимых статистических данных за рассматриваемый период.

В качестве наиболее распространенных критериев, характеризующих промышленность, можно выделить: ресурсоемкость, энергоемкость, экологичность, трудоемкость. Критерий ресурсоемкости и экологичности не пригоден для сравнения технологий производства алюминия на всех технологических циклах, т.к. в течение развития алюминиевой промышленности происходило изменение используемых ресурсов и данные не отражены статистическими данными. Сравнение технологий различных технологических циклов развития алюминиевой промышленности производилось по двум критериям: чистота получаемого алюминия и расход электроэнергии на получение алюминия. В итоге по мере исторического развития алюминиевой промышленности (рисунок 2.10) чистота получаемого алюминия непрерывно возрастала, а расход электроэнергии снижался.

Расход сырья на 1 т производимого глинозема и, как следствие, количество выбросов, сбросов и образующихся отходов зависят от применяемой технологии производства

и являются основными показателями при производстве глинозёма.

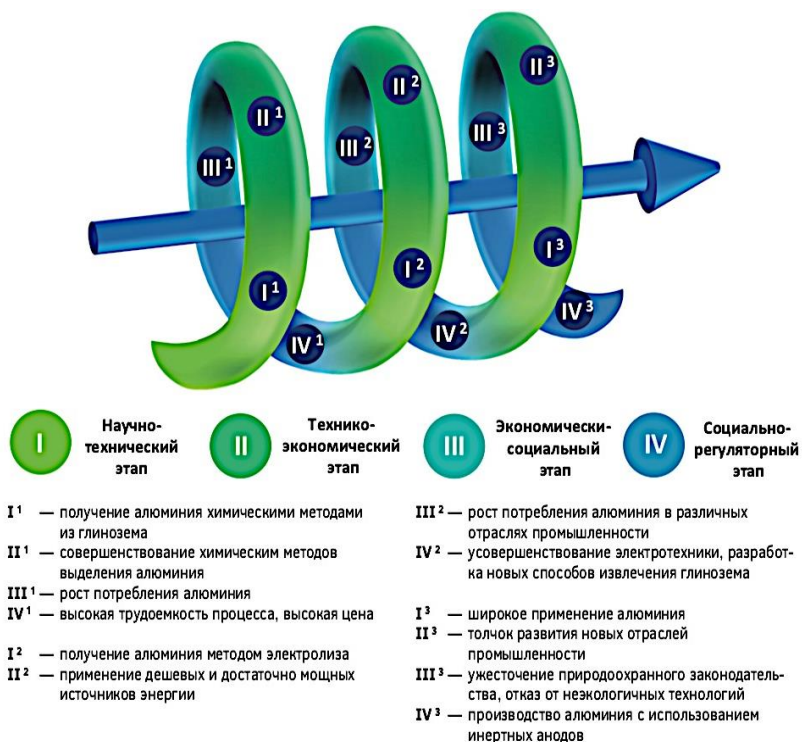


Рисунок 2.10 – Эволюция технологий производства алюминия [8]

Удельные уровни потребления сырьевых материалов (топлива, воды и электроэнергии) минимальны для процесса Байера и максимальны для технологии переработки нефелинов на глинозем. В таблице 2.7 представлены достигнутые удельные расходные показатели по сырью, потребляемому на производстве.

Таблица 2.7 – Расход сырья, материалов и энергоресурсов [8]

Наименование	Единица измерения	Расход на 1 т глинозема	
		Байер-спекание (параллельный вариант)	Переработка нефелинов
Боксит	т	2,54–2,74	–
Нефелин	т	–	4,0–5,0
Тепловая энергия	Гкал	2,90–4,00	1,25–1,35
Электроэнергия	тыс. кВт·ч	0,35–0,40	1,00–1,10

Производство глинозёма из нефелинов требует наиболее высоких расходов сырья и энергоресурсов. Его применение в РФ вызвано отсутствием запасов качественных отечественных бокситов и целесообразно лишь при наличии дешевой электроэнергии и топлива, низких расходов на перевозку сырья и готового продукта и при условии комплексного использования сырья.

Основными загрязняющими веществами в производстве глинозема являются твердые вещества (технологическая пыль) при сжигании топлива, а также производственные отходы – красный и нефелиновый шламы от переработки бокситов и нефелинов соответственно (таблица 2.8). Количество шлама напрямую зависит от качества исходного сырья.

Расход сырья, электроэнергии, выбросы пыли и образование отходов при производстве первичного алюминия являются основными показателями по ресурсо- и энергосбережению при производстве первичного алюминия для разных технологий электролиза (таблица 2.9).

Таблица 2.8 – Выбросы пыли в атмосферу и образование отходов при производстве глинозема [8]

Название	Единица измерения	Байер-спекание	Спекание нефелинов
Пыль спека (пыль неорганическая с содержанием SiO ₂ ниже 20 %)	мг/нм ³	200	–
Пыль неорганическая с содержанием SiO ₂ ниже 20 %	мг/нм ³	–	200
Красный шлам	т/т глинозема	1,52–1,70	–
Нефелиновый (белитовый) шлам	т/т глинозема	–	1,52–1,70

Таблица 2.9 – Расход сырья, материалов и энергоресурсов [8]

Наименование оборудования	Технологические характеристики			
	Расход электроэнергии, кВт·ч/т Al	Расход глинозема, кг/т Al	Расход анодов нетто или анодной массы, кг/т Al	Расход фтор-алюминия
Электролизеры с самообслуживающимися анодами и верхним токоподводом	15215–16111	1920–1939	522–528	21–40
Электролизеры с самообслуживающимися анодами и боковым токоподводом	15171–15620	1932–1944	510–515	12,0–21,0
Электролизеры с предварительно обожженными анодами	15215–16111	1917–1938	420–450	12,0–21,0

Расход сырья зависит от многих факторов: типа электролизера, состояния технологии, качества сырья, транспортных потерь и т.д.

Расход глинозёма практически не зависит от типа электролизёров и определяется в основном транспортными потерями, потерями на перевозку от склада до электроли-

зеров и содержанием мелких фракций, значительная часть которых теряется в виде пыли.

Расход фторидов (криолит и трифторид алюминия) зависит от многих факторов: типа электролизёра; состояния технологии; состава и температуры перегрева электролита; наличия, вида, КПД и КПИ газосборного и газоочистного оборудования; состояния технологической дисциплины; содержания оксида натрия в глиноземе; количества снимаемой угольной пены и эффективности ее флотации и др.

Расход анодов зависит от типа электролизеров. Фактически в электролизере на производство 1 т алюминия расходуется 420–460 кг обожженных анодов. При этом остается огарок, следовательно, полная потребность в обожженных анодах зависит от качества анода и величины огарка.

Расход анодной массы также зависит от многих факторов: потерь при транспортировке, потерь летучих компонентов при коксовании пека и с поверхности жидкой анодной массы, осыпания и окисления боковых поверхностей анода, выхода по току и плотности тока.

Расход электроэнергии зависит главным образом от типа электролизера и выхода по току. При прочих равных условиях наибольший расход электроэнергии – у электролизёров ВТ, а наименьший – у ванн с ОА.

Источником выделения вредных веществ при производстве алюминия являются используемые сырьё и материалы. При этом зачастую очень важную роль играет не столько химический состав применяемых сырья и материалов,

сколько их физические характеристики, такие, например, как гранулометрический состав.

Образование и выделение из электролизеров фтористых соединений, основным из которых является фторид водорода, происходят непрерывно. Они обусловлены процессами испарения и разложения расплава электролита и загружаемых фтористых солей, а не непосредственно электрохимическим процессом. Летучестью электролита и загружаемых фтористых солей обусловлено выделение из электролизеров лишь некоторой части твердых фторидов, обнаруживаемых в пыли. Вторым источником пылевидных фторидов служит механический унос загружаемых солей восходящими потоками анодных газов либо отсасываемой от электролизера газовой смеси.

Источником выделения и выбросов в атмосферу смолистых веществ при производстве алюминия в электролизерах с самообжигающимися анодами (БТ и ВТ) является каменноугольный пек, используемый в качестве связующего при получении анодной массы. Смолистые вещества выделяются из электролизеров в результате термохимических процессов коксования анодной массы.

Второй источник выделения смолистых веществ связан с операцией перестановки токоподводящих штырей в аноде на электролизерах ВТ. При использовании рядовой анодной массы после раскручивания и извлечения штыря в образовавшееся отверстие в спеченной части анода затекает жидкая анодная масса из верхних зон. При попадании жидкой анодной массы в зону высоких температур проис-

ходит бурное коксование пека с образованием большого количества возгонов смолы, которое выбрасывается в атмосферу корпуса. Кроме того, сырая угольная масса налипает на горячий штырь в момент извлечения его из анода, когда раскаленная его часть касается слоя жидкой анодной массы, при этом в атмосферу корпуса также выделяются смолистые погоны. Смолистые вещества, образующиеся при коксовании анодной массы на электролизерах ВТ и поступающие в газосборник, дожигаются в горелках. Полнота сгорания зависит от конструкции горелок, регулировки процесса горения и контроля за процессом. Часть несгоревшей смолы, особенно ее тяжелые фракции, конденсируется и вместе с пылью оседает в каналах газоходов, остальная поступает на газоочистку.

В зависимости от типа электролизера, условий и уровня его эксплуатации объём и состав пылегазовоздушной смеси может изменяться (таблица 2.10).

Таблица 2.10 – Выбросы пыли в атмосферу и образование отходов при производстве первичного алюминия [8]

Наименование	Единица измерения	Технология электролиза ОА	Технология электролиза самообжигающимися анодами	Технология электролиза ВТ
Пыль общая	кг/т Al	3,4–4,9	3,20–5,50	3,2–16,9
Угольная пена	кг/т Al	до 0,8	до 13	15–43

2.3.11. Роль и темпы развития алюминиевой отрасли

Стремительный рост производства металлического алюминия был обусловлен, с одной стороны, развитием

технологий его производства, а с другой – расширением сфер применения алюминия.

Индустриализация, глобализация, урбанизация, технический прогресс – алюминий стал неотъемлемой составляющей этих процессов. Сегодня высокое потребление алюминия в оценке «килограмм на душу населения» признается экономистами одним из наглядных показателей сильной и развитой экономики. Неудивительно, что в лидерах по этому показателю находятся государства с высоким ВВП.

На сегодняшний день крупнейшим производителем первичного алюминия в мире является российская компания РУСАЛ, созданная в 2000 г. В ее состав входят предприятия по производству алюминия, глинозема и бокситов на территории России.

За последние несколько лет в список крупнейших производителей первичного алюминия вошло большое количество китайских компаний – Chalco, Hongqiao, Xinfu, East Nore, доля которых постоянно возрастает. Сегодня китайский алюминиевый рынок является крупнейшим в мире по объемам производства, на него приходится около половины мирового объема. При этом свыше 90 % алюминиевого производства в Китае обеспечивается энергией работающих на угле электростанций, создавая серьезную нагрузку на окружающую среду.

Быстро наращивают объемы производства компании из Индии – Hindalco, Vedanta и другие. По прогнозам, Индия может стать крупным экспортером алюминия на междуна-

родный рынок, поскольку рост ее мощностей уже сегодня превышает объем внутреннего потребления.

Алюминиевая промышленность по масштабам производства и потребления занимает первое место среди подотраслей цветной металлургии.

Особая роль в настоящее время отводится перспективным технологиям рафинирования алюминия в обеспечение потребностей электроники. Среди таких технологий выделяются технологии рафинирования путем алюмоорганических комплексных соединений и зонной плавкой, превышающая потенциальный ресурс процесса рафинирования методом трехслойного электролиза, в частности.

Рафинирующий электролиз чистого или технически чистого алюминия с применением в качестве электролита комплексных алюмоорганических соединений алюминия осуществляется при температуре около 1000 °С между твердыми алюминиевыми электродами и в принципе схож с рафинирующим электролизом меди. Номинальная степень очистки получаемого металла 99,999–99,9999 %. Ещё более высокую чистоту – номинально до А1 99,99999 – можно получить последующей зонной плавкой металла.

Контрольные вопросы

1. Какие свойства цветных металлов, используемых в технике, дают им предпочтение перед черными металлами и сплавами и в каких случаях?
2. Охарактеризуйте основные свойства (физические, химические, механические, технологические, эксплуатационные) алюминия.

3. Что представляют собой деформируемые алюминиевые сплавы? Назовите основные.

4. Что представляют собой литейные алюминиевые сплавы? Назовите основные.

5. Для каких целей может быть использован силумин? Каковы их свойства?

6. Каковы их основные свойства бронзы? Где применяются?

7. Что такое антифрикционный сплав? Каковы основные свойства антифрикционного сплава?

8. Укажите физико-механические свойства алюминия.

9. Как производится получение алюминия из боксита?

10. Как производят обогащение руд?

11. Что представляет собой флотация?

12. Какое сырье применяют при получении алюминия?

13. Какие электролизеры применяются при производстве алюминия?

14. Что представляет собой рафинирование алюминия?

15. Какие изделия производятся из алюминия и его сплавов в автомобилестроении?

Глава 3. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА МЕДИ

3.1. Основные свойства и сферы применения меди

Около 70-и элементов таблицы Д.И. Менделеева составляют цветные металлы, без которых немислимо развитие отраслей промышленности. Цветные металлы широко различаются как по свойствам, так и по способам получения. Медь – один из важнейших металлов, относится к первой группе Периодической системы Д.И. Менделеева, а именно к группе тяжелых цветных металлов с плотностью выше 7 г/см^3 [16].

Чистая медь – элемент Cu с номером 29 – тягучий вязкий металл светлорозового цвета, легко прокатываемый в тонкие листы. Плотность меди – $8,96 \text{ г/см}^3$, температура плавления – $1083 \text{ }^\circ\text{C}$, температура кипения – $2543 \text{ }^\circ\text{C}$. Жидкая и твердая медь хорошо растворяют сходные с ней по группе периодической системы Д.И. Менделеева и кристаллической структуре переходные металлы 5-го и 6-го периодов – серебро и золото. С жидкой медью оба они смешиваются в любых отношениях. У меди три степени окисления: соединения Cu(III) – сильные окислители, образование их возможно только в особых условиях; Cu(II) устойчива при низких, а Cu(I) – при сравнительно высоких температурах. В химическом отношении медь является малоактивным металлом (стандартный потенциал равен $+0,34 \text{ В}$). Она с трудом окисляется и, наоборот, ее ионы легко восстанавливаются. Она не разлагает воду, гидроксиды ее являются сравнительно слабыми основаниями. Однако с галогенами она реагирует уже при комнатной температуре, например, с

влажным хлором образует хлорид CuCl_2 . При нагревании медь образует сульфид Cu_2S .

Медь при плотности составляет $8,92 \text{ г/см}^3$ по электропроводности несколько уступает лишь серебру и является главным проводниковым материалом в электро- и радиотехнике, потребляющих 40–50 % всего ее объема производства. Почти во всех областях машиностроения используются медные сплавы – латуни (с цинком) и бронзы (с остальными металлами за исключением цинка). Медь как легирующий элемент входит в состав многих алюминиевых и других сплавов [16].

3.2. Медные руды

Медь встречается в природе главным образом в виде сернистых соединений CuS (ковеллин), Cu_2S (халькозин) в составе сульфидных руд (85–95 % запасов), реже в виде окисных соединений Cu_2O (куприт), углекислых соединений $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ – малахит $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ – азурит и самородной металлической меди (очень редко). Окисные и углекислые соединения трудно поддаются обогащению и перерабатываются гидрометаллургическим способом.

Наибольшее промышленное значение в РФ имеют *сульфидные руды*, из которых получают около 80 % всей меди. Самыми распространенными сульфидными рудами являются медный колчедан, медный блеск и др., включая халькоцит (Cu_2S), халькопирит (CuFeS_2) и ковеллит (CuS). Все медные руды являются бедными и обычно содержат 1–2 %, иногда < 1 % меди. Пустая порода, обычно, состоит из пес-

чаников, глины, известняка и т.п.: пирита FeS и кварца SiO_2 , карбонатов магния и кальция (MgCO_3 и CaCO_3), а также из различных силикатов, содержащих Al_2O_3 , CaO , MgO и оксидов железа. К оксидным медным рудам относятся азурит ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_3$), брошантит (CuSO_4), куприт (Cu_2O) и хризоколла ($\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Многие руды являются комплексными – полиметаллическими и содержат, ещё никель, цинк, свинец и другие ценные элементы в виде оксидов и соединений [16; 18].

3.3. Способы производства меди

3.3.1. Добыча меди

В настоящее время добыча медного сырья осуществляется открытым (в карьерах) или подземным (шахтным) способом в зависимости от глубины залегания породы (в отдельных случаях возможна комбинированная разработка месторождений).

На всех стадиях разработки месторождений ведение горных работ сопровождается эксплуатационной разведкой. Во всем спектре задач, решаемых рудничными геологами, можно выделить несколько основных направлений:

- постоянная доразведка месторождения с целью уточнения морфологии и состава рудных тел;
- решение геологических задач по обеспечению качества добываемых товарных руд;
- геологическое обеспечение работ по проектированию и эксплуатации горных предприятий, текущее и перспективное планирование;

- решение вопросов, связанных с соблюдением законодательства об охране недр.

Добыча открытым способом

Открытая разработка месторождения включает в себя: подготовку поверхности, осушение месторождения, горно-капитальные работы по вскрытию и подготовке к добыче, а также очистной выемке, в том числе вскрытие путем удаления вмещающих руду пустых пород, и добычные работы (типовая схема приведена на рисунке 3.1).



Рисунок 3.1 – Схема технологического процесса добычи алюминиевого сырья открытым способом [26]

Основные процессы открытых горных работ: подготовительные работы (снятие почвы, вскрытие рудного тела), буровзрывные работы, добыча руды, транспортировка, обращение с породами (первичная подготовка, складирование пород и некондиционного сырья).

Добыча подземным способом

Подземная разработка месторождений медных руд различных форм, мощности, углов падения, на разных глу-

бинах осуществляется с использованием подземных горных выработок (типовая схема приведена на рисунке 3.2).



Рисунок 3.2 – Схема технологического процесса добычи подземным способом с использованием в забое самотечно-напорного гидротранспорта [26]

Вскрытие, подготовка и очистная выемка выполняются последовательно или совмещенно во времени и пространстве с целью обеспечения производства достаточными запасами вскрытых, подготовленных и готовых к выемке запасов полезного ископаемого.

Этапы подземной разработки месторождения: подготовка рудничного поля, отделение горной массы от массива, выдача на транспортные выработки и транспортирование на поверхность с размещением пород в выработанном пространстве или отвалах.

Основные горные выработки:

- шахтные стволы, квершлагги и штольни, открывающие доступ ко всему месторождению или его части и обеспечивающие возможность проведения подготовительных выработок и очистной выемки в запланированных объемах;
- штреки, квершлагги, уклоны, бремсберги, восстающие, орты, которыми вскрытая часть месторождения разделяется на обособленные выемочные участки, предусмотренные принятым способом подготовки и системой разработки;
- подэтажные и слоевые выработки, выработки буровые, погрузочно-доставочные, подсечки, вентиляционные, отрезные восстающие, лавы и другие забойные выработки, обеспечивающие выемку полезных ископаемых.

Технологические схемы и режимы обогащения медных руд

По классификации баланса запасов к важнейшим промышленным типам медных руд относятся: медистые песчаники; медно-порфировые; медно-колчеданные; кварцево-сульфидные (жильные); ванадиево-железо-медные (магматические); медно-вольфрамовые; медно-никелевые; медно-висмутовые; медно-оловорудные; медно-золоторудные.

Промышленные типы руд классифицируются главным образом по содержанию в них основных и сопутствующих компонентов, а также по форме рудных тел и генезису. Дальнейшее дифференцирование руд как объектов обогащения производится путем выделения подтипов и разно-

видностей их по степени окисленности, крупности и характеру вкрапленности рудных минералов, крепости, текстурно-структурным особенностям и другим признакам.

В зависимости от соотношения сульфидных и окисленных минеральных форм основных металлов руды подразделяют на сульфидные, смешанные и окисленные. Если основные металлы в медных и медно-молибденовых рудах более чем на 90 %, а в полиметаллических – более чем на 80 % – представлены сульфидными минералами, то руды считаются сульфидными. Если содержание сульфидных фракций основных металлов меньше 50 %, то окисленными. При промежуточных содержаниях сульфидных форм основных металлов руды считаются смешанными. Основная масса (80–85 %) цветных металлов сосредоточена в сульфидных оруднениях, и сульфидные руды являются основным источником их производства.

По содержанию сульфидов в руде различают вкрапленные (менее 25 % сульфидов) и массивные (более 50 % сульфидов). Сульфидные медные руды при этом разделяются на первичные и вторичные в зависимости от соотношения первичных и вторичных сульфидов меди.

По крупности вкрапленности различают руды: крупновкрапленные – размер включений извлекаемых минералов более 0,40 мм, средней вкрапленности – размер включений составляет 0,15–0,40 мм, тонковкрапленные – размер вкрапленности менее 0,15 мм.

По характеру вкрапленности различают равномерно вкрапленные, неравномерно вкрапленные и руды с агрегативной вкрапленностью минералов.

Неизменным спутником сульфидов меди в рудах является сульфид железа – пирит.

Медь извлекают из сульфидных, окисленных и смешанных медных и медно-пиритных руд.

К промышленным сульфидным рудам относятся руды, содержащие свыше 0,3–0,4 % меди, которая не менее чем на 85–90 % представлена сульфидными минералами (халькопиритом, барнитом и халькозином).

Окисленные и смешанные медные руды находятся в верхних горизонтах месторождений меди. К легкофлотуемым окисленным медным минералам относятся малахит, азурит, атакамит, куприт, тенорит; к труднофлотуемым – хризоколла, диоптаз, практически не извлекаемые алюмосиликаты и фосфаты меди, а также медь, тесно связанная с гидроксидами железа и марганца.

Основным методом обогащения окисленных и смешанных руд является флотация. Гравитационные и магнитные методы обогащения играют второстепенную роль. При этом решаются задачи эффективного отделения сульфидных и окисленных минералов меди от породы, разделения сульфидов меди и железа, получения окисленных концентратов, повышения комплексности использования сырья за счет доизвлечения благородных металлов, магнетита и других ценных компонентов в отдельные продукты или концентраты. Из труднофлотуемых и «упорных» руд медь извле-

кают гидрометаллургическими методами или по комбинированным схемам, предусматривающим использование методов металлургии и обогащения. Получаемые при обогащении медные концентраты содержат 15–40 % меди, пиритные концентраты – от 38 до 50 % серы и не более 1 % свинца и цинка.

Известны два способа извлечения меди из руд и концентратов [18]: гидрометаллургический и пирометаллургический. Гидрометаллургический способ не нашел широкого применения. Его используют при переработке бедных окисленных и самородных руд. Медь из них выщелачивают растворами разных реагентов, а затем восстанавливают электролизом либо цементацией. Иногда из растворов осаждают химические соединения, которые сушат и восстанавливают огневыми способами. Этот способ, в отличие от пирометаллургического, не позволяет извлечь попутно с медью драгоценные металлы – золото и серебро.

Пирометаллургический способ пригоден для переработки всех руд и особенно эффективен, когда руды подвергаются обогащению.

3.3.2. Технологическая схема пирометаллургического способа производства меди

Основу пирометаллургического процесса составляет плавка, при которой расплавленная масса разделяется на два жидких слоя: штейн-сплав сульфидов; шлак-сплав окислов. Принципиальная технологическая схема переработки сульфидного медьсодержащего сырья представлена на рисунке 3.3.

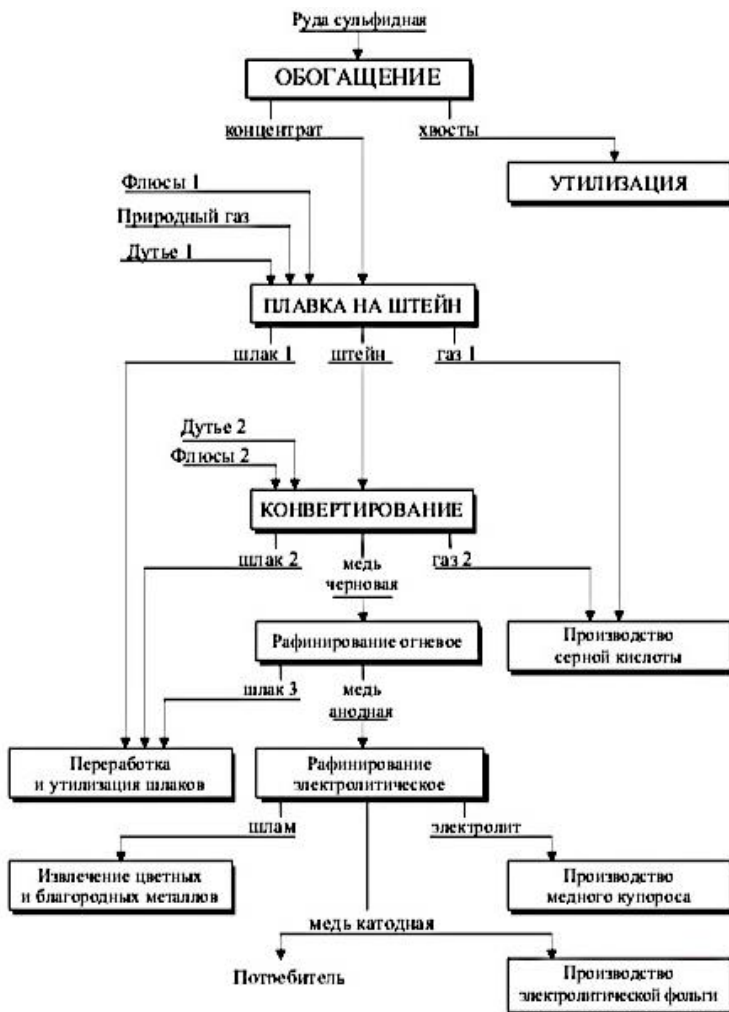


Рисунок 3.3 – Принципиальная технологическая схема переработки сульфидного медьсодержащего сырья [17]

В плавку поступают либо концентрат медной руды, либо обожженные концентраты медных руд. Обжиг концентратов осуществляется с целью снижения содержания

серы до оптимальных значений. Жидкий штейн-сплав сульфидов продувают в конвертерах воздухом для окисления сернистого железа, перевода железа в шлак и выделения черновой меди. Черновую медь далее подвергают рафинированию – очистке от примесей.

3.3.2.1. Обогащение медной руды

Большинство медных руд обогащают способом флотации (рисунок 3.4).

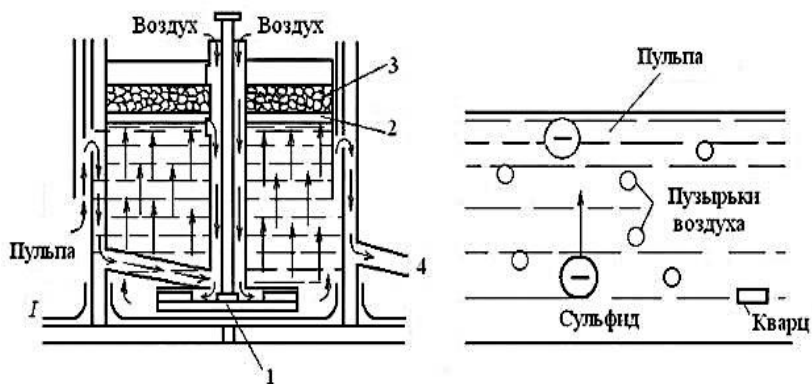


Рисунок 3.4 – Схема флотации [16]:

- а – принципиальная схема механической флотационной машины (вариант); б – схема всплывания частиц; 1 – мешалка с лопастями; 2 – перегородка; 3 – схема минерализованной пены; 4 – отверстие для удаления пустой породы (хвосты); I – зона перемешивания и аэрации

Бедные медные руды подвергают обогащению для получения концентрата, содержащего 10–35 % меди. При обогащении комплексных руд возможно извлечение из них и других ценных элементов.

В ванну флотационной машины подают пульпу – суспензию из воды, предварительно тонкоизмельченной руды (0,0–0,5 мм) и специальных реагентов, образующих на поверхности металлсодержащих частиц пленки, не смачиваемые водой. В результате энергичного перемешивания и аэрации вокруг этих частиц возникают пузырьки воздуха. Они всплывают, извлекая с собой металлсодержащие частицы, и образуют на поверхности ванны слой пены. Частицы пустой породы, смачиваемые водой, не всплывают и оседают на дно ванны.

Из пены фильтруют частицы руды, сушат их и получают рудный концентрат, содержащий 10–35 % меди. При переработке комплексных руд применяют селективную флотацию, последовательно выделяя металлсодержащие частицы различных металлов. Для этого подбирают соответствующие флотационные реагенты.

В результате флотации получают *медный концентрат*, содержащий 8–35 % Cu, 40–50 % S, 30–35 % Fe и пустую породу, главным образом составляющими которой являются SiO₂, Al₂O₃ и CaO. Комплексные руды, содержащие золото, серебро, селен и теллур, целесообразно обогащать так, чтобы в концентрат была переведена не только медь, но и эти металлы.

Рудные концентраты, достаточно богатые медью, плавят на штейн «сырыми», т.е. без предварительного обжига, что снижает потери меди (в шлаке – при плавке, при обжиге – унос с пылью). Основной недостаток при плавке сырых концентратов заключается в том, что не утилизирует-

ся сернистый газ SO_2 , загрязняющий атмосферу. При обжиге более бедных концентратов удаляется избыток серы в виде SO_2 , который используется для производства серной кислоты. При плавке получают достаточно богатый медью штейн, производительность плавильных печей увеличивается в 1,5–2 раза.

Обжиг производят в вертикальных многоподовых цилиндрических печах (диаметр – 6,5–7,5 м, высота – 9–11 м), в которых предварительно измельченные материалы постепенно перемещаются механическими гребками с верхнего первого пода на второй – ниже расположенный под, затем на третий под и т.д. Необходимая температура (850 °C) в печи обеспечивается в результате горения серы (CuS , Cu_2S и др.). Образующийся сернистый газ SO_2 направляется для производства серной кислоты.

Концентраты обычно обжигают в окислительной среде, с тем чтобы удалить ≈ 50 % серы и получить обожженный концентрат с содержанием серы, необходимым для получения при плавке достаточно богатого штейна.

Обжиг обеспечивает хорошее смешение всех компонентов шихты и нагрев ее до 550–600 °C и, в конечном итоге, снижение расхода топлива в отражательной печи в два раза. Однако при переплавке обожженной шихты несколько возрастают потери меди в шлак и унос пыли. Поэтому обычно богатые медные концентраты (25–35 % Cu) плавят без обжига, а бедные (8–25 % Cu) подвергают обжигу. Для обжига концентратов применяют многоподовые печи с механическим перегреванием. Такие печи работают непре-

рывно. Производительность печей отжига рудных концентратов невысокая – до 300 т шихты в сутки, безвозвратный унос меди с пылью около 0,5 %.

Новым, прогрессивным способом является обжиг в кипящем слое (рисунк 3.5), процесс которого в настоящее время нашел достаточно широкое применение.

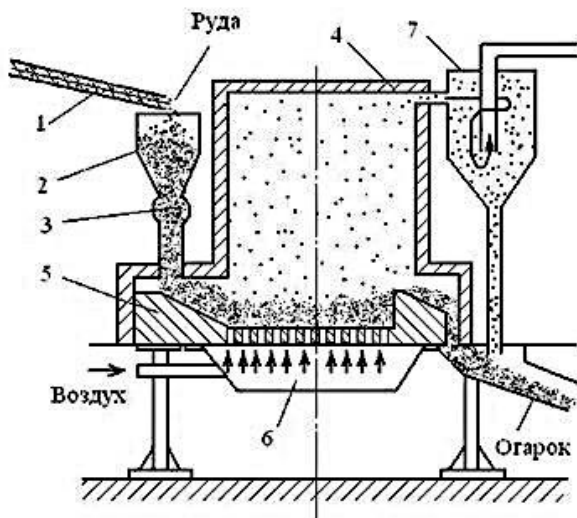


Рисунок 3.5 – Схема обжига в кипящем слое (КС) [19]:

- 1 – транспортер; 2 – бункер; 3 – дозатор; 4 – камера печи;
- 5 – газораспределительная подина; 6 – воздушная коробка;
- 7 – пылеуловитель

Сущность этого способа состоит в том, что мелкоизмельченные частицы сульфидов окисляются при 600–700 °С кислородом воздуха, поступающего через отверстия в подине печи. Под давлением воздуха частицы обжигаемого материала находятся во взвешенном состоянии, совершая непрерывное движение и образуя «кипящий» («псевдо-

ожигенный») слой. Обожженный материал рудных концентратов «переливается» через порог печи. Отходящие сернистые газы очищаются от пыли и направляются в сернокислотное производство. При таком обжиге резко повышается интенсивность окисления, а производительность в несколько раз больше, чем в многоподовых печах. Факт достаточно широкого применения обжига в кипящем слое обусловливается следующими преимуществами обсуждаемого передела [19]:

- циркулирующий в кипящем слое твердый зернистый материал является эффективным передатчиком тепла, что позволяет обеспечить достаточно точное регулирование температуры;

- интенсивное перемешивание сырья в кипящем слое обеспечивает высокую скорость гетерогенных взаимодействий (газ-конденсированные фазы).

Это, в свою очередь, обеспечивает высокую производительность и эффективность окислительных процессов, протекающих в печи кипящего слоя (КС):

- печи КС характеризуются высокой герметичностью;
- обжиг в кипящем слое – достаточно легко регулируемый процесс, что позволяет проектировать печи с высоким уровнем автоматизации.

В свою очередь, налицо и недостатки процесса:

- необходимость предварительной, зачастую трудоемкой, подготовки сырья, в первую очередь по гранулометрическому составу;
- высокие производственные затраты на дутье;

– необходимость строительства печей КС с большим над-
слоевым объемом для завершения реакций во взвешенном
состоянии;

– необходимость установки мощной пылеулавливающей
системы из-за значительного пылевыноса при обжиге.

3.3.2.2. Основы обжига сульфидных материалов в печах КС

Предварительный обжиг сульфидного сырья может
быть целесообразен как в случае дальнейшей переработки
материала гидрометаллургическими, так и пирометаллур-
гическими методами. В первом случае целью предвари-
тельного обжига, в первую очередь, будет являться перевод
цветных металлов из нерастворимой сульфидной формы в
растворимые оксидные и сульфатные формы. Железо, в
свою очередь, преимущественно будет переходить в нерас-
творимые окисленные формы и выводится в кек [20].

В случае применения обжига с последующей пере-
работкой пирометаллургическими методами основным
назначением обжига является частичное окисление суль-
фидного железа для перевода последнего (в окисленной
форме) при плавке преимущественно в шлак. Это позволит
получить более богатые по содержанию цветных металлов
штейны [21].

При этом как в случае пиро-, так и в случае гидроме-
таллургической переработки продуктов обжига одной из
основных задач процесса является частичное удаление из
обжигаемого материала серы (десульфуризация). Степень

десульфуризации определяется по следующему выражению [20]:

$$D = 100 \cdot \left(1 - \frac{S_{\text{кон}}}{S_{\text{исх}}} \right) \cdot a$$

где $S_{\text{кон}}$, $S_{\text{исх}}$ – содержание серы в продуктах отжига и в перерабатываемом сырье соответственно, %масс.; a – выход огарка, %_{отн.}

Итоговую степень десульфуризации материала на практике часто используют в качестве количественного показателя эффективности обжига [21 и др.].

Тем не менее, необходимо иметь в виду, что желаемая степень десульфуризации материала существенно варьируется в зависимости от последующей переработки продуктов обжига. Так, при проведении сульфатизирующего обжига, предваряющего дальнейшую гидрометаллургическую переработку материала, степень десульфуризации составляет порядка 50 %_{отн.} [20]. В свою очередь, степень десульфуризации при реализации обжига перед подачей на плавку достигает 70–75 %_{отн.} и более [21].

При этом степень десульфуризации является принципиально важным показателем обжига, так как характеризует эффективность процесса [21 и др.]. Однако в тоже время чересчур низкое остаточное содержание в материале серы нежелательно. При последующей пирометаллургической переработке низкое содержание серы в продуктах обжига не позволит получить штейн требуемого состава и достаточно богатые по содержанию диоксида серы отходящие газы. Последнее приведет к проблемам с утилизацией печных

газов, т.к. бедные по содержанию диоксида газы не могут быть направлены на сернокислотное производство либо на производство элементарной серы [20]. В свою очередь, если материал с низким остаточным содержанием серы направляется на гидрометаллургическую переработку, то показатели извлечения цветных металлов будут невысокими. Этот факт обуславливается тем, что низкое содержание остаточной серы характерно для переокисленных продуктов, в которых заметная доля цветных металлов представлена в составе нерастворимых шпинельных составляющих [21].

Таким образом, в процессе обжига с точки зрения последующей переработки необходимо контролировать степень десульфатизации сырья. В первую очередь указанный показатель D определяется процессами окисления сульфидных минералов сырья. Вопросам исследования механизма окисления сульфидного материала в различных условиях посвящен широкий круг работ [20].

3.3.2.3. Выплавка медного штейна

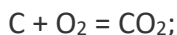
Медный штейн, состоящий в основном из сульфидов меди и железа ($\Sigma(\text{Cu}_2\text{S}, \text{FeS}) = 80\text{--}90\%$) и других сульфидов, а также окислов железа, кремния, алюминия и кальция, выплавляют в печах различного типа: отражательных или электрических печах. Сернистые, чисто медные руды целесообразно перерабатывать в шахтных печах. При высоком содержании серы в рудах целесообразно применять так называемый процесс медно-серной плавки в шахтной печи с

улавливанием газов и извлечением из них элементарной серы.

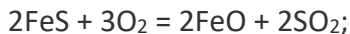
В печь для выплавки медного штейна загружают концентрат (медную руду), известняк, кокс и оборотные продукты. Загрузку ведут отдельными порциями сырых материалов и кокса. Мелкодисперсные частицы концентрата воспламеняются и окисляются (сгорают) в потоке окислителя. Количество тепла, выделяемого при взаимодействии компонентов шихты с кислородом дутья, часто достаточно для плавления частиц. В верхних горизонтах шахты создается восстановительная среда, а в нижней части печи – окислительная. Нижние слои шихты плавятся, и она постепенно опускается вниз навстречу потоку горячих газов. Температура у фурм печи достигает 1500 °С, на верху печи она равна примерно 450 °С. Столь высокая температура отходящих газов необходима для того, чтобы обеспечить возможность из очистки от пыли до начала конденсации паров серы.

В нижней части печи, главным образом у фурм, протекают следующие основные процессы:

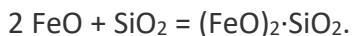
а) сжигание углерода кокса



б) сжигание серы в виде сернистого железа

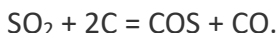
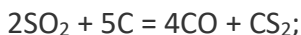
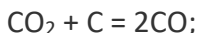


в) образование силиката железа

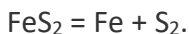


Газы, содержащие CO_2 , SO_2 , избыток кислорода и азот, проходят вверх через столб шихты. На этом пути газов происходит теплообмен между шихтой и ними, а также вза-

имодействие CO_2 с углеродом шихты. При высоких температурах CO_2 и SO_2 восстанавливаются углеродом кокса и при этом образуется окись углерода, сероуглерод и серная окись углерода (COS):

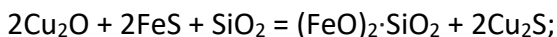


В верхних горизонтах печи пирит разлагается по реакции:

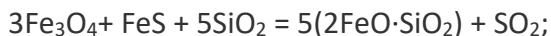
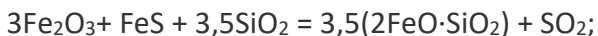


При температуре около 1000°C плавятся наиболее легкоплавкие эвтектики из FeS и Cu_2S , в результате чего образуется пористая масса. В порах этой массы расплавленный поток сульфидов встречается с восходящим потоком горячих газов и при этом протекают химические реакции, важнейшие из которых следующие:

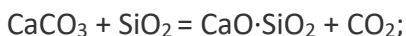
а) образование сульфида меди из закиси меди



б) образование силикатов из окислов железа



в) разложение CaCO_3 и образование силиката извести



г) восстановление сернистого газа до элементарной серы



В результате плавки получают штейн, содержащий 8–15 % меди (Cu); шлак, состоящий в основном из силикатов

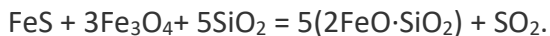
железа и извести; колошниковый газ, содержащий серу и её соединения (S_2 , CO_S , H_2S), и углекислый газ (CO_2). Из газа сначала осаживают пыль, затем из него извлекают серу (до 80 % S).

Чтобы повысить содержание меди в штейне, его подвергают сократительной плавке.

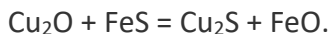
Сократительную плавку осуществляют в таких же шахтных печах. Штейн порционно загружают кусками размером 30–100 мм вместе с кварцевым флюсом, известняком и коксом. Расход кокса составляет 7–8 % от массы шихты. В результате получают обогащенный медью штейн (25–40 % Cu) и шлак (0,4–0,8 % Cu).

При переплавке концентратов применяют отражательные и электрические печи. Иногда обжиговые печи располагают непосредственно над площадкой отражательных печей с тем, чтобы не охлаждать обожженные концентраты и использовать их тепло.

По мере нагревания шихты в печи протекают следующие реакции восстановления окиси меди и высших оксидов железа:



В результате реакции образующейся закиси меди Cu_2O с FeS получается Cu_2S :



Сульфиды меди и железа, сплавляясь между собой, образуют первичный штейн, а расплавленные силикаты железа, стекая по поверхности откосов, растворяют другие ок-

сиды и образуют шлак. Благородные металлы (золото и серебро) плохо растворяются в шлаке и практически почти полностью переходят в штейн.

Образующийся в отражательной плавке штейн на 80–90 % (по массе) состоит из сульфидов меди и железа. Штейн содержит, %: 15–55 меди; 15–50 железа; 20–30 серы; 0,5–1,5 SiO_2 ; 0,5–3,0 Al_2O_3 ; 0,5–2,0 (CaO + MgO); около 2 % Zn и небольшое количество золота и серебра.

Шлак состоит в основном из SiO_2 , FeO, CaO, Al_2O_3 и содержит 0,1–0,5 % меди. Извлечение меди и благородных металлов в штейн достигает 96–99 %.

3.3.2.4. Плавка медных штейнов

Ведущее положение в металлургии меди занимает отражательная плавка (рисунок 3.6), несмотря на то, что её удельный вес в связи с развитием автогенных процессов «Аусмелт» (плавка с турбулентным перемешиванием расплава), «Оутокумпу» (плавка во взвешенном состоянии), процесс Ванюкова (ПВ – плавка в кесонированной по высоте печи) снижается.

В настоящее время до 40 % меди получают с традиционным использованием отражательной плавки (рисунок 3.6).

Отражательная плавка. Сущность процесса отражательной плавки медьсодержащих шихт заключается в том, что нагрев и расплавление шихты осуществляется за счёт тепла от сжигания топлива, отраженного от раскаленных стенок и свода печи.

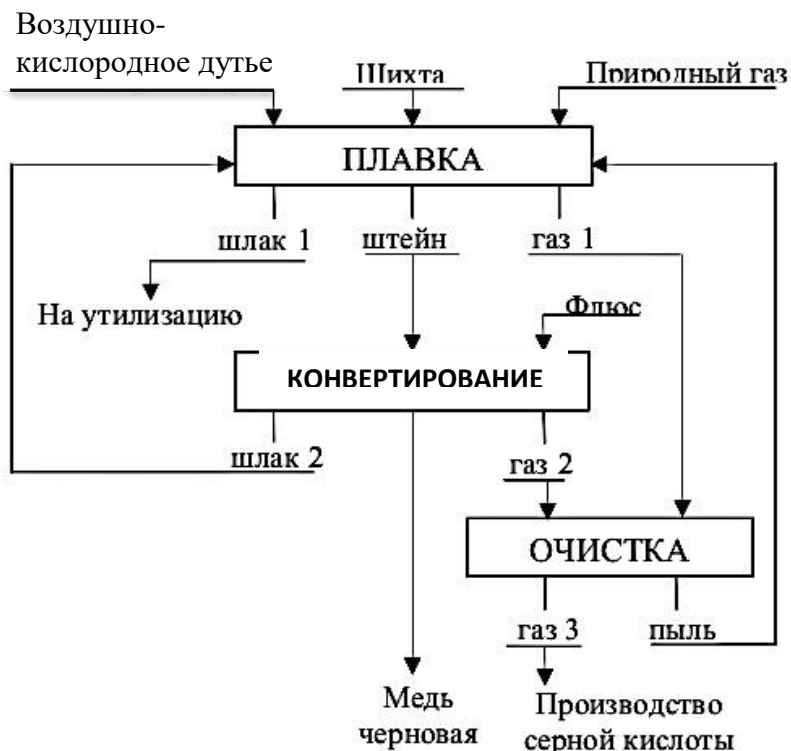


Рисунок 3.6 – Технологическая схема отражательной плавки медных концентратов [17]

*Отражательная печь*_(рисунок 3.7) имеет горизонтально расположенную рабочую зону, и дымовые газы свободно проходят над поверхностью расплава. Размеры печи, м: длина составляет 30–36, ширина 8–10, высота 3,3–3,8; площадь пода печи – до 300 м².

Шихта включает сырой, подсушенный или обожженный концентрат, флюсы (кварц, известняк и оборотные материалы (пыль, конвертерный шлак и пр.) в количестве до

25 % от массы шихты. Выбор состава шихты обусловлен получением штейна с концентрацией меди 18–20 %.

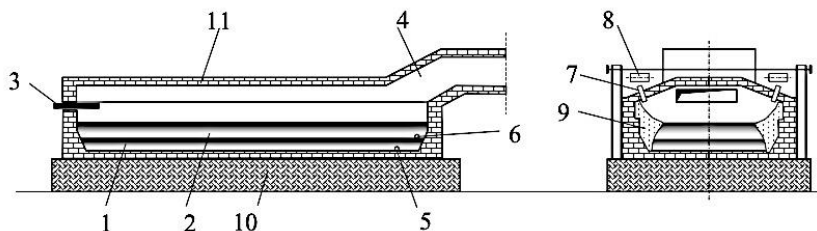


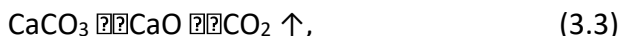
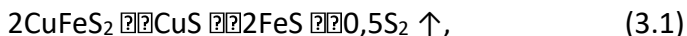
Рисунок 3.7 – Отражательная печь [17]:

1 – штейн; 2 – шлак; 3 – горелка; 4 – аптейк; 5 – летка для выпуска штейна; 6 – летка для выпуска шлака; 7 – загрузочная течка; 8 – транспортер скребковый; 9 – откос шихтовый; 10 – фундамент; 11 – подвесной свод

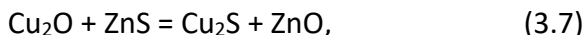
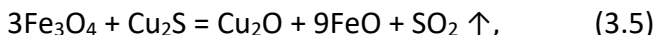
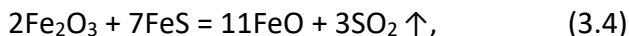
Для отопления отражательных печей используют высококалорийное топливо: качественную каменноугольную пыль, мазут, природный газ. Наиболее часто применяют комбинированное газомазутное отопление. Добавка к природному газу мазута (из расчета около 20 % прихода тепла от сжигания топлива) увеличивает светимость факела и повышает эффективность теплопередачи излучением. Максимальная температура факела в плавильной зоне печи – на расстоянии $1/3$ длины печи от горелки – достигает $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, в хвостовой части печи температура меньше на $250\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Высота ванны в печи составляет $90\text{--}120\text{ см}$, в т.ч. штейна – $30\text{--}60\text{ см}$. Рабочее пространство печи по её длине подразделяют на две зоны: плавильную с шихтовыми откосами ($20\text{--}25\text{ м}$) и зону отстаивания ($10\text{--}15\text{ м}$). Минералогический состав медного концентрата: халькозин Cu_2S ($15\text{--}20\text{ \%}$),

халькопирит CuFeS_2 (10–45 %), пирит FeS_2 (5–50 %), прочие сульфные минералы (галенит PbS , сфалерит ZnS), пустая порода (SiO_2 , CaCO_3 , Fe_2O_3).

В плавильной зоне под воздействием высокой температуры по мере прогревания шихтовых откосов происходят реакции диссоциации:



продукты которых образуют первичный расплав, стекающий с шихтовых откосов, и вступают в реакции обменного взаимодействия:

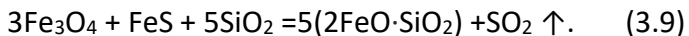


в результате которых оксиды меди сульфидируются неокисленными сульфидами металлов, имеющих меньшее сродство к сере, нежели медь, а вся медь концентрируется в сульфидной фазе плавки – в штейновом расплаве.

Образующиеся оксиды металлов взаимодействуют с крем-неземом с образованием силикатов, формирующих шлак (Me-Fe , Ca , Mg , Zn):



поэтому основной реакцией отражательной плавки является реакция ошлакования железа, в результате которой и осуществляется разделение меди и железа при плавке:



Эти реакции завершаются в жидкой ванне при температурах 1100–1150 °С, где формируется окончательный состав продуктов плавки. При этом пузырьки сернистого газа флотируют мелкие капли штейна, перенося их в шлаковый слой. Если Fe_3O_4 больше, чем может растворить штейн, магнетит оседает на лещадь, образуя тугоплавкие настыли.

Штейн выпускают по мере его накопления через сифон, он по желобу вытекает в ковш, который переносят в конверторное отделение цеха. Типичный состав промышленных штейнов медеплавильных заводов, %: 20–42 Cu, 25–43 Fe, 24–26 S.

Шлак непрерывно стекает по желобу в ковш и направляется в отвал или на грануляцию: его разбивают струей воды на мелкие тотчас же затвердевающие капли – гранулы. Примерный состав шлаков плавки концентратов на штейн, %: Cu 0,45–0,55; SO_2 и SiO_3 32–45; FeO 36–45; CaO 4–10. Обогащение дутья кислородом (35 об. %), помимо улучшения использования топлива, уменьшения количества газов и выноса пыли, позволяет снизить расход флюсов и выход шлака вследствие повышения температуры его плавления. При этом, однако, необходимо учитывать большой износ кладки печей и расход огнеупорных материалов, особенно от сжигания мазута или угольной пыли, а также затраты на получение кислорода.

При работе на воздушном дутье расход природного газа достигает 8 тыс. м³/ч, воздуха – 80 тыс. м³/ч. Удельная производительность печей составляет 3,7–8,7 т/(м²·сутки),

выход шлака – 70–81 % от массы шихты, извлечение меди в штейн – 95,5–97,8 % при концентрации меди в шлаке 0,43–0,51 %.

Особенностью процессов штейно- и шлакообразования в отражательной печи является то, что они осуществляются без участия газовой фазы, т.е. окислительные процессы при плавке протекают только за счёт так называемого «твёрдого кислорода» – высших оксидов железа (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) и меди (CuO). Последние присутствуют в шихте, а также поступают в плавку с оборотными материалами, главным образом – с конвертерным шлаком, обогащенным магнетитом Fe_3O_4 . Поэтому в отражательной плавке нельзя обеспечить требуемую десульфуризацию и получить богатые штейны.

Отражательная плавка отличается простотой конструкции и обслуживания, а также возможностью перерабатывать сырьё широкого диапазона составов. Существенными недостатками отражательной плавки является малая удельная производительность, сложность утилизации серы из газов, отличающихся незначительной концентрацией диоксида серы (2,5–3,0 %) и большой расход топлива. В этом отношении более совершенный вариант – автогенная (т.е. осуществляемая за счёт экзотермических эффектов окисления шихты) плавка медных концентратов во взвешенном состоянии, известная как «финская плавка».

Шахтная плавка руд принадлежит к наиболее старым способам плавки на штейн. Она существует уже несколько столетий и сохраняет своё значение до настоящего

времени. Шахтная печь представляет собой плавильный аппарат с вертикальным рабочим пространством, похожим на шахту. В поперечном сечении шахтные печи имеют прямоугольную форму. Схематическое устройство печи представлено на рисунке 3.8 [61].

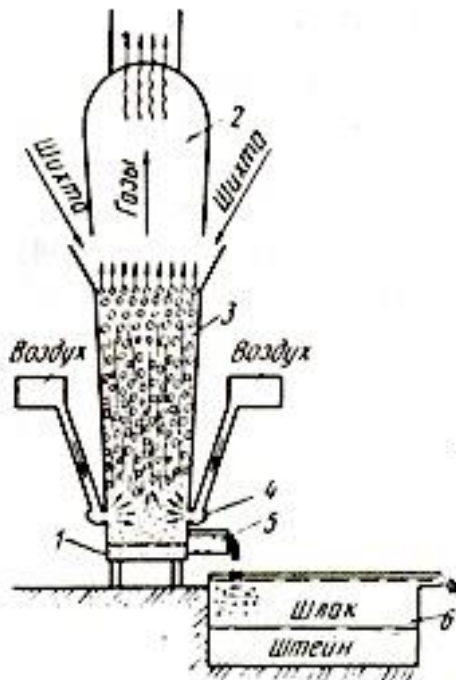


Рисунок 3.8 – Схема устройства шахтной печи [61]:

1 – внутренний горн, 2 – колошник, 3 – шахта печи, выпускной желоб, 6 – наружный (передний) горн

Шихту, состоящую из руды, флюсов и топлива, периодически загружают через загрузочные окна на колошниковой площадке отдельными порциями, называемыми колошами. В нижней части печи через фурмы вдувают воздух. В

области фурм топливо (кокс или сульфиды) сгорает. В результате в этой области развиваются высокие температуры в пределах 1300–1600 °С. Зона высоких температур называется фокусом печи. В фокусе печи происходит плавление шихты и завершается образование продуктов плавки.

Продуктами плавки являются шлак и штейн, которые стекают во внутренний горн. Из внутреннего горна они совместно выпускаются по сифонному жёлобу в передний горн на отстаивание. Раздельный выпуск штейна и шлака осуществляется из переднего горна.

По мере плавления шихта опускается вниз, а на её место загружается новая порция шихты.

Газы, образующиеся в области фурм, поднимаются вверх, пронизывают столб опускающейся шихты и отдают ей свою теплоту. В этих условиях осуществляется теплообмен между газами и шихтой по принципу противотока. Такой теплообмен обеспечивает самый высокий коэффициент использования теплоты, наблюдающийся в металлургических печах. В шахтных печах он достигает 80–85 %.

Одним из необходимых условий успешной работы шахтной печи является предварительное окускование руды. Это достигается методами брикетирования и агломерации. Различают несколько видов шахтных плавков медьсодержащих материалов: восстановительная, пиритная (окислительная), полупиритная и усовершенствованная полупиритная или медносерная плавка.

В современной металлургии меди своё практическое значение сохранили только полупиритная и медносерная

плавки. Восстановительная плавка используется в настоящее время как основной метод получения черновой меди из вторичного сырья. При восстановительной плавке, пригодной для переработки окисленного или вторичного сырья, вся необходимая для процесса теплота получается за счёт сжигания кокса, расход которого составляет не менее 15 % от массы твёрдой шихты.

Пиритная плавка в принципе полностью может протекать за счёт тепла, выделяемого в процессе окисления сульфидов шихты. На практике, однако, в печь всё-таки приходится вводить порядка 2 % кокса для обеспечения стабильного теплового баланса. Пиритная плавка пригодна для переработки руд, содержащих не менее 75 % пирита или 42 % серы. В чистом виде она потеряла своё значение.

Плавка, при которой в исходной шихте не хватает сульфидов для автогенного ведения процесса, и в которой недостаток тепла компенсируют сжиганием топлива, получила название полупиритной плавки. Расход кокса при проведении такой плавки колеблется в пределах 5–12 %. Таким образом, полупиритная плавка занимает промежуточное положение между восстановительной и пиритной плавкой.

Полупиритная шахтная плавка. Основные процессы определяющие ход и характер полупиритной плавки, протекают в фокусе печи (рисунок 3.9), где достигается максимальная температура, порядка 1600 °С, и протекают процессы горения кокса и сульфидов в твёрдом и жидком состояниях, плавления компонентов шихты, штейно- и шлакообразования.

Шахтная печь
 полупиритной плавки
 медных и медноникелевых руд
 и концентратов

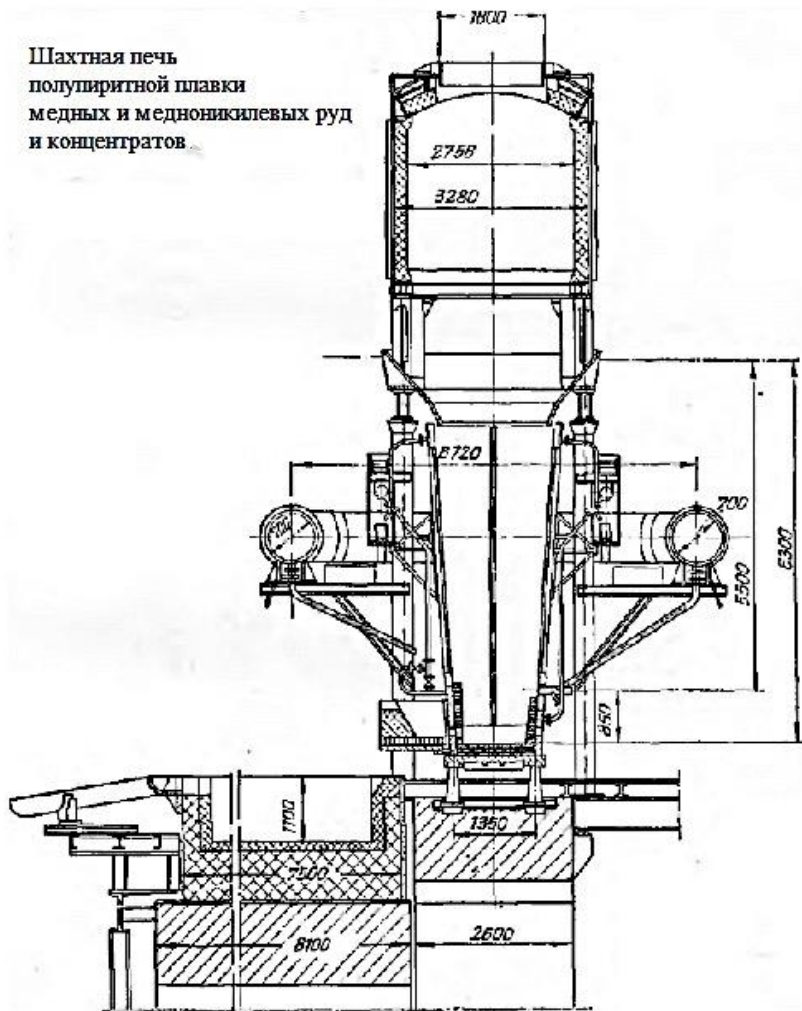
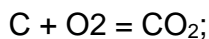
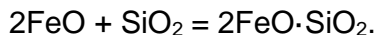
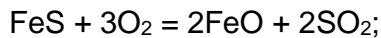


Рисунок 3.9 – Схема устройства шахтной печи
 для полупиритной плавки [62]

В фокусе шахтной печи протекают следующие основные реакции:





Дутьё при проведении полупиритной плавки ведёт с большим избытком воздуха. Избыток составляет до 100 % от теоретически необходимого количества. В результате плавка происходит форсированно и химические реакции в реакционной зоне завершаются быстро. При большом избытке воздуха кислород дутья не успевает полностью израсходоваться в фокусе печи и в значительном количестве поступает в верхние слои шихты, подготовительную зону. В результате этого в верхних слоях шихты наряду с процессами нагрева, сушки и термической диссоциации высших сульфидов и карбонатов происходит горение твердых сульфидов. Обогащение дутья кислородом способствует интенсификации процесса.

Печь покоится на массивном фундаменте. Основание печи – прямоугольную стальную плиту на стальных колоннах – устанавливают на фундаменте. Стены печи собирают из водоохлаждаемых плоских железных коробок – кессонов. На внутренней стороне кессона образуется гарнисаж, который служит как огнеупор. Кессоны в разрезе имеют прямоугольную форму, а по высоте – трапециевидную форму с меньшим основанием внизу. В области фурм ширина печи составляет 1,4 м, – длина от 4 до 7 м. Высота от лещади до колошника – до 7 м. Фурмы для вдувания воздуха закреплены на кессонах. Жидкие продукты плавки (штейн и шлак) непрерывно выпускаются через желоб с порогом в передний горн с овальным поперечным сечением.

Передний горн или отстойник представляет собой железное корыто, футерованное изнутри огнеупорным кирпичом и снабженное 2–4 шпурами для выпуска штейна и желобом для непрерывного удаления шлака. Свода горн не имеет. Им служит корка застывшего шлака. В последнее время на некоторых заводах отстойные горны шахтных печей обогреваются электричеством. Он осуществляется пропусканием электрического тока через слой жидкого шлака с помощью погруженных в него электродов.

Состав шлака колеблется в следующих пределах, %:
 SiO_2 – 35–40; FeO – 45–60; CaO – 3–12; Cu – 0,3–0,4.

Полупиритная плавка характеризуется следующими основными технико-экономическими показателями:

- Удельный проплав, $\text{т}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ 60–120.
- Содержание меди, %:
 - в шихте 15–30;
 - в штейне 30–60;
 - в шлаке 0,5–1,0
- Содержание серы в шихте, % 12–30;
- Степень десульфуризации, % 60–75;
- Извлечение меди в штейн, % 90–92;
- Расход кокса от массы шихты, % 5–12.

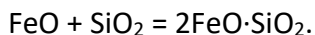
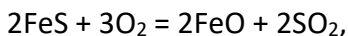
Для полупиритной плавки используется богатая кусковая руда или агломерат, полученный агломерирующим обжигом флотационных концентратов. Полупиритная шахтная плавка является относительно дешевым технологическим процессом. Для ее осуществления не требуется много дорогостоящих огнеупоров. Она строится из относительно

дешевых конструкций и занимает небольшие производственные площади. Ее достоинством является то, что она пригодна для малых масштабов производства, так как печи могут быть построены любой длины. Полупиритная плавка характеризуется высокой производительностью. Недостатком плавки является то, что практически отсутствует рудное сырье для переработки способом полупиритной плавки. Сюда же следует отнести низкую степень комплексности использования сырья.

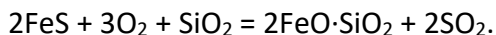
Медно-серная плавка по своей сути представляет собой пиритную плавку высокосернистых руд, содержащих не менее 40–42 % серы, в шахтной печи (рисунок 3.10).

При проведении этой плавки усовершенствован метод обработки печных газов с целью получения серы в элементарном состоянии. Для этого сульфидную руду в смеси с кварцевым флюсом и увеличенным до 12 % количеством кокса плавят в герметизированной шахтной печи с увеличенной высотой. Для медно-серной плавки характерно расположение по высоте печи трех четко выраженных зон: зона окислительного плавления (нижняя), восстановительная зона (средняя) и подготовительная зона (верхняя).

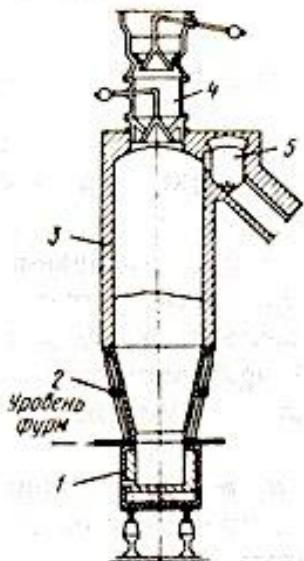
Зона окислительного плавления расположена в области фурм, где развиваются самые высокие в печи температуры до 1200–1450 °С. Она имеет ограниченные размеры. Необходимая для плавки теплота выделяется за счет протекания в этой зоне химических реакций:



Суммирование этих реакций дает основную реакцию, протекающую в окислительной зоне:



При проведении медно-серной плавки не допускается отклонений от стехиометрических соотношений этой реакции.



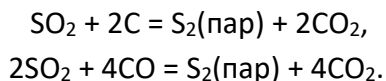
Избыток или недостаток какого либо из реагентов приводит к нарушению теплового режима плавки, сокращению или растягиванию фокуса печи. Весь кислород дутья должен полностью расходоваться в области фурм. Кокс не должен достигать области фурм, так как в этом случае протекание основной реакции нарушается и печь может замёрзнуть от недостаточного выделения тепла.

Рисунок 3.10 – Схема устройства печи для медно-серной плавки [61]:

1 – внутренний горн; 2 – кессонированный пояс; 3 – огнеупорная кладка; 4 – колокольный загрузочный затвор; 5 – газоход

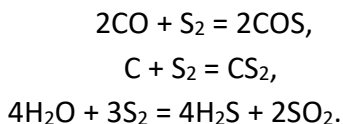
Жидкими продуктами медно-серной плавки являются шлак и штейн, которые стекают во внутренний, а затем в наружный отстойник. Газовая фаза, образующаяся в области фокуса печи, практически полностью состоит из сернистого ангидрида и азота. Она поступает в среднюю восстанови-

тельную зону, которая заполнена раскаленным коксом. В этой зоне протекают химические реакции:

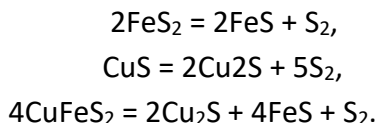


Для обеспечения полного восстановления SO_2 в средней зоне на этом участке печь резко расширяется. Это приводит к резкому уменьшению скорости газов и увеличению времени взаимодействия между реагентами.

В восстановительной зоне возможно также протекание реакций:



Нагретые газы восстановительной зоны пронизывают верхние слои шихты и обогащаются парами серы за счет термической диссоциации высших сульфидов:

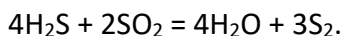
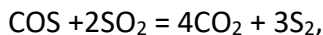
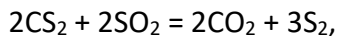


Для осуществления медно-серной плавки применяются печи специальной конструкции. Поскольку температура кипения элементарной серы составляет $441,5^\circ\text{C}$, то в верхней части печи необходимо поддерживать температуру $500\text{--}550^\circ\text{C}$. При этой температуре элементарная сера находится в парообразном состоянии. Поддержание высокой температуры обеспечивается футеровкой верхней части печи огнеупорным материалом, что значительно снижает потери тепла.

Во избежание обратного окисления серы печь герметизируют и поддерживают в ней избыточное давление. Герметизация печи обеспечивается установкой загрузочного устройства колокольного типа.

При загрузке шихта сначала поступает на верхний колокол, затем пропускается в межколокольную емкость и оттуда после закрытия верхнего колокола загружается в печь. Продуктами медно-серной плавки являются медный штейн, шлак и содержащие серу газы. Поскольку десульфуризация в процессе медно-серной низка, то в результате получаются бедные по меди штейны. Содержание в них меди колеблется в пределах 10–15 %. Переработка таких штейнов экономически нецелесообразна. Поэтому они перед конвертированием подвергаются концентрационной (сократительной) плавке в отдельной шахтной печи. В результате концентрация меди в штейне возрастает до 40–42 %.

Газы, выходящие из печи, помимо N_2 , CO_2 , H_2O , содержат пары элементарной серы, ядовитые компоненты SO_2 , H_2S , CS_2 , COS и другие. Они направляются в химический цех для получения из них элементарной серы. Для разрушения ядовитых компонентов газа в химическом цехе создаются условия для протекания реакции:



Медно-серная плавка характеризуется следующими основными технико-экономическими показателями: удельный проплав, т/(м²·сут) 40–50. Расход кокса, % от обрабаты-

ваемой руды составляет 9,5–12 Выход продуктов плавки, % от руды: штейна – 22–36 и шлака – 67–85. Содержание меди в штейне, % – 5–15 Извлечение меди в штейн, % – 90–94 Извлечение серы в газы, % – 65–75 Извлечение серы из газов, % – 85–90. Содержание серы в товарном продукте, % – 99,6–99,95

Плавка во взвешенном состоянии. В настоящее время процесс фирмы «Оутокумпу» является наиболее освоенной технологией автогенных способов переработки медных сульфидных концентратов, получившей наибольшее распространение в мировой практике (рисунок 3.11).

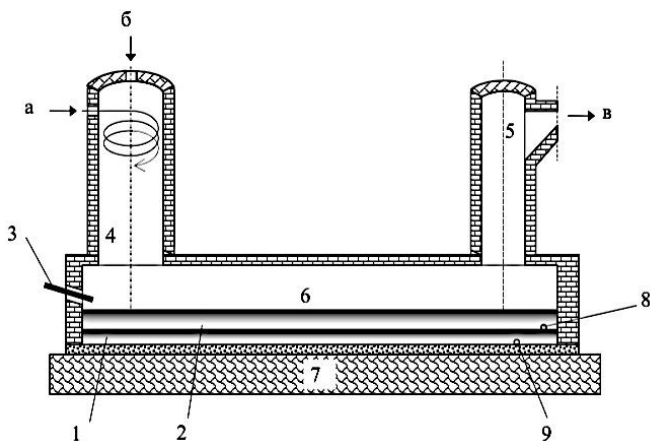


Рисунок 3.11 – Печь взвешенной плавки [17]:

1 – штейн; 2 – шлак; 3 – горелка; 4 – реакционная шахта; 5 – аптейк; 6 – отстойник; 7 – фундамент; а – подача измельченного концентрата; б – ввод дутья; в – выход газов

Плавкой во взвешенном состоянии называют плавку (рисунок 3.12), совмещенную с обжигом, при которой шихту вдвывают в печь подогретым воздухом или кислородом. При

этом обжиг сульфидов происходит во время полета частиц – во взвешенном состоянии, поэтому он сопровождается высокой десульфуризацией, достигающей 75 %.

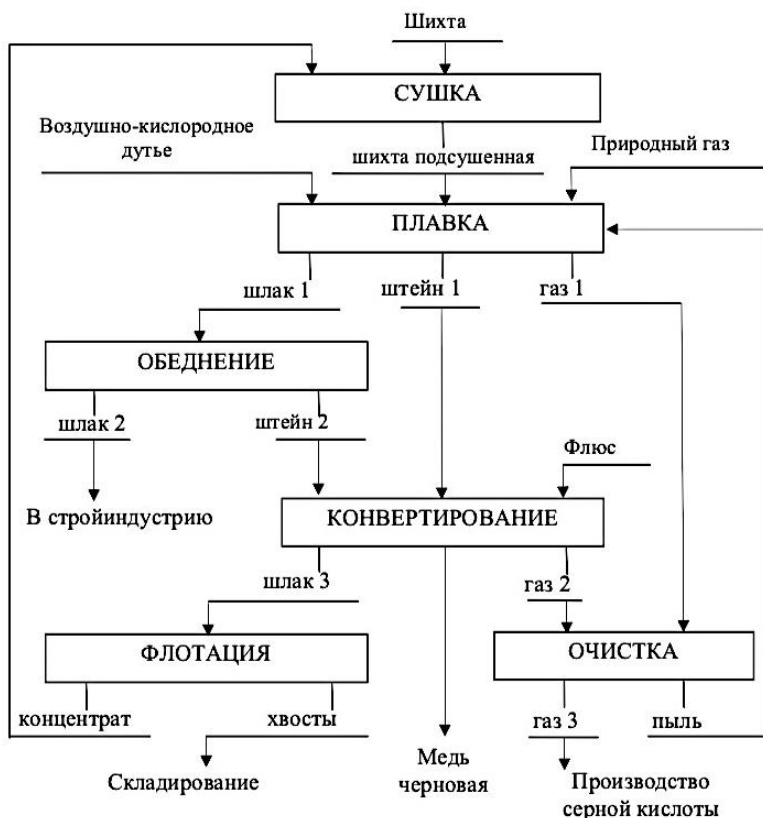


Рисунок 3.12 – Технологическая схема плавки медных концентратов во взвешенном состоянии [17]

Смесь различных концентратов (концентрация меди 24–30 %) и флюса (кварцевый песок) складывают в бункерах и далее подают на сушку в барабанных печах до конечной влажности не более 1 %. Из сушильного отделения шихту

пневмотранспортом направляют в бункер, откуда её подают в печь (см. рисунок 3.11).

Средняя крупность концентрата составляет 0,07 мм. Флюсы дробят до 4–6 мм. Желательно пользоваться золото-содержащими флюсами, самостоятельное извлечение благородных металлов из которых невыгодно; при плавке золото и серебро переходят в штейн. Шихта при помощи специальной горелки вдувается кислородно-воздушной смесью (концентрация кислорода в дутье 35–80 объёмн. %) в плавильную шахту печи, где сульфидные частицы воспламеняются и сгорают в потоке окислителя.

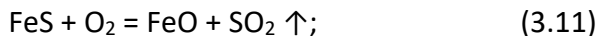
Количество тепла, выделяемого при взаимодействии компонентов шихты с кислородом дутья, достаточно для плавления частиц, и в нижнюю часть реакционной шахты попадают капли первичного расплава. Расплавленные частицы шихты накапливаются в отстойнике печи, где происходит взаимодействие между сульфидами и оксидами.

Путь частиц концентрата в полете удлиняют, устраивая над передней частью печи цилиндрическую шахту, а воздух предварительно подогревают теплом отходящих газов до 500 °С (см. рисунок 3.11). При вдувании шихты кислородом тепла достаточно для плавления и перегрева расплавов, дополнительного топлива не требуется, поэтому такую плавку называют автогенной.

С помощью горелки вместе с шихтовыми материалами в печь вводят подогретое дутье: воздух или кислородно-воздушную смесь в количестве, необходимом для замыкания теплового баланса процесса. Скорость падения частиц

зависит от их диаметра и при плавке сульфидных концентратов не превышает 1 м/с, в связи с чем диаметр шахты составляет 3,0–5,5 м, а ее высота – 4,5–12,0 м.

Химизм процессов плавки во взвешенном состоянии по существу тот же, что и в отражательной плавке: десульфуризация высших сульфидов и карбонатов, а также окисление сульфидов практически полностью – за счёт кислорода дутья:



избирательное сульфидирование оксида меди и концентрирование меди в штейне; ошлакование оксида железа и перевод его в шлак.

Процессы формирования шлака и штейна преимущественно развиваются в ванне печи, отстойная зона которой подобна отстойной зоне отражательной печи.

Отстойная зона печи обеспечивает пребывание в ней шлака в течение 5–7 ч и имеет размеры, м: длина – 12–32, ширина – 3,5–10.

Из-за малой концентрации азота в дутье концентрация SO_2 в отходящих газах достигает 75 % и после очистки от пыли концентрированный сернистый ангидрид легко сжигать. Эти газы с температурой 1300–1400 °С поступают в котёл-утилизатор, где улавливается основная часть пыли, их температура уменьшается до 350–400 °С и вырабатывается пар, используемый для подогрева дутья и для бытовых нужд. После пылеочистки в электрофильтрах газы направляются на производство серной кислоты.

Использование кислородно-воздушного дутья позволяет сократить объем печных газов до 35–88 тыс. м³ с соответствующим увеличением в них концентрации SO₂, что позволяет практически полностью утилизировать серу шихты и исключить имеющиеся выбросы SO₂ в атмосферу.

Производительность плавки во взвешенном состоянии достигает 13 т/(м²·сут). Благодаря высокой десульфурзации, при взвешенной плавке получают богатые штейны (до 60 % Cu) и соответственно – богатые шлаки (до 2 % Cu), которые требуют обеднения. Медный штейн периодически выпускают из печи и направляют на конвертирование. Шлак идёт на обеднение в электропечь, куда загружают кокс.

Процесс «Аусмелт». Сегодня в мире работает более 20 печей «Аусмелт».

В данном процессе «Аусмелт» используется вертикальная цилиндрическая печь (высотой 13 м, наружным диаметром 4,5 м), оборудованная погружной вертикальной фурмой длиной до 17 м и диаметром 0,5 м (рисунок 3.13), состоящей из концентрически расположенных стальных труб. Фурму, состоящую из набора концентрически расположенных стальных труб, закрепляют на подъёмнике, расположенном над печью в центральной её части. Реакционная зона у конца фурмы в зависимости от вида дутья – окислительная, восстановительная или нейтральная.

Номинальное заглубление горелки в шлак составляет 20 см, что обеспечивает турбулентное перемешивание расплава.

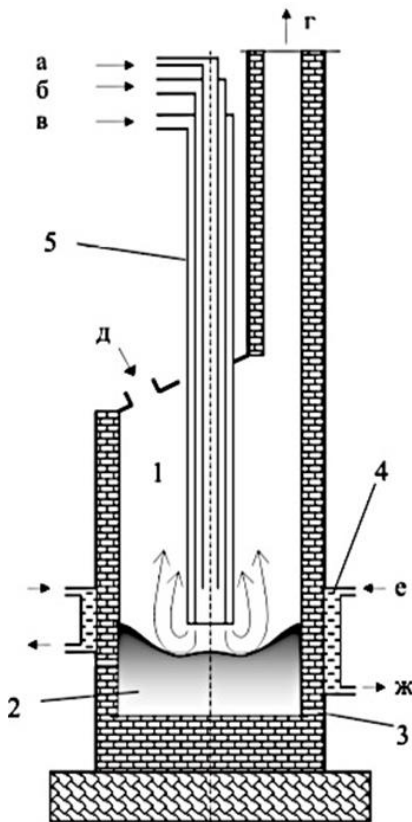


Рисунок 3.13 – Печь «Аусмелт»: а – природный газ; б – кислород; в – воздух; г – газы; д – концентрат, флюсы; е, ж – вода 1 – реакционная шахта; 2 – расплав штейно-шлаковый; 3 – выпуск расплава; 4 – водяной холодильник; 5 – фурма

По мере разрушения концевой части фурмы её продолжают опускать без остановки работы печи. Фурму заменяют лишь когда разрушится примерно 1 м её концевой части.

Подвергнутую замене фурму затем восстанавливают, приваривая новую концевую часть и новый набор труб из нержавеющей стали.

Печь отличается простой конструкцией, высокой производительностью – 45 тыс. т/год – по штейну с концентрацией меди до 58 % Cu. Производительность печи процесса «Аусмелт» по концентрату достигает величины 600 тыс. т/год.

У печи «Аусмелт» малый пылевынос (около 1 %),.

Достоинством технологии печи процесса «Аусмелт» является также и то, что печь может быть остановлена или

находиться на горячем холостом ходу в течение длительно-го периода и при этом имеется возможность её оперативно-го разогрева в обеспечение технологической схемы процес-са «Аусмелт» (рисунок 3.14).

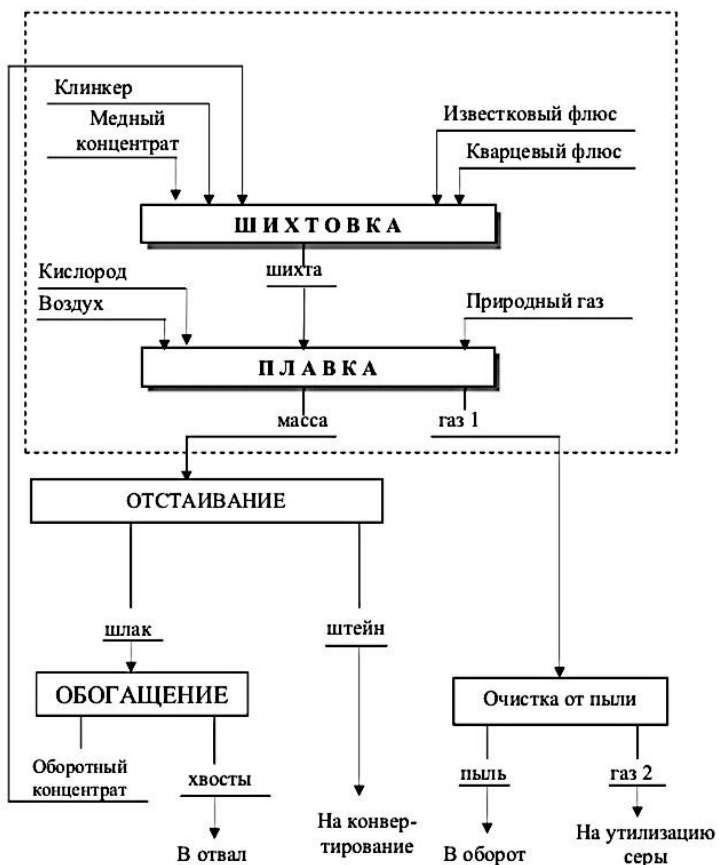


Рисунок 3.14 – Принципиальная технологическая схема выплавки штейна способом «Аусмелт» [17]

Процесс «Айзасмелт» разработан фирмой «Маунт Айза» (Австралия) и включает использование плавильной

печи «Айзасмелт», которая работает в непрерывном режиме, периодический процесс конвертирования и рафинирования меди (рисунок 3.15).

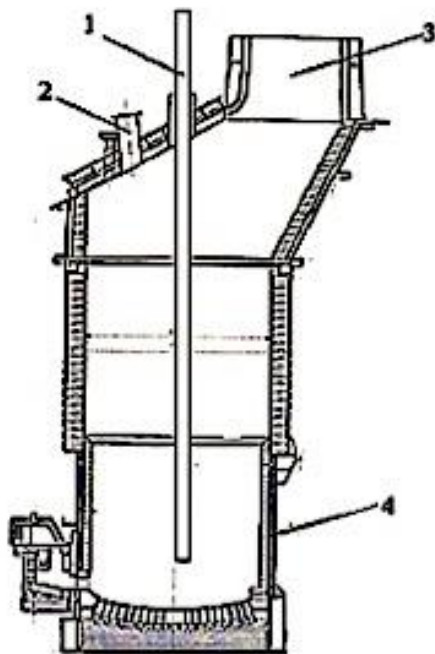


Рисунок 3.15 – Схема устройства печи «Айзасмелт» [61]:

1 — загрузочная воронка для подачи шихты; 2 — погрузная фурма; 3 — аптейк; 4 — водоохлаждаемые кессоны

Штейновый и шлаковый расплавы периодически выпускаются из плавильной печи в электропечь, где происходит расслоение шлаковой и штейновой фаз. Шлак после гранулирования направляется в отвал, а штейн поступает на конвертирование. Черновая медь подвергается огневому рафинированию в цилиндрической наклоняющейся печи.

Анодная медь разливается в аноды и поступает на электролитическое рафинирование. Конвертерный шлак направляется в электропечь для обеднения, а шлак из рафинировочной печи направляется на конвертирование.

Печь «Айзасмелт» представляет собой вертикальный стальной цилиндр высотой около 12 м и диаметром 4,6 м, футерованный изнутри хромомagneзитовым кирпичом. Толщина футеровки составляет порядка 0,55 м. В свод печи вмонтирована радиационная секция котла-утилизатора, представляющая собой трубчатую мембрану. В своде печи имеются отверстия для введения вертикальной подвижной фурмы, горелки и загрузки шихты. У основания газоотвода монтируется дополнительный медный блок для защиты газоотводящей системы от всплесков расплава.

Загрузка увлажненной гранулированной шихты осуществляется с помощью ленточных конвейеров через загрузочные отверстия в своде печи. Шихта состоит из медьсодержащего концентрата, кокса и флюсов, в качестве которых используются известняк и золотосодержащая кварцевая руда. Шихта содержит порядка 81,9 % медного концентрата, 14,6 % кварцевой руды, 2 % известняка и 1,5 % кокса. Влажность шихты составляет порядка 8 %, крупность гранул не должна превышать 15 мм.

Расплавленные продукты печи штейн и шлак периодически выпускаются через водоохлаждаемые выпускные отверстия, расположенные на определённой высоте для полного выпуска расплава из печи перед длительной остановкой печи или заменой футеровки. Глубина расплава в

печи составляет порядка 1,5–2 м. Температура расплава составляет порядка 1180 °С. Остальная часть высоты печи используется для реакций догорания и высвобождения газа из шлака и перехода их в котел-утилизатор, который установлен непосредственно после печи.

Поток отходящего газа контролируется путем использования вытяжного вентилятора для создания минимального разряжения в печи, что предотвращает поступление технологических газов в атмосферу цеха. Отходящие газы имеют температуру порядка 1200 °С. После котла-утилизатора температура отходящих газов составляет ≈ 350 °С. Содержание SO_2 в отходящих газах составляет ≈ 8 –20 %.

Дутье, обогащенное кислородом, подается печь через вертикальную выдвижную фурму, которая погружается в шлаковый расплав. Во время первоначального разогрева печи через отверстие для фурмы в печь вводится специальная горелка. Для поддержания теплового режима в печи в процессе выпуска расплава температура в ней поддерживается за счет сжигания дизельного топлива в стационарной горелке. Положение фурмы в шлаковой ванне тщательно контролируется.

При изменении уровня расплава фурма с помощью специального устройства передвигается с тем, чтобы ее наконечник был всегда погружен в расплав на постоянную глубину. Фурма устроена таким образом, что при эксплуатации изнашивается только ее наконечник.

По мере износа нижней части фурмы на определенную высоту она извлекается из печи и к ней приваривается

новый наконечник. Схема устройства фурмы «Айзасмелт» приведена на рисунке 3.16.

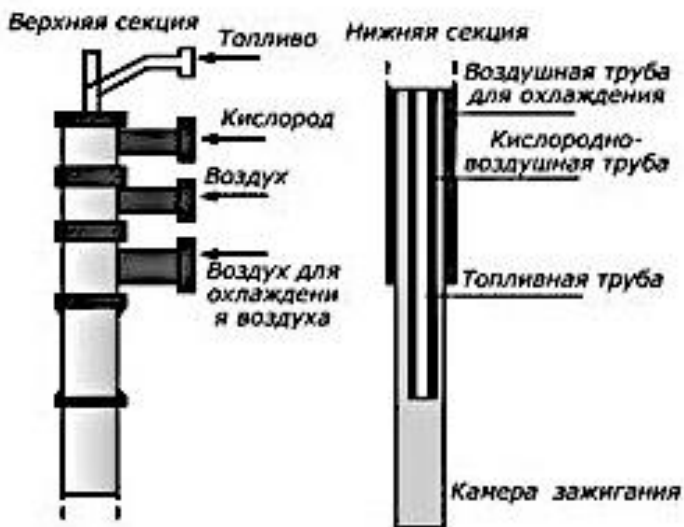


Рисунок 3.16 – Устройство фурмы «Айзасмелт»

Помимо расплава из плавильной печи в электрическую печь загружают конвертерный шлак, флюс, кокс и возвраты. В качестве флюса используют известняк. Добавление кокса осуществляют с целью восстановления магнетита конвертерного шлака и кислорода штейна. Расход кокса составляет порядка 3 %, а известняка порядка 18 % от массы штейна. Три электрода, погруженные в слой шлака, обеспечивают хороший прогрев расплава за счет пропускания через слой шлака электрического тока. Температура расплава в печи поддерживается в пределах 1185–1200 °С.

Штейн, выпускаемый из печи, содержит около 60 % Cu, 10 % Fe, 22 %, S, 3,6 % Pb и 2,6 % Zn. Содержание меди в

отвальном шлаке не превышает 0,8 %. Вынос пыли из печи не превышает 2 %.

Из электрической печи штейн периодически сливают в ковш и направляют на процесс конвертирования.

Помимо штейна в конвертер загружают шлак из анодной печи и кварцевый флюс. Продуктами конвертирования является черновая медь, содержащая 98,3 % Cu, конвертерный шлак и отходящие газы. Конвертерный шлак содержит 7,3 % Cu и направляется на переработку в электропечь, а отходящие газы, содержащие до 10 % SO₂, на производство серной кислоты.

Полученная в конвертере черновая медь разливается в аноды и направляется на огневое рафинирование. Огневое рафинирование меди осуществляется в наклоняющейся цилиндрической печи. Окислительное рафинирование осуществляется путём продувки через расплав меди сжатого воздуха. В процессе окислительного рафинирования вредные примеси окисляются и переходят в шлак.

По окончании окислительного рафинирования образующийся шлак, содержащий 55 % Cu, удаляется из печи, разливается в изложницы, охлаждается и направляется на переработку в анодную печь. После окислительного рафинирования медь содержит достаточное количество кислорода в виде Cu₂O.

Удаление кислорода из меди осуществляется на стадии восстановительного рафинирования. Восстановительное рафинирование осуществляется подачей восстановителя в расплавленную массу. В качестве восстановителя ис-

пользуется дизельное топливо, которое подается в струе сжатого воздуха. Количество восстановителя должно обеспечивать полное сгорание кислорода воздуха. В противном случае будет иметь место поглощение кислорода воздуха расплавленной медью.

Анодная медь содержит порядка 99,31 % Cu. Очищенная от примесей расплавленная медь карусельной машиной разливается в анодные изложницы. После охлаждения аноды направляются на электролитическое рафинирование.

Особенностью электролитического рафинирования меди в процессе «Айзасмелт» является использование нерасходуемых катодов, изготовленных из нержавеющей стали. Электролитическое рафинирование осуществляется в ваннах, изготовленных из полимерного бетона. Каждая ванна содержит 50 анодов и 49 катодов. Масса анода составляет 405 кг. Электролиз проводят при плотности тока порядка 292 А/м². Цикл наращивания катодов составляет 7 дней. Масса катодного осадка составляет 57 кг. Сдирка катодов осуществляется с помощью катодосдирочной машины. Цикл растворения анода составляет 21 сутки.

Выход анодного скрапа составляет порядка 14 %. Катодный выход по току составляет 95 %. Электролит содержит 50 г/л Cu и 160 г/л H₂SO₄. Для регенерации электролита часть его выводится из процесса и направляется на регенерацию. На регенерацию поступает электролит, содержащий до 50 г/л меди. Регенерация электролита осуществляется в три стадии в электролитических регенеративных ваннах. В

ваннах регенерации в качестве катодов используются листы из нержавеющей стали, а в качестве анодов – свинцово-серебряный сплав.

Первичное обезмеживание электролита осуществляется при плотности тока 280 A/m^2 . Электролиз ведут до содержания меди в электролите 35 г/л . В результате первой стадии обезмеживания получают товарную медь. В результате второй стадии обезмеживания содержание меди в электролите снижается до $5\text{--}6 \text{ г/л}$. В результате второго обезмеживания получают катодную медь, загрязненную мышьяком и висмутом, которая направляется на огневое рафинирование в анодную печь. На последней стадии обезмеживания содержание меди в электролите снижается до $0,3 \text{ г/л}$. На этой стадии обезмеживания медь вместе с мышьяком осаждается на дне ванны в виде порошка. Образующийся мышьяковистый шлам содержит до 45% Cu и до 55% As . После фильтрации мышьяковистый шлам брикетируется и направляется в анодную печь.

Очищенный от меди раствор содержит $170 \text{ г/л H}_2\text{SO}_4$. После очистки в анионообменных колоннах от Ni , Fe , Cu , Sb и Bi сернокислый раствор возвращается в голову процесса электролитического рафинирования для приготовления электролита. Продуктами процесса электролитического рафинирования меди является катодная медь и шлам. Содержание меди в катодном осадке составляет $99,99 \%$. Шлам, содержащий благородные металлы, селен и теллур, направляются на переработку с целью извлечения этих ценных компонентов.

Процесс «Мицубиси» представляет собой непрерывную автогенную плавку, предназначенную для прямого получения черновой меди. При осуществлении этого процесса все основные стадии – плавление, конвертирование и обеднение шлаков проводят в отдельных стационарных печах. При этом промежуточные продукты непрерывно перетекают из одного агрегата в другой. Схема установки для плавки медных концентратов по способу «Мицубиси» приведена на рисунке 3.17.

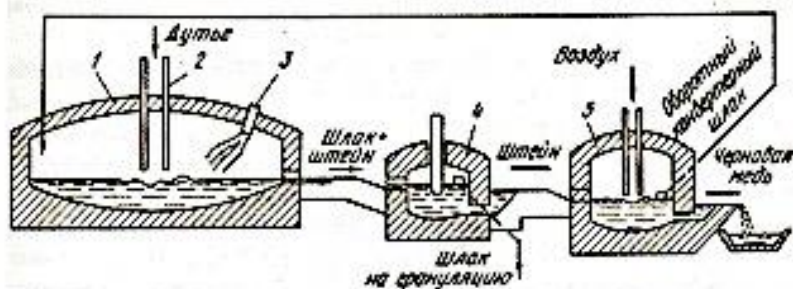


Рисунок 3.17 – Схема установки для плавки медных концентратов по способу «Мицубиси»[61]:

- 1 – плавильная печь; 2 – вертикальные фурмы-сопла; 3 – горелка;
4 – электропечь для разделения штейна и шлака и обеднения шлака; 5 – печь для конвертирования

При проведении процесса сухой сульфидный концентрат в смеси с флюсами вдувают в плавильную печь через вертикальные фурмы-сопла. При этом нижние концы фурм располагаются в непосредственной близости от поверхности расплава, что обеспечивает интенсивное перемешивание расплава. В плавильной печи протекают все основные физико-химические процессы, в том числе процессы штейно- и шлакообразования. Штейн и шлак непрерывно

и самотёком по обогреваемому жёлобу перетекают в электрическую печь.

При проведении процесса сухой сульфидный концентрат в смеси с флюсами вдувают в плавильную печь через вертикальные фурмы-сопла. При этом нижние концы фурм располагаются в непосредственной близости от поверхности расплава, что обеспечивает интенсивное перемешивание расплава. В плавильной печи протекают все основные физико-химические процессы, в том числе процессы штейно- и шлакообразования. Штейн и шлак непрерывно и самотёком по обогреваемому жёлобу перетекают в электрическую печь. Разогрев расплава в электрической печи пропусканием через слой шлака электрического тока, для чего в слой шлака погружаются электроды. В электропечи одновременно протекает процесс обеднения шлаков. Обеднённые шлаки содержат 0,4–0,5 % меди. Отстоявшийся в печи штейн через сифон непрерывно перетекает в печь конвертирования. Конвертирование осуществляется воздухом. Дутьё в печь подаётся через вертикальные сопла-фурмы. Конверторные шлаки содержат 13–18 % меди и возвращаются для переработки в плавильную печь. Полученная черновая медь сливается в обогреваемый миксер и поступает на огневое рафинирование. Отходящие газы всех печей объединяются и поступают на производство серной кислоты. Содержание SO_2 в отходящих газах составляет около 12–15 %.

Плавка в жидкой ванне. Это высокоэффективная отечественная разработка автогенной технологии плавки суль-

фидного сырья – процесс Ванюкова (ПВ), используемая на предприятиях цветной металлургии России и за рубежом. Первый комплекс ПВ был введен в эксплуатацию на медном заводе Норильского горно-металлургического комбината в 1977 г.

В системе загрузки печи (рисунок 3.18) имеются бункера для накопления подготовленных к обработке медных концентратов (70–75 % шихты), кварцевой золотосодержащей руды и известняка (20–25 %), оборотных материалов (клинкер, выломки – до 5 %) и других компонентов. Химический состав шихты, %: Cu 10–15; Zn 3,0–4,5; S 25–35; Fe 28–32; SiO₂ 13–17. Расход шихты – 45–85 т/ч, производительность по шихте – 1200–2400 т/сутки.

Шихта на ванну барботируемого расплава, где подвергается физико-химическим превращениям с образованием продуктов плавки – штейна, шлака и запыленных отходящих газов.

Печь кессонирована по всей высоте. С каждой стороны в нижнем ряду кессонов в работе находится по 21 фурме, в верхнем ряду – по 12 фурм. Через фурмы нижнего ряда в расплав подают кислородно-воздушную смесь и природный газ. Глубина погружения фурм в расплав поддерживается в пределах 0,3–0,6 м. Фурмы верхнего ряда применяются для отопления печи природным газом в период ее останова, а также для дожига элементной серы в процессе плавки сульфидной шихты.

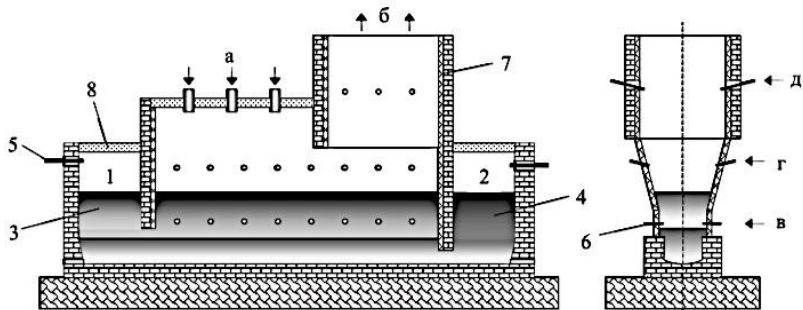


Рисунок 3.18 – Печь ПВ [17]:

1 – шлаковый сифон; 2 – шейный сифон; 3 – шлак; 4 – шейн; 5 – горелка; 6 – фурма; 7 – медная водоохлаждаемая плита; 8 – чугунная водоохлаждаемая панель; а – концентрат и флюсы; б – газы; в, д – кислородно-воздушная смесь; г – природный газ

Печь работает в непрерывном режиме загрузки, плавки, выпуска жидких продуктов плавки и эвакуации отходящих газов. При неизменном расходе кислорода температура ванны расплава регулируется соотношением «кислород/воздух» дутья, подаваемого через фурмы нижнего ряда в расплав при заданном соотношении «кислород дутья – загрузка шихты». Миксеры шейна (40–60 % Cu) и шлака (0,8–1,0 % Cu) являются накопителями расплавов и предназначены для их непрерывного приема из печи по обогреваемым переточным желобам и слива в ковши и шлаковозные чаши.

Технологический кислород на обогащение воздушно-го дутья (концентрация 95 % O₂, давление 200 кПа) вырабатывается на двух разделительных блоках с суммарной производительностью 22 тыс. м³/ч. Расход кислородно-воздушной смеси – до 20 тыс. м³/ч, обогащение дутья кислоро-

дом – до 87 об. %. Технологические газы процесса Ванюкова (почти до 40 тыс. м³/ч, концентрация SO₂ 36–42 об. %) для утилизации тепла проходят котел-утилизатор (давление пара до 4,5 МПа), температура газов на входе в котел составляет около 1250 °С, а на выходе – до 400 °С. Затем газы проходят очистку от пыли в электрофильтрах (КПД очистки 97,5–98,0 %) и затем с концентрацией SO₂ 20–25 % поступают в сернокислотный цех.

3.4. Конвертирование медного штейна

3.4.1. Краткие сведения о процессе конвертирования

Независимо от способа, которым выплавлен штейн из руды или концентрата, дальнейшая переработка его в принципе одинаковая. Штейны имеют состав, %: 16–25 Cu; 36–49 Fe; 1–2 SiO₂; 0,5–1,0 CaO и отличаются главным образом концентрацией меди и железа.

Переработка штейнов осуществляется в конвертерах горизонтального типа диаметром до 4 м, длиной до 10 м, вместимостью до 100 т меди (выплавляется за 1 технологическую операцию). Конвертер футерован хромо-магнетитовым кирпичом. Механическая передача обеспечивает возможность поворачивания конвертера в обе стороны на 1 оборот (рисунок 3.19). На корпусе укреплены бандажи – опорные и ведущий, находящийся в зацеплении с шестерней редуктора электродвигателя, которым конвертор может поворачиваться в обе стороны на 360 градусов. На боковой поверхности имеется горловина, через которую заливают штейн, скачивают шлак, разливают медь и отводят газы. В

рабочем положении она направлена вверх и помещается под напыльником, соединенным с отводящими газоходами. Края напыльника плотно примыкают к корпусу конвертера, предупреждая разбавление газов атмосферным воздухом.

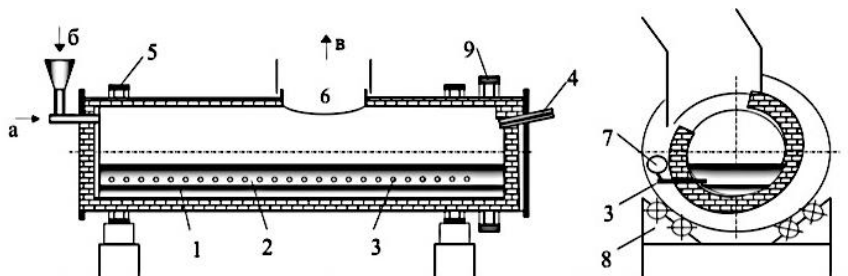


Рисунок 3.19 – Конвертер в рабочем положении [17]:

1 – штейн; 2 – шлак; 3 – фурма; 4 – горелка; 5 – бандаж;
6 – горловина; 7 – воздухопровод; 8 – опора; 9 – венцовая
шестерня; а – сжатый воздух; б – шихта (флюсы); в – газы

По одной из образующих корпуса конвертера установлены фурмы, соединенные с коллектором сжатого воздуха (2,0–1,5 атм).

Фурма имеет шаровой клапан, стальной шарик которого в рабочем положении перекрывает выход воздуха наружу, а при прочистке ломиком отходит в гнездо. Газы через напыльник поступают в сборный газоход, а из уже из него – в пылевую камеру, электрофильтр, а затем – на производство серной кислоты.

3.4.2. Процесс конвертирования

Продувка штейна в конвертере состоит из двух периодов (рисунок 3.20).

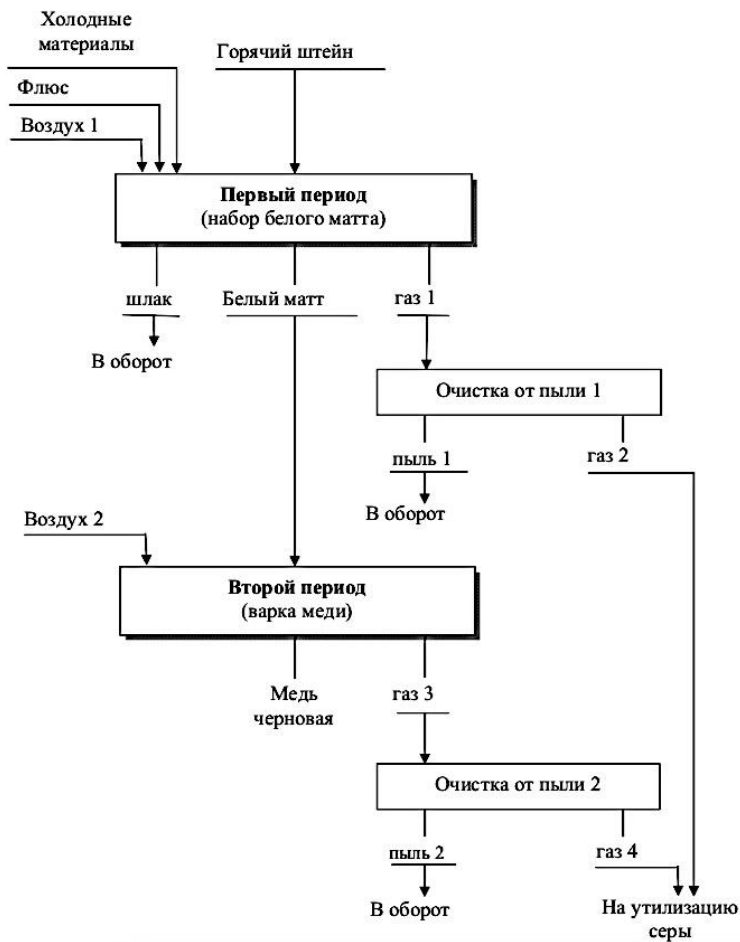
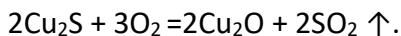
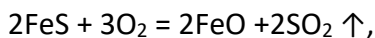


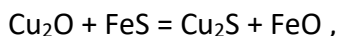
Рисунок 3.20 – Принципиальная технологическая схема конвертирования медного штейна

Содержание первого периода конвертирования: окисление сульфида железа, ошлакование образующейся закиси железа добавляемым кварцем с получением белого штейна (белого матта) и шлака. Воздух, вдуваемый через фурмы в жидкий штейн, энергично его перемешивает. На

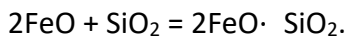
поверхности воздушных пузырьков протекают реакции окисления FeS и Cu₂S:



Возникающий при этом оксид меди сульфидируется по реакции:

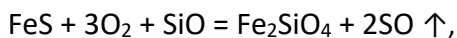


а FeO связывается в силикат Fe₂SiO₄ кварцем:



Загрузку кварца (крупностью 6–20 мм) начинают с продувки расплава. Желательно применять золотосодержащие или медистые кварциты, чтобы извлечь дополнительно медь и золото, однако содержащие не менее 80 % SiO₂, чтобы не повышать выход шлака.

Таким образом, в первом периоде в результате продувки воздуха может окислиться лишь сульфид железа; только после окисления всего сульфида железа образуется оксид меди Cu₂O. Поэтому в первом периоде из медного штейна удаляют сернистое железо, а медь в виде сульфида концентрируется в штейне. Суммарная реакция окисления FeS в присутствии кварца в этом периоде:

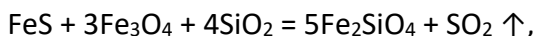


служит основным источником тепла и накопления его в конвертере для второго периода плавки. Шлак сливают через горловину, наклоняя конвертор.

Вследствие переокисления сульфида железа при недостатке кварца у фурм (в области интенсивной продувки):



получаемые шлаки обогащены магнетитом Fe_3O_4 , который ограниченно растворим в расплавленной массе и образует на футеровке тугоплавкие настывы. Присутствие магнетита в шлаке увеличивает его вязкость и, следовательно, механические потери меди с ним. В связи с повышенной концентрацией в шлаке меди он вовлекается в переработку в предыдущей плавке на штейн непосредственно или после флотационного обогащения. Равномерная подача измельченного кварца и достаточно высокая температура способствуют восстановлению магнетита по реакции:



получению достаточно жидких шлаков и снижению потерь с ними меди.

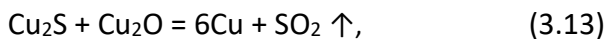
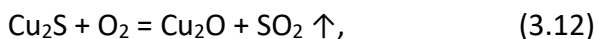
Конвертерные шлаки, образующиеся в первом периоде, имеют ориентировочный состав, мас. %: Cu 1,5–2,5, SiO_2 17–28, Fe 60–70, в том числе в виде Fe_3O_4 до 25. В них меньше магнетита, чем больше концентрация оксида кремния. Для доизвлечения меди из шлака его возвращают в предыдущую операцию выплавки штейна или после грануляции обогащают флотационным методом.

Температура заливаемого в конвертер штейна составляет примерно 1473 К и в течение первого периода она за счёт интенсивного окисления сульфида железа увеличивается и поддерживается в пределах 1523–1623 К; более высокая температура вызывает ускоренный износ футеровки, а при более низкой температуре расплавы становятся вязкими. Регулирование температуры осуществляется до-

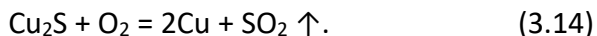
бавками: расплавленного штейна – для увеличения температуры, или холодных присадок (холодный штейн) – для уменьшения температуры.

После продувки и слива шлака объём её уменьшается и позволяет принять новую порцию штейна, набор которого продолжают до накопления белого штейна (белого матта) – штейна, состоящего практически из одного сульфида меди, в количестве, необходимом для перехода ко второму периоду плавки. Цель первого периода – набор белого штейна – осуществляется повторением циклов: заливка бедного штейна, его продувка и слив шлака. В зависимости от концентрации меди в перерабатываемом штейне длительность первого периода конвертирования составляет от 6 ч до суток, а второго – 3–4 ч.

Второй период конвертирования начинается после набора белого штейна. Содержание второго периода конвертирования: дальнейшая продувка расплава белого штейна с окислением сульфида меди и получением черновой меди. Возникающий при окислении расплава оксид меди интенсивно реагирует с остаточным сульфидом, и химизм второго периода можно описать реакциями:



или суммарно:



Реакция протекает бурно, поскольку равновесное давление SO_2 значительно превышает атмосферное. Без учета взаимной растворимости участников суммарной ре-

акции (3.14) её константа равновесия определяется равновесным давлением диоксида серы:

$$K_p = p_{\text{SO}_2},$$

и резко зависит от температуры. Поэтому, даже при полном использовании кислорода воздушного дутья, парциальное давление диоксида серы в отходящих газах конвертирования p не превысит 0,21 атм (в соответствии с реакцией (3.14) на 1 моль O_2 образуется один моль SO_2), и при температуре процесса (1473 °К) реакция образования меди протекает бурно. Окисление сульфида меди прекратится, когда величина:

$$p_{\text{SO}_2} < 1 \text{ атм},$$

т.е. когда пузырек всплывающего диоксида серы не будет в состоянии преодолеть атмосферное давление и гидростатическое давление слоя меди.

В соответствии с диаграммой состояния $\text{Cu-Cu}_2\text{S}$ (рисунок 3.21) расплав расслаивается на слой раствора сульфида меди в меди ($\alpha\text{-Cu}$), а слой раствора меди – в сульфиде меди ($\beta\text{-CuS}$). Поэтому в процессе конвертирования сначала образующаяся медь растворяется в сульфиде меди, затем после накопления достаточного количества металла расплав становится двухфазным и, наконец, когда количество сульфида меди уменьшится, снова становится однофазным.

После почти полного окисления белого штейна плавку заканчивают. Небольшое количество сульфида меди остается растворенным в металле, но дальнейшая продувка

невозможна вследствие дефицита тепла. В конце второго периода используется тепло, накопленное футеровкой конвертора.

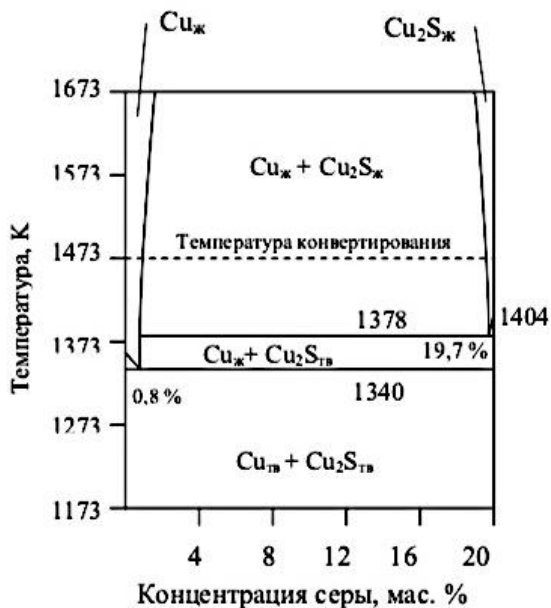


Рисунок 3.21 – Диаграмма состояния Cu–Cu₂S

Черновую медь разливают в изложницы. Слитки конверторной (черновой) меди называют штыками (от немецкого Stück – кусок, штука). На некоторых заводах черновую медь в изложницы не разливают, а переносят в рафинировочные печи, избегая повторного плавления. Извлечение меди и благородных металлов в черновую медь достигает 99 % и тем больше, чем богаче штейн. В черновой меди суммарная концентрация примесей составляет около 1 % (Fe, S, O, Zn, As, Sb и др.).

Конвертерные газы, получаемые в обоих периодах, обогащены диоксидом серы до 15 об. %, но периодичность работы конвертеров, большие подсосы воздуха, сильно разубоживающие газы (особенно около напыльника) затрудняют использование этих газов для производства из них серной кислоты. С газами выносятся в виде пыли (частицы флюсов, штейна, меди и т.д.) до 5 % меди и благородных металлов.

Грубую пыль улавливают в осадительных камерах или циклонах, частично она оседает в газоходах. В основном это затвердевшие брызги меди, штейна и частицы флюса. Пыль возвращают в конвертор или в шихту рудной плавки. Тонкую пыль, состоящую из возогнанных оксидов свинца, цинка и редких металлов, улавливают электрофильтрами и направляют на отдельную переработку.

На большинстве заводов дутье обогащают кислородом до 25–33 % только в первом периоде, а второй проводят на воздушном дутье. Усовершенствование конвертерного передела обогащением дутья кислородом позволяет сократить продолжительность продувки, уменьшить выход газов и повысить концентрацию в них SO_2 . При этом увеличится приход тепла в первом периоде и уменьшится потеря его во втором, что позволит получать в конвертере медь непосредственно из концентратов, минуя выплавку штейна. Для этого в предварительно разогретый конвертор загружают вместе с кварцем гранулированный медный концентрат, после чего получают из него сначала белый штейн, а затем медь. Концентрат (концентрация меди ≥ 20 %),

увлажненный до 8–10 %, окатывают, пересыпая его в медленно вращающемся барабане или на наклонной тарели. При этом образуются шаровидные гранулы диаметром 10–20 мм, которые затем сушат до 2–3 % влаги и затем загружают в конвертор. Гранулятор диаметром 2,8 м производит до 15 т окатышей в час.

3.5. Огневое рафинирование меди

3.5.1. *Краткие сведения о процессе рафинирования черновой меди*

Средний состав черновой меди, выплавляемой из первичного сырья, %: 98,6–99,3 Cu, 0,01–0,04 Fe, 0,01–0,05 Zn, 0,01–0,60 Ni, 0,01–0,10 As, 0,01–0,10 Sb, 0,05–0,10 S, а также благородные и редкие металлы и растворенные в меди газы. Все эти примеси даже в небольших количествах значительно понижают механические свойства меди (пластичность, например), а также (кроме как у благородных металлов) – её электропроводность. Кроме того, некоторые примеси меди представляют значительную ценность: в черновой меди концентрация золота достигает 100 г/т, а серебра – 2000 г/т, велика концентрация редких металлов (селен, теллур), и поэтому медь следует рафинировать от примесей.

По ГОСТ 859–66 установлены следующие марки товарной меди (концентрация меди, мас. %): М0 (99,95), М1 (99,90), М2 (99,70), М3 (99,5), М4 (99,0) и др. Для особых целей выпускают и более чистую медь.

В настоящее время для рафинирования черновой меди во всем мире применяют огневой и электролитичес-

кий способы. Первым можно получить медь марок М3 и М4 чистотой 99,5–99,7 %, но не удастся извлечь благородные металлы и висмут. Электролитическое рафинирование дороже, но позволяет получить медь высших марок и во многом окупается за счёт попутного извлечения благородных и редких металлов. Качество рафинированной меди выше, а затраты на её очистку меньше, если металл предварительно очистить огневым способом. В настоящее время почти всю медь рафинируют электролизом, эффективность которого повышается в результате предварительного удаления основной массы примесей огневым рафинированием.

Окислительное рафинирование меди – наиболее старый и распространенный способ ее очистки от примесей. Оно основано на преимущественной склонности к окислению металлов-примесей (Me), более электроотрицательных, чем медь.

В печь загружают медь, расплавляют её и продувают через расплав воздух при помощи стальных футерованных трубок. При этом окисляется медь и примеси (кроме благородных металлов).

В качестве окислителя применяют воздух или воздушно-кислородную смесь (ВКС). Образующиеся оксиды примесей, нерастворимые в медном расплаве, взаимодействуют между собой, с флюсами и с материалом футеровки, образуют самостоятельную шлаковую фазу, всплывающую на его поверхность ванны металла, что препятствует обратному растворению примеси в медном расплаве, либо удаляются в виде возгонов.

3.5.2. Процесс рафинирования черновой меди

Рафинирование slagается из следующих последовательных стадий (рисунок 3.22): плавление шихты (10–12 ч), окисление примесей и сьем шлака (3–4 ч), раскисление от 3 до 4 ч, разливка (5–6 ч). Общая продолжительность передела при работе на твёрдой меди 24 ч.

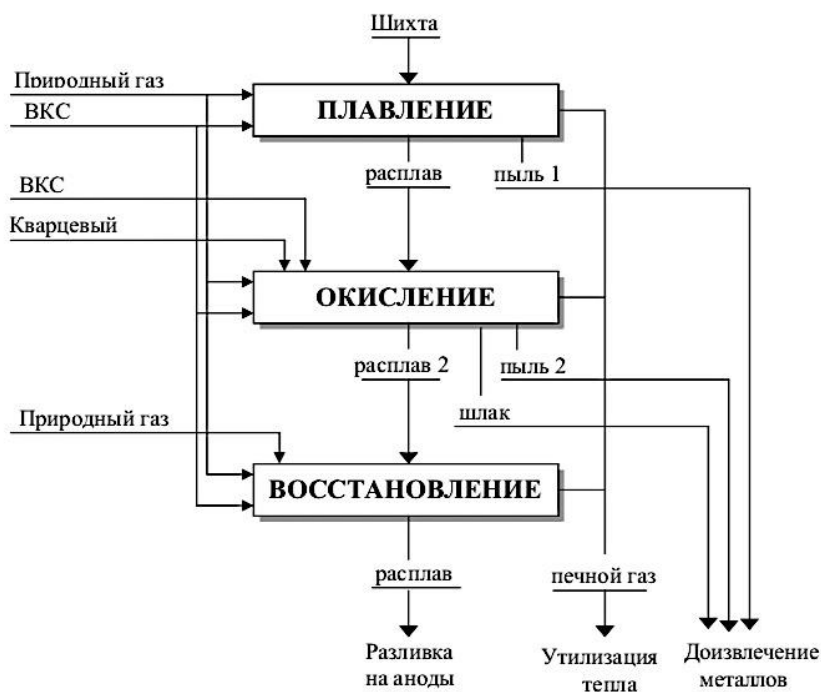


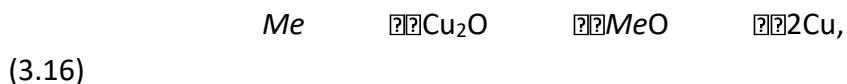
Рисунок 3.22 – Технологическая схема огневого рафинирования меди [17]

Если рафинируют расплавленную медь, то этим достигается значительная экономия времени и топлива и становится возможным рафинировочные шлаки непосредственно перерабатывать в конвертере. Независимо от со-

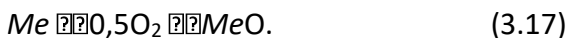
стояния загруженной в печь меди (твердой или жидкой) окисление шихты начинается сразу после загрузки в связи с высокой температурой печных газов, содержании в них некоторого количества свободного кислорода и большой удельной поверхности шихты, особенно – при рафинировании медного лома.

Скорость окисления пропорциональна концентрации металлов в ванне; поэтому в первую очередь и наиболее быстро окисляется медь, так как ее концентрация в ванне наибольшая. Оксид Cu_2O растворим в жидкой меди и быстро насыщает ванну. Для более полного окисления примесей ванну насыщают оксидом меди вплоть до предела его растворимости (при температуре 1423 К концентрация его достигает 8,0 мас. % или 0,9 мас. % O). При дальнейшем окислении ванны избыток Cu_2O выделяется в виде самостоятельной фазы и обогащает шлак медью. Появление слоя оксида меди на поверхности ванны свидетельствует о завершении процесса рафинирования.

Затем начинается окисление примесей растворенным оксидом меди в соответствии с уравнением:



т.к примеси (здесь Me – двухвалентный металл), в отличие от меди, имеют больше сродство к кислороду, и суммарный процесс рафинирования описывается реакцией:



В соответствии с современными представлениями о процессе окислительного рафинирования окисление примесей будет происходить лишь в том случае, если при данных условиях (температура, состав расплава и др.) упругость диссоциации оксида окислителя будет больше упругости диссоциации оксида примеси. Оксиды металлов всплывают на поверхность ванны и ошлаковываются кварцевым флюсом. Образование шлака продолжается до тех пор, пока не будет достигнуто равенство упругостей диссоциации оксида меди и оксида примеси:

$$P_{O_2}[Cu_2O] = P_{O_2}[MeO],$$

т.е. пока не будет достигнуто равновесие реакции косвенного окисления примесей (3.16).

Давление диссоциации оксида примеси увеличивается по мере удаления примеси из рафинируемого металла (рисунок 3.23), т.е. окисление примеси становится все более затрудненным, но конечная концентрация примеси в металле определяется величинами давлений диссоциации оксидов основного металла и примеси и не зависит от начальной концентрации примеси.

В условиях процесса концентрация закиси меди постоянна и близка к насыщенному раствору, температура процесса также относительно постоянна и поэтому величина оксида меди является постоянной величиной, равной значениям 10^{-6} атм при температуре 1357 К и 10^{-4} атм при температуре 1473 К.

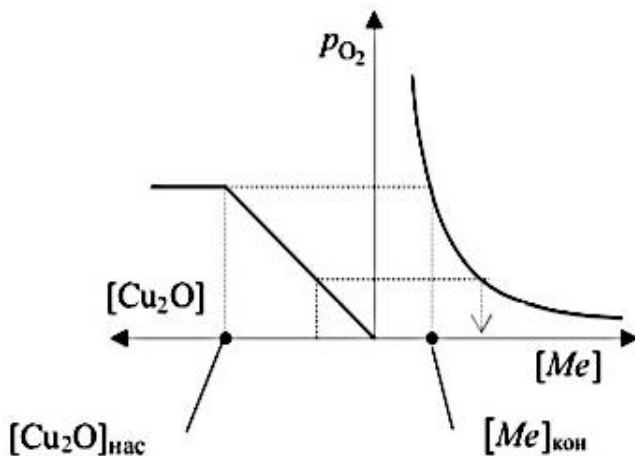
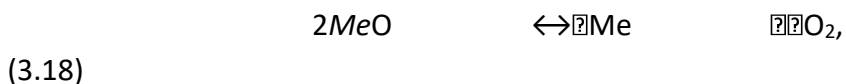


Рисунок 3.23 – Схема удаления примесей при окислительном рафинировании меди [17]

Диссоциация оксида примеси описывается уравнением:



с константой равновесия K :

$$K = p_{O_2[MeO]} \frac{\alpha_{(MeO)}^2}{\alpha_{[Me]}^2} = p_{O_2[Cu_2O]} \frac{\alpha_{(MeO)}^2}{\alpha_{[Me]}^2}, \quad (3.19)$$

где: $\alpha_{(MeO)}$ – активность оксида примеси в шлаке и $\alpha_{(Me)}$ – активность примеси в меди.

Можно считать, что для каждой температуры в ванне в соответствии с реакцией (3.16) устанавливается равновесие между Cu_2O , MeO , Cu и Me . В процессе рафинирования остаются практически постоянными: концентрация метал-

лической меди; концентрация оксида меди, поскольку расплав насыщен кислородом; концентрация оксида примеси, в связи с его малой растворимостью в медном расплаве. Коэффициенты активности примесей при их малых концентрациях близки к 1, и равновесная концентрация примеси в расплаве N_{Me} , мольная доля, в этом случае в связи с ее малым значением численно равна ее активности и связана с константой равновесия реакции (3.16) уравнением:

$$K = 1 / N_{Me}. \quad (3.20)$$

Теоретически возможный предел удаления примеси определяется термодинамическим анализом реакций окисления в момент их равновесия. Конечная концентрация примеси в расплаве, с учётом уравнения (3.20), определяется величиной убыли энергии Гиббса:

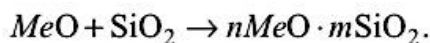
$$\lg [Me] = -\lg K = \frac{\Delta G}{RT} + \lg [Me]_{\text{нас}}, \quad (3.21)$$

где $[Me]_{\text{нас}}$ – максимальная концентрация (растворимость) примеси, ограниченно растворимой в расплаве меди при температуре процесса, мольная доля.

Удаление шлака с поверхности меди или связывание оксидов шлака в мало диссоциирующие соединения (т.е. уменьшение концентрации свободных оксидов в шлаке) способствует рафинированию. Поэтому футеровка печи оказывает большое влияние на результаты процесса. Футеровка лещади рафинировочной печи может быть кислой (смесь кварца и медной окалины) или основной (смесь магнезита, извести, кварца и железной окалины); стенки печи футеруют магнезитом или высокоглиноземистым шамотом. Оксиды

примесей взаимодействуют с материалом футеровки. В кислых печах (в печах с кислым подом) результаты рафинирования лучше, так как оксиды примесей переходят в шлак в виде силикатов.

Эффективность рафинирования в значительной степени зависит и от использования флюса, химически активного по отношению к оксиду удаляемой примеси. Такой флюс связывает оксид примеси в прочное соединение, что уменьшает концентрацию в шлаке свободного оксида примеси и смещает равновесие между шлаком и примесью в сторону более полного её перевода в шлак:



где Me' и Me'' –

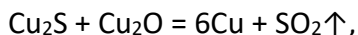
примеси, но сродство к кислороду у Me' больше, чем у Me'' . В порядке уменьшения сродства к кислороду металлы расположены в ряд:



При постоянной температуре и насыщении расплава меди ее оксидом остаточная концентрация удаляемой примеси тем меньше, чем больше её сродство к кислороду, определяемое убылью изобарного потенциала ΔG° реакции окисления примеси. На практике все примеси выгорают одновременно, но с разными скоростями, зависящими от соотношения концентраций, способности шлаковаться, летучести, скорости реакций окисления и других причин. Для уменьшения концентрации примеси в меди необходимо

чаще выпускать шлак, не допуская накопления в нем удаляемых элементов.

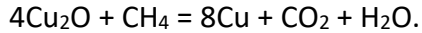
Сера присутствует в расплаве меди в виде полусернистой меди Cu_2S и удаляется по реакции второго периода конвертирования штейна с выделением сернистого газа:



поэтому концентрация серы в рафинируемой меди определяется парциальным давлением сернистого ангидрида в атмосфере печи. Сродство к кислороду у селена и теллура меньше, чем у серы, и эти примеси в основном остаются в расплаве в виде Cu_2Se и Cu_2Te соответственно.

После окисления примесей концентрация растворенного оксида меди Cu_2O в расплаве достигает 12 мас. %. Раскисление необходимо для получения плотного и пластичного металла и предотвращения повышенного химического растворения анодной меди в процессе ее дальнейшего электролитического рафинирования. Необходимым условием проведения этой операции является тщательное удаление шлаков с поверхности расплава, в противном случае оксиды примесей восстанавливаются и примеси вновь переходят в расплав металла.

Расплав восстанавливают при помощи твердых (древесина), жидких (мазут) или газообразных (природный газ) реагентов, подаваемых в глубину ванны. Барботирование расплава одновременно приводит к удалению поглощенного S и других газов, что повышает плотность меди. К окончанию операции концентрация CuO уменьшается до 0,3–0,5 мас. %. Восстановление происходит в результате реакции:



Выход рафинировочных шлаков составляет 2–3 % от массы черновой меди. Ориентировочный состав шлаков (в печи с кислой футеровкой), мас. %: SiO 15–40, Fe 5–10, Cu 35–45, причем значительная часть меди – в виде не отстоявшихся капель металла. В печи с основной футеровкой концентрация меди в шлаках достигает 75 %. Шлаки перерабатывают в конверторах, используя их в качестве холодных материалов.

Медь рафинируют в стационарных отражательных или в поворотных печах вместимостью до 500 т. Топливом рафинировочных печей является качественный (малосернистый) мазут или природный газ. Необходимое требование к топливу – малое содержание в нем серы, поскольку диоксид серы топочных газов загрязняет медь серой.

Ванну печи выкладывают из динасового или периклазошпинелидного кирпича. Стены и подвесной либо распорно-подвесной свод набирают из магнезитового или магнезитохромитового кирпича. В стенах, облицованных снаружи чугунными плитами, устраивают рабочие окна с поднимающимися заслонками. Отопление больших печей часто автоматизировано: топливо и воздух подают в заданном соотношении. Слитки черновой меди загружают механической лопатой, а жидкую медь заливают ковшами с помощью крана.

Печи для огневого рафинирования подобны отражательным печам, используемым для выплавки штейна. Размеры печей, м: длина до 15, ширина до 5, глубина ванны до

0,9; температура в печи составляет 1400–1450 °К. Расход топлива – 10–11 % от массы черновой меди (в пересчете на условное топливо).

Рафинированную медь отливают в аноды, предназначенные для дальнейшего электролитического рафинирования. Применяемая для этого карусельная разливочная машина представляет собой горизонтальный круг, на котором установлены медные изложницы. За время движения по кругу металл затвердевает и охлаждается водой из брызгал. Готовые аноды погружают для полного охлаждения в бассейн с водой, а затем отвозят на склад. Разлив автоматизирован. Извлечение меди в анодную медь достигает 99 %.

3.6. Электролитическое рафинирование меди

3.6.1. Краткие сведения о процессе

Анодная медь содержит еще значительные количества примесей, до, %: 0,2 Ni; 0,1 S; 0,2 Sb; 0,2 As; 0,1 Pb; 0,15 Se + Te; 0,1 Au + Ag. Медь после огневого рафинирования разливают на аноды размером 914 × 914 мм и массой 250–320 кг. Аноды имеют толщину 40–50 мм и форму, удобную для подвешивания в электролизной ванне. Катодные матрицы – листы из титана или нержавеющей стали толщиной 4 мм. Те и другие электроды размещают в электролизной ванне, заполненной раствором медного купороса и серной кислоты (рисунок 3.24).

Ванны для электролиза отливают из железобетона или собирают из стандартных железобетонных плит. Дно набирают из деревянных досок. Вкладыш ванны изготавли-

вают из винипласта или более долговечного листового свинца. Размеры ванны зависят от величины и числа электродов, длина ее бывает 3–6 м, ширина внутри на 120–130 мм больше ширины катодов, глубина – 1,0–1,3 м. Общее число электродов до 109; анодов на один меньше, чем катодов.

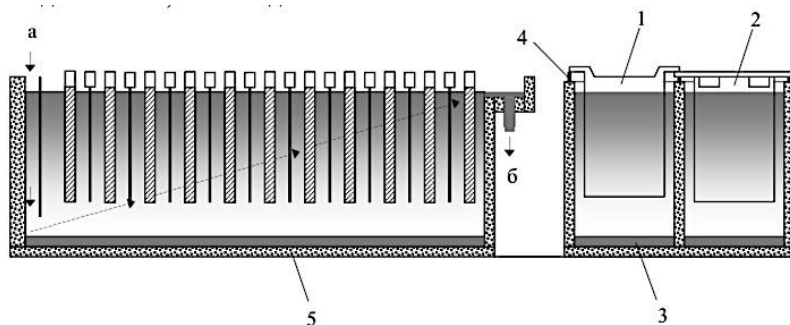


Рисунок 3.24 – **Конструкция электролизера** [17]:

- 1 – анод; 2 – катодная матрица; 3 – шлам;
- 4 – электродная шина, 5 – корпус ванны; а – ввод электролита; б – вывод электролита

Для экономии материалов, удобства размещения в цехе и обслуживания ванны последовательно соединяют в блоки по 40–50 шт, а иногда и в более крупные. Блоки ставят на железобетонных колоннах высотой до 6 м, это позволяет осматривать и ремонтировать их снизу. Для предупреждения утечек тока ванны устанавливают на фарфоровые или диабазовые изоляторы. Для удобства обслуживания ванны объединены в серии мультиспособом: ванны соединены последовательно, электроды в ванне – параллельно. Все аноды соединены с положительным, а катоды – с отрицательным полюсом источника постоянного электрического

тока. Расстояние между одноименными электродами 8–10 см. Расстояние между анодом и катодом должно быть минимальным, однако исключаящим их замыкание. Кроме того, необходима циркуляция раствора для выравнивания его состава.

Электролит непрерывно поступает в каждую ванну из напорных баков, по пути его подогревают паром. Место ввода электролита в ванну находится у одного ее торца внизу, а сливной патрубком – у противоположного вверху. Интенсивность циркуляции обеспечивает обновление раствора в ванне течение 3–4 ч. Для уменьшения потерь тепла поверхность электролита иногда покрывают поплавками из пластмассы, пластмассовыми пленками или органическими пенами.

Обслуживание электролизеров состоит в устранении коротких замыканий и наблюдении за чистотой контактов, температурой электролита, циркуляцией его и напряжением на ванне. На современных заводах введен автоматический контроль состава электролита и режима электролиза, а управление циркуляцией автоматизировано.

3.6.2. Процессе электролитического рафинирования меди

При протекании тока через электролизёр в процессе электролитического рафинирования меди (рисунок 3.25) анод растворяется, медь переходит в раствор, а из него – разряжается на катоде и образует осадок чистого металла. Растворение анода обычно длится 25–30 суток, в анодные

остатки (скрап) переходит до 15 % от массы анода, их возвращают в шихту огневого рафинирования меди.

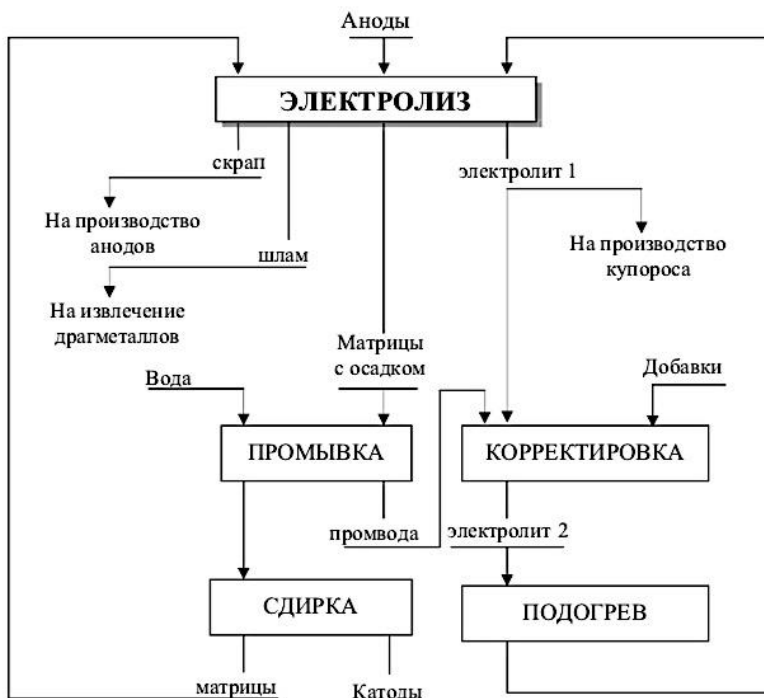


Рисунок 3.25 – Технологическая схема электролитического рафинирования меди [17]

Медь выделяется на матрицах в виде прочного плотного осадка, однако равномерность его роста со временем нарушается, на поверхности появляются неровности, выступы, шишкообразные наросты. Выступающие части растут быстрее и в местах их возникновения сопротивление между анодом и катодом уменьшается. Неровный и неплотный осадок захватывает электролит и плавучий шлам. Неравно-

мерность отложения меди иногда вызывает короткие замыкания электродов. Небольшие добавки в раствор поверхностно-активных веществ (ПАВ) – столярный кле, желатина и др. способствуют получению ровных, плотных и чистых катодов. Расход ПАВ составляет от десятых долей грамма до десятков граммов на тонну меди.

Катодный осадок наращивают в течение суток, после чего извлекают из ванны, промывают и сдирают с матрицы при помощи стрип-машины, а матрицы возвращают на рафинирование. При более длительном периоде наращивания увеличивается загрязнение осадка и уменьшается выход меди по току вследствие коротких замыканий межэлектродного пространства дендритами. Катоды промывают, стопируют и направляют потребителю. Обычная чистота катодов, полученных описанным безосновным способом, – 99,995 % (марка М00к). Загрязнение кислородом происходит при плавке и розливе, он понижает пластичность и электропроводность меди, поэтому обычно потребители предпочитают получать катоды.

Основной электрохимический процесс при электролизе меди, протекающий на аноде, – растворение меди.

Выход меди по току и падение напряжения на ванне являются основными показателями эффективного проведения электролиза, во многом зависящего от сопротивления электролита. Удельное сопротивление медного электролита увеличивается с увеличением концентрации меди и уменьшается при добавлении серной кислоты и нагревании, вследствие чего электролиз ведут в подкисленном растворе,

нагретом до 60–65 °С, обычно содержащем 40–50 г/л меди и 150–200 г/л серной кислоты. Выход по току при рафинировании 94–97 %, расход энергии на 1 т меди 200–400 кВт·ч.

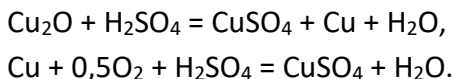
Для уменьшения расхода электроэнергии при электролизе следует иметь наибольший выход меди по току и малое напряжение на ванне. Высокая плотность тока повышает производительность ванн; однако одновременно увеличивается падение напряжения в электролите и возрастает поляризация, а, следовательно, и расход энергии. Поляризацию приходится компенсировать усиленной циркуляцией электролита, вызывающей взмучивание шлама, загрязнение им катодов и потери с ними драгоценных металлов вследствие захвата частиц шлама растущим осадком. Оптимальную плотность тока выбирают в пределах 200–280 А/м² на основании технико-экономических расчетов. Она зависит в основном от состава анодной меди, содержания в ней благородных металлов и возможности циркуляции электролита и определяется преимущественно чистотой анодов: при концентрации меди в анодах 98–99 %.

3.6.3. Регенерация электролита и переработка шлама

Регенерация электролита необходима для стабилизации состава электролита рафинирования. Примеси, перешедшие в электролит, не могут осаждаться вместе с медью, они накапливаются в нем. Катодный осадок загрязняется главным образом в результате захвата растущим осадком раствора и плавучего шлама. Для предупреждения этого

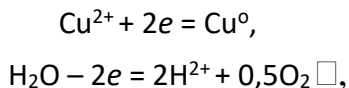
часть электролита периодически удаляют и очищают (регенерируют), а затем снова возвращают в ванны.

В электролит переходит почти на 1 % больше меди, чем осаждается на катоде, в связи с химическим растворением имеющейся в аноде закиси Cu_2O , а также окисления меди под действием кислорода воздуха:



Последняя реакция наиболее интенсивно протекает на границе раздела трёх фаз – на уровне погружения анода в электролит, чем в определенной степени обуславливается выход скрапа во избежание самопроизвольного обрыва анодных остатков, вызывающего короткие замыкания электродов.

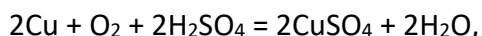
Увеличение концентрации меди в электролите опасно кристаллизацией медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, особенно на поверхности анодов, близ которых концентрация Cu^{2+} наиболее высокая, что вызывает их пассивацию. Избыток меди из электролита удаляют, подвергают часть его электролизу в ваннах с нерастворимыми свинцовыми анодами. Медь при этом осаждается на катодах, на анодах выделяется кислород:



а в растворе накапливается серная кислота. После такой обработки раствор возвращают в систему циркуляции электролита товарных ванн. Напряжение при электролизе с не-

растворимым анодом около 3,0 В, и расход энергии почти в 10 раз больше, чем при рафинировании.

Если необходимо не только извлечь из электролита накапливающуюся в нем медь, но и удалить примеси, электролитический способ невыгоден: потребовалось бы предварительное осаждение всей меди с низким выходом по току и получением рыхлого осадка. В этом случае выведенную часть электролита нейтрализуют медной окалиной или гранулами меди при нагревании и продувке воздуха для ускорения реакции:



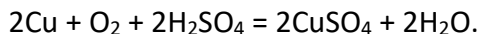
а горячий раствор сливают в кристаллизаторы, где выпадают кристаллы медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Для выделения из электролита никеля – главной накапливающейся примеси из маточного раствора затем кристаллизуют никелевый купорос.

Переработка шлама. Примеси, потенциалы которых отрицательнее, чем у меди (Fe, Zn, Ni и др.), растворяются в электролите, а примеси с более положительными, чем у меди потенциалами (Au, Ag и др.) и химические соединения (Cu_2Te , Cu_2S , Cu_2Se) выпадают в осадок на дно ванны – шлам. Сюда же переходит малорастворимый в серноокислом растворе осадок PbSO_4 . Легкие частицы нерастворимых веществ взмучиваются от движения электролита либо флотируются пузырьками газов, образуя плавучий или блуждающий шлам. Состав шлама зависит от состава анодов и колеблется в широких пределах (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Ориентировочный состав шлама [17]

Образец	Элемент, мас. %							
	Cu	Au	Ag	Pb	Se	Te	As	Sb
Со дна ванны	14,3	0,6	35,0	12,4	9,7	2,7	2,7	5,5
Плавающий шлам	0,6	–	0,04	2,8	–	–	17,8	48,5

Шлам выгружают при периодической чистке ванн и направляют на переработку с целью извлечь его ценные составляющие – благородные металлы, селен и теллур. Прежде всего удаляют Cu, выщелачивая её горячим раствором H₂SO₄ при продувке воздухом по реакции:



Остаток спекают с содой, селен и теллур образуют при этом растворимые в воде соединения – Na₂SeO₃ и Na₂TeO₃, которые выщелачивают водой, а из полученных растворов выделяют селен и теллур. Остаток от выщелачивания плавят с содой и окислителями, получая сплав золота и серебра – металл Доре, который отправляют на аффинажные заводы, где очищают от примесей и разделяют на золото и серебро.

3.7. Электроэкстракция меди

3.7.1. Краткие сведения о процессе электроэкстракции меди

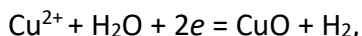
Для этого процесса пригодны растворы сульфата меди, получаемые разными способами, и содержащие не менее 30 г/л меди. Электролиз проводят в ваннах ящичного типа, аналогичных применяемым при электрорафинировании меди, но с нерастворимыми анодами. Длина их достигает 10 м, глубина – 1,4 м, в качестве катода используют

основы из чистой меди, их количество до 80 шт., аноды изготавливают из сплава свинца с добавками сурьмы (до 15 %) и серебра (до 1 %).

Процесс проводят при температуре 30–35 °С, катодной плотности тока 200–230 А/м². Напряжение на ванне составляет 2,0–2,4 В, выход меди по току – 70–90 %, удельный расход электроэнергии – 2,0–3,0 тыс. кВт·ч/т.

Процессы, протекающие на катоде, аналогичны описанным при электрорафинировании меди. На выход меди по току значительно влияет примесь железа в электролите, которое, окисляясь на аноде и восстанавливаясь на катоде, расходует значительную часть электрического тока.

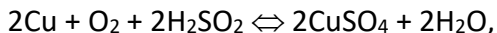
По мере истощения электролита на катоде вместе с медью осаждается оксид меди CuO и выделяется водород по реакции:



осадок становится черным и губчатым, загрязняющим состав катодной меди. Слабо сцепленный с основой, он переходит в состав шлама. Поэтому электролиз заканчивают при концентрации меди в электролите 15–20 г/л. Отработанный электролит, в котором накапливается серная кислота, возвращают на выщелачивание медьсодержащего сырья.

Процесс электроэкстракции применяется в производстве меди для регенерации электролита рафинирования меди и для извлечения меди из растворов, получаемых при выщелачивании медьсодержащего сырья.

В процессе электрохимического рафинирования медь растворяется химическим путем при участии кислорода воздуха:



и поэтому в раствор переходит на 0,5–1,0 % меди больше, чем осаждается на катодах. Накапливание меди в электролите рафинирования сопровождается увеличением его вязкости и электрического сопротивления. Кроме того, становится возможной пассивация анодов вследствие кристаллизации на его поверхности медного купороса. Поэтому часть электролита рафинирования регулярно выводят из цикла циркуляции и подвергают обезмеживанию электролизом с нерастворимыми анодами.

Медьсодержащие растворы, получаемые выщелачиванием куч, отвалов и хвостов, весьма разбавлены (концентрация меди 1–5 г/л) и слишком загрязнены для непосредственного получения из них чистой катодной меди. Электроосаждение меди из этих растворов приводит к получению дендритных, рыхлых и грязных осадков.

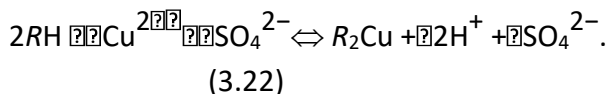
Для промышленного электроосаждения необходимы чистые растворы с концентрацией меди 40–50 г/л, обеспечивающие получение высоколиквидной катодной меди. Такие растворы из бедных загрязненных производственных растворов получают при помощи жидкостной экстракции, с применением которой в настоящее время получают в год около 1 млн.т металлической меди. Актуальность этой технологии увеличивается по мере того, как возрастает необходимость выщелачивания медных руд.

3.7.2. Процесс электроэкстракции меди

Процесс извлечения меди из растворов при помощи экстракции и электролиза (SX–EW) состоит из следующих операций (рисунок 3.26):

- смешивания продукционного раствора с экстрагентом, избирательно переводящим ионы меди (II) в органическую фазу;
- разделения истощенного медью водного раствора (рафината) и насыщенного медью органического экстрагента за счет разницы их плотностей и возврат рафината на выщелачивание;
- смешивания насыщенного медью органического экстрагента с истощенным медью сернокислым электролитом, избирательно переводящим ионы меди (II) в водную фазу;
- разделения водной и органической фаз за счет разницы плотностей и возврат органической фазы на экстракцию;
- электроосаждения меди из обогащенного электролита с получением товарных катодов и возврат истощенного электролита на реэкстракцию.

В качестве экстрагентов используют салицилальдоксимы и кетоксимы в виде их 5–10 %-го раствора в керосине. Экстрагент RH извлекает Cu из раствора по реакции:



Насыщение экстрагента RH происходит при малых концентрациях серной кислоты в водной фазе. Реакция реэкстракции обратна реакции (3.22), протекает справа налево

под действием высокой концентрации серной кислоты в водном электролите (≈ 170 г/л) и извлекает медь из органической фазы, обогащая ею электролит до необходимой концентрации.



Рисунок 3.26 – Технологическая схема электроэкстракции меди из растворов

Эффективный экстрагент должен переводить медь из продукционного раствора в электролит, не захватывая примеси, особенно железо. Это главное условие получения чистой катодной меди. Салицилальдоксимины и кетоксимины удовлетворяют требованиям, предъявляемым к экстрагентам, и очень слабо поглощают большинство примесей продукционного раствора.

Железо присутствует в медьсодержащих продукционных растворах (0,25–2 г/л) благодаря наличию пирита, халькопирита и борнита в медных рудах. Ионы Fe(II) не поглощаются салицилальдоксиминынами и кетоксиминынами, а ионы Fe(III) имеет малую растворимость в экстрагентах и, в конечном счете, переходят из продукционного раствора в электролит в соответствии с массовым соотношением Fe/Cu около 10^{-3} . Некоторое поглощение железа заставляет возвращать 1–2 % обогащенного электролита в продукционный раствор, что приводит к непрерывному возврату железа и небольшого количества меди на выщелачивание в составе рафината.

Основным оборудованием технологии SX-EW является смеситель-отстойник (рисунок 3.27), в котором выполняются следующие операции:

- подачи водной и органической фаз в смеситель с определенным объемным соотношением;
- смешивания водной и органической фаз импеллерами с получением хорошо перемешанной водно-органической дисперсии;

– перелива полученной дисперсии в отстойник, где водная и органическая фазы отделяются друг от друга по плотности;

– раздельный выпуск органической и водной фаз.

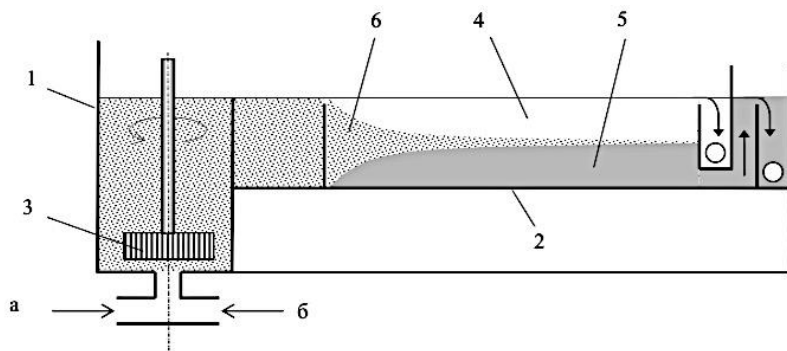


Рисунок 3.27 – Смеситель-отстойник [17]:

1 – корпус смесителя; 2 – корпус отстойника; 3 – импеллер;

4 – поток органической фазы; 5 – поток водной фазы;

6 – эмульсия, а – ввод водной фазы; б – ввод органической фазы

Современные смесители состоят из трех смесительных камер и импеллеров, отделенных перегородками верхнего (органического) и нижнего (водного) потоков. Обычная скорость потоков водной и органической фаз через смеситель-отстойник около $15 \text{ м}^3/\text{мин}$. Продолжительность контакта фаз в смесителе ($\approx 3 \text{ мин.}$) достаточна для установления почти полного равновесия между жидкостями (в лаборатории обычно требуется 1–2 мин).

Импеллер имеет диаметр около 1 м; он обеспечивает смешивание фаз, сводящее к минимуму образование капель.

Отстойник обеспечивает быстрое и полное разделение дисперсии на водный и органический слои. Плавность потока жидкостей достигается установкой перегородок на выходе из смесителя. Вертикальное положение поверхности раздела фаз контролируется регулируемой перегородкой в дальнем конце отстойника, что позволяет устранить совместный выход органической фазы с водной. Также контролируется объём каждой фазы в отстойнике (т.е. время их пребывания в аппарате). Время пребывания жидкости в отстойнике – 10–15 мин – гарантирует достаточно полное разделение фаз. Обычно высота слоя водной фазы 0,25–0,5 м, органической – до 0,25 м. Линейные скорости движения потоков составляют 1–3 м/мин.

При строительстве новых предприятий тенденция применения гидрометаллургической технологии SX–EW все более укрепляется, т.к. её преимуществами являются возможность переработки окисленных руд, более низкие капитальные и эксплуатационные затраты по сравнению со стандартной технологией «обогащение – плавка – рафинирование», более высокое качество катодной меди (99,999 % меди), значительное улучшение экологии.

3.8. Гидрометаллургические способы извлечения меди из руд и концентратов

Большая часть цветных металлов добывается из богатых руд пирометаллургическими методами, но в связи с ежегодным сокращением богатых руд в их переработке применяются гидрометаллургические технологии [27]. В общем объёме производства меди на долю пирометаллур-

гического способа приходится около 90 % мирового выпуска этого металла. Существенное изменение сырьевой базы вследствие значительного сокращения количества добываемых руд с высоким содержанием меди, рост роли вторичного сырья (отвалов с значительным количеством меди), удорожание передела в связи с необходимостью внедрения громоздких пылеулавливающих и очистных сооружений при увеличении мощности медеплавильных заводов как результата роста объёмов выбросов пыли и сернистого газа стали триггером широкого распространения гидрометаллургического способа производства меди из окисленных руд с небольшим содержанием меди или предварительно обожжённых сульфидных руд [28].

3.8.1. Основные стадии гидрометаллургических способов переработки руды

Основные стадии гидрометаллургических способов переработки руды и концентратов следующие [29–30]:

– 1-я стадия:

а) подготовка рудного сырья к гидрометаллургической переработке в зависимости от вида исходного материала, его свойств и требований процесса выщелачивания может включать дробление и измельчение (только руды), окислительный, сульфатизирующий или восстановительный обжиг;

б) выщелачивание – растворение ценных извлекаемых металлов из массы твердого материала в жидком растворителе – воде, растворах кислот и т.д.;

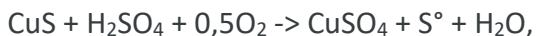
в) отделение рудного раствора.

– 2-я стадия:

а) осаждение металла (при этом иногда требуется предварительная подготовка раствора); иногда осаждению металла из раствора предшествует очистка раствора от примесей;

б) переплавка осадка.

Для выщелачивания меди используют растворы серной кислоты, аммиака, сульфата или хлорида железа (III). Простые оксиды, сульфаты меди растворимы в растворах кислот и аммиака. При обработке сырья, содержащего медь металлическую, сульфидную, необходимы окислители, в роли которых используют кислород, соли железа (III) или тионовые микроорганизмы:



По применяемому растворителю гидрометаллургические процессы разделяются на:

- сульфатный (H_2SO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$);
- аммиачный (NH_3 и его соли);
- сульфитный (H_2SO_3 и SO_2);
- хлоридный (хлориды).

В применении к сульфидным медным рудам подготовка их ведется одним из следующих способов:

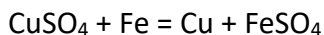
- перевод сульфидов в сульфаты выветриванием, сульфатизирующим обжигом или действием $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$;
- перевод сульфидов в окислы окислительным обжигом;
- перевод сульфидов в хлориды (на практике применяется редко) с помощью FeCl_3 или с помощью CuCl_2 либо окис-

лительным обжигом с последующим действием CuCl_2 и FeCl_2 , а также хлорирующим обжигом сырых или обожженных руд.

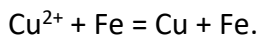
Выщелачивание рудных материалов проводят просачиванием раствора через слой руды или концентрата, в чанах с механическим или воздушным перемешиванием или в автоклавах при повышенных значениях температуры (до $300\text{ }^\circ\text{C}$) и давления.

Для осаждения металлов из растворов после выщелачивания могут быть применены следующие методы:

1. *Цементация* – осаждение извлекаемого металла из раствора другим, более электроотрицательным металлом. Наилучшим осадителем при цементации является обезлуженная консервная жесть или губчатое железо; расход осадителя $1,5\text{--}2,3$ т на 1 т меди. Этот метод применяют для выделения меди из бедных растворов железом, цинком и т.д. Процесс цементации, осуществляемый в желобах, конусных аппаратах, барабанах, при использовании железа описывается реакцией:



или в ионной форме:

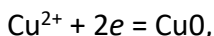


Извлекают до $92\text{--}97\%$ Си. Цементационный осадок содержит, %: $60\text{--}80$ Cu, $3\text{--}12$ Fe, $2\text{--}6$ породообразующих соединений. Его направляют в цикл пирометаллургии (холодные присадки при конвертировании, подшихтовка к загрузке от-

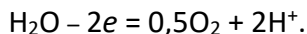
ражательной печи) или на самостоятельную переработку с получением порошка или солей меди.

2. *Электролиз с нерастворимыми анодами* (обычно свинцовыми). В этом процессе, проводимом с использованием постоянного тока, катодная и анодная электрохимические реакции описываются следующими уравнениями:

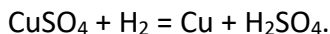
– на катоде:



– на аноде:



3. *Восстановление металла из химических соединений водородом* при повышенном давлении (в автоклавах). Примером служит реакция:



В случае осаждения металлов из растворов в виде солей и гидроксидов применяют кристаллизацию путем выпаривания раствора, гидролитическое осаждение и другие методы.

3.8.2. *Гидрометаллургические схемы кондиционирования переработки медных концентратов*

Задача производства металлической продукции из различных видов металлсодержащего сырья является довольно трудной и требующей комплексного подхода к её решению. При рассмотрении медных руд, в частности, она значительно усложняется, поскольку данный вид руд, как правило, характеризуется относительно бедным и сложным полиметаллическим составом. Именно поэтому металлур-

гическая переработка такого сырья, помимо выделения основного металла, должна обеспечивать комплексное извлечение всех ценных компонентов с максимально возможной при этом степенью их извлечения.

На сегодняшний день полнота использования компонентов медного сырья (вне зависимости от того, первичным или вторичным оно является) при его переработке и комплексность применяемых методов далеки от максимально возможных и рациональных показателей. В широко используемых технологиях переработки ценные компоненты ряда цветных металлов, включая редкие и благородные, зачастую недоизвлекаются или полностью теряются, в то время как они могли бы быть успешно извлечены из исходного некондиционного сырья в виде готового продукта. Гидрометаллургические подходы можно рассматривать как альтернативный вариант пирометаллургическим технологиям для извлечения металлов из некондиционных руд и концентратов [31].

3.8.2.1. Гидрометаллургические методы автоклавного и атмосферного выщелачивания

С каждым годом неизбежным становится вовлечение в переработку материалов со значительно более низкими показателями содержания ценных компонентов; в частности, колчеданные медно-цинковые руды, являющиеся сегодня основным источником для получения медных и цинковых концентратов, – яркий пример комплексных руд, обогащение которых с высокими выходными показателями является весьма затруднительным [32].

В начале 90-х годов XX в. было проведено немало исследований в направлении разработки технологий гидрометаллургической переработки медьсодержащего сырья, особое внимание уделялось переработке полиметаллического сырья, с возможностью извлечения нескольких ценных компонентов. Работы [33–38] освещают наиболее значимые достижения в этом направлении. Ниже приведены основные детали технологий, которые представляют интерес при выборе наиболее подходящих и перспективных технологий, а также для использования отдельных технологических решений [39].

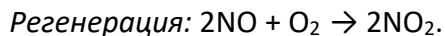
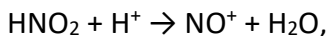
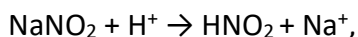
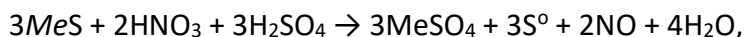
Гидрометаллургические технологии переработки сульфидных медных руд можно условно разделить на две большие группы: хлоридные и сульфатные, причем последние делятся на автоклавные и атмосферные (в т. ч. бактериальные) технологии. При этом автоклавные процессы являются значительно более интенсивными и производительными (с точки зрения использования рабочего объема оборудования), особенно при переработке сульфидного сырья [39].

Халькопирит и халькозин являются наиболее распространенными минералами меди. Халькопирит, в отличие от халькозина, который сравнительно легко выщелачивается в растворе сульфата железа (III), является трудноокисляемым сульфидом. Это свойство халькопирита является определяющим при разработке технологий переработки медьсодержащих концентратов. Для его окисления применяют повышенное давление кислорода, высокую температуру, катали-

заторы процесса окисления (к примеру, азотистые соединения, такие как нитрат или нитрит), тонкое измельчение, предварительную обработку бактериями-термофилами, добавки галогенидов, изменение окислительно-восстановительного потенциала [38].

Получившая название Nitrogen Species Catalyzed (NSC) технология была разработана в 1984 году в США (штат Айдахо) для переработки полиметаллических сульфидных концентратов с содержанием драгоценных металлов. Процесс NSC, основанный на использовании азотистых соединений в качестве катализаторов окисления сульфидов, проводится в сернокислой среде при температуре 125–155 °С, крупность материала составляет 10 мкм. Основным минералом, входящим в состав перерабатываемого концентрата, является халькозин. Состав медного концентрата, %: 24 Cu, 4.3 Ag, 2–20 Pb, 18 Fe, 35 S. Для перевода в пульпу использовали оборотный электролит, давление кислорода в автоклаве 0,4 МПа.

Химизм процесса описывается следующими реакциями:



В качестве катализатора процесса использовали нитрит натрия (2 г/дм³ NaNO₂). В результате реакции окисления серебро и медь переходили в раствор, после чего серебро

осаждали с помощью добавления хлорида натрия. Раствор перерабатывали по следующей схеме: «нейтрализация – осаждение железа – жидкостная экстракция – электроэкстракция».

К достоинствам использования азотистого катализатора относятся:

- значительное ускорение процесса при низкой температуре (125–155 °С) и низком давлении кислорода в автоклаве;

- малый расход катализатора с возможностью его регенерации;

- сравнительно простое аппаратное оформление.

В 1994 году компания «Mount Isa Mines» разработала технологию Albion Process, которая была запатентована по всему миру. Позднее компания вошла в состав компании «Xstrata Plc». Технология Albion Process основана на применении ультратонкого помола (с классом измельчения 98 %) концентратов с последующим окислительным выщелачиванием при атмосферном давлении. Измельчение производится в горизонтальных мельницах Isa Mill, главным преимуществом которых является высокая энергетическая эффективность (энергоемкость 300 кВт/м³).

Выщелачивание в технология процесса Albion проводят при 85–90 °С в растворах оборотного анолита, содержащим серную кислоту и ионы Fe (III) в присутствии кислорода в течение 24 часов.

Реакторы для выщелачивания оснащены двухъярусными мешалками, кислород подают в пульпу со сверхзву-

ковой скоростью (450–550 м/с) через сопла питающих трубок (высокая скорость массопереноса, не забиваются сопла). Процесс протекает в автотермическом режиме, температура контролируется расходом кислорода, плотностью пульпы и объёмом удалённой парогазовой смеси. Извлечение меди 97–99 %.

По мнению разработчиков процесс Albion нетребователен к составу исходного материала, что позволяет рентабельно перерабатывать низкосортные медные концентраты. На рисунке 3.28 приведена технологическая схема процесса Albion.

В 1998 году в Австралии компанией Western Metals Resources Ltd был реализован проект MT Gordon с использованием технологии низкотемпературного автоклавного окисления [9]. Выщелачивание руды, измельчённой до 75 мкм, проводили при температуре 90 °С и общем давлении 0,8 МПа в течение 60 минут. Халькозин окислялся практически полностью, окисление же пирита было ограничено 2–3 %. Было показано, что для окисления халькопирита требуется сверхтонкое измельчение. Пульпа после автоклавного окисления поступала в реакторы атмосферного выщелачивания для дополнительного растворения меди. Насыщенный раствор перерабатывался по стандартной схеме SX/EW.

Автоклавный завод выпускал 50 000 тонн меди и был закрыт в 2004 году в связи со сменой сырья и собственника.

В 1998 г. компания «Western Minerals Technolodgy» (WMT) приобрела право интеллектуальной собственности у компании «Dominion Ming» (DM), адаптировав технологию

Jakabinide для переработки упорных золотых концентратов, и переименовала её в Activox [29–30].

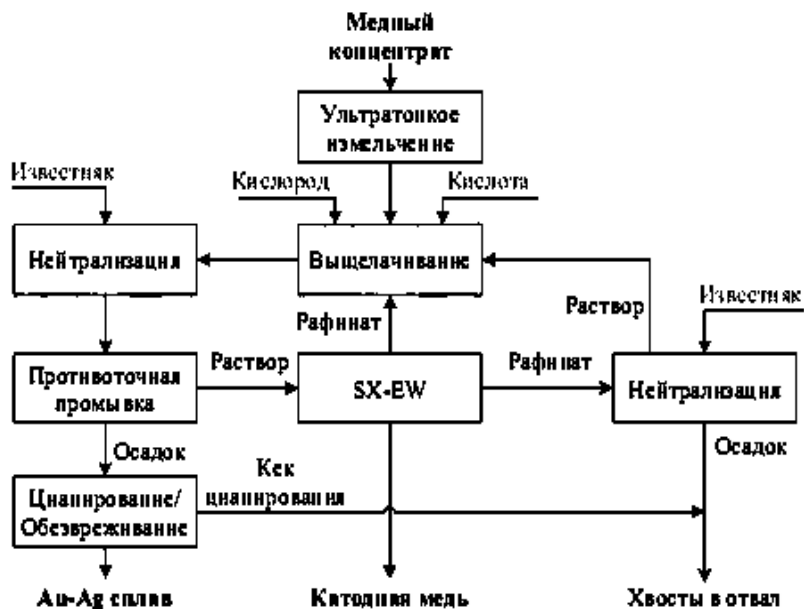


Рисунок 3.28 – Технологическая схема процесса Albion [40]

Процесс Activox представляет собой комбинацию ультратонкого измельчения Ultra-fine grinding (UFG) и автоклавного выщелачивания. Измельчение класса 5–15 мкм до 100 %. Автоклавно-реализуемый процесс выщелачивания при $T < 127\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P(\text{O}_2) \leq 1,0\text{ МПа}$, 10 % твёрдого компонента, $\tau = 1\text{--}2$ часа, расход кислоты 44 кг/т, $4\text{ г/дм}^3\text{ Cl}^-$. Через 3 часа извлекали более 90 % Cu. При этом наблюдалось образование основных солей меди (атакамит, антлерит) в зависимости от солевого состава раствора.

На рисунке 3.29 приведена технологическая схема завода MT Gordon (Австралия) – низкотемпературного автоклавного окисления.



Рисунок 3.29 – Технологическая схема завода «MT Gordon» [41]

Для более полного извлечения ценных компонентов из используемого сырья (в том числе из трудновскрываемых минералов) дополнительной операцией технологии является атмосферное выщелачивание.

В частности, на заводе «MT Gordon» медь в соединении халькозина почти полностью окислялась на стадии автоклавного процесса, при этом для окисления халькопирита было применено дополнительное сверхтонкое измельчение с последующей стадией атмосферного выщелачивания, после чего полученный раствор поступал на переработку по схеме электролитического осаждения меди SX-EW (от англ.

«solvent extraction-electrowinning») – жидкостной «экстракции – электроэкстракции».

В 2003 году фирма «Phelps Dodge» (США) внедрила технологию переработки халькопиритных концентратов на предприятии Bagdad (рисунок 3.30) [42–43].

Выщелачивание медного халькопиритного концентрата производится в автоклаве при 225 °С и давлении кислорода 0,7 МПа.

Автоклавная пульпа после охлаждения поступает на противоточную промывку и далее на нейтрализацию известью; нейтрализованный кек поступает на цианирование для извлечения благородных металлов.

Медный раствор объединяется с раствором, поступающим с кучного выщелачивания, и далее перерабатывается по стандартной схеме жидкостная экстракция – электроэкстракция (SX/EW).

Производство катодной меди составляет 15 700 тонн в год. Образующаяся в ходе автоклавного окисления серная кислота (в количестве 130 тонн в день) используется на кучном выщелачивании меди.

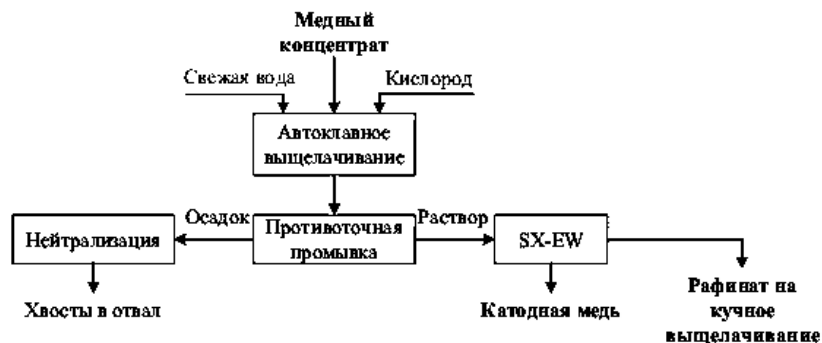


Рисунок 3.30 – Технологическая схема завода Bagdad

В 2005 году в Лаосе компанией MMG Ltd на базе месторождения Seron был реализован проект с применением технологии высокотемпературного автоклавного окисления (НТ РОХ). Технология включает атмосферное выщелачивание меди из измельченной руды, содержащей в основном халькозин и пирит, кислым раствором сульфата железа (III) при 80 °С в течение 8 часов [44]. Извлечение меди – до 90 %.

На рисунке 3.31 представлена технологическая схема завода Seron. Раствор выщелачивания (г/дм^3 : 13–17 Cu, 30–35 Fe, 12–16 H_2SO_4) перерабатывают по схеме SX/EW. Кек после атмосферного выщелачивания отмывается в сгустителях сначала рафинатом, затем водой. Нижний слив поступает на флотационное выделение оставшихся сульфидов и образовавшейся элементной серы. Полученный концентрат окисляется в автоклаве при 220–230 °С и давлении кислорода 0,8 МПа.



Рисунок 3.31 – Технологическая схема завода Seron [44]

Преимущественное образование основного сульфата (по сравнению с альтернативным продуктом гидролиза – гематитом) достигается за счёт поддержания кислотности автоклавного раствора на уровне более 65 г/дм^3 за счёт подачи кислого рафината в автоклав для охлаждения пульпы.

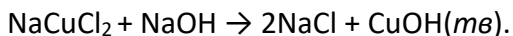
Основной сульфат железа, после выгрузки пульпы из автоклава и её охлаждения до температуры $< 100 \text{ }^\circ\text{C}$, обратно растворяется с образованием сульфата железа(III) и направляется на атмосферное выщелачивание меди.

В 2005 году была запатентована технология процесса HydroCopper [45–47], рисунок 3.32. Процесс основан на атмосферном ($85\text{--}95 \text{ }^\circ\text{C}$) двухстадийном хлоридном выщелачивании халькопиритного концентрата при $\text{pH} = 1,5\text{--}2,5$.

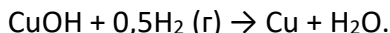


Рисунок 3.32 – Технологическая схема процесса HydroCopper

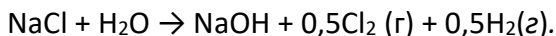
Технология HydroCopper включает в себя последующее осаждение меди по реакции:



Восстановление меди водородом до металла:



Регенерация водорода и хлора происходит в электролитической ячейке по реакции:



Достоинствами этого процесса являются высокое извлечение ценных компонентов, удаление элементной серы вместе с гётитом, регенерация хлора и водорода внутри схемы.

Существует ряд проблем, связанных с этой технологией. Прежде всего, нестабильность поведения примесей, невысокая чистота конечного продукта (необходима дополнительная очистка), необходимость постоянной добавки свежей воды в процесс и поддержания высокой чистоты электролита в хлор-щелочной ячейке.

На рисунке 3.33 приведена технологическая схема завода Morenci [48], особенностью которой являлась «прямая» электроэкстракция большей части автоклавного раствора, минуя стадию жидкостной экстракции. Производительность завода по медным катодам составляла 75 000 т/год.

Также в 2007 г. компания First Quantum реализовала технологию высокотемпературного автоклавного окисления в Замбии на заводе Kansanshi [51–52] (рисунок 3.34).



Рисунок 3.33 – Технологическая схема завода Morenci [48]



Рисунок 3.34 – Технологическая схема завода Kansanshi

Сульфидная и смешанная руды поступают каждая на передел флотационного обогащения. Полученные концентраты, содержащие халькопирит, частично отправляются на плавильный завод, частично – на автоклавное окисление. Окисление проводят при температуре 220 °С и избыточном давлении кислорода до 0,9 МПа. Кислотность автоклавной пульпы контролируется по аналогии с заводом Seron для преимущественного получения необходимого количества растворимого сульфата железа (III). Пульпу после окисления охлаждают и направляют на атмосферное выщелачивание окисленной руды. Автоклавный кек поступает на цианирование для извлечения золота. Медный раствор после атмосферного выщелачивания перерабатывается по схеме SX/EW. Производят около 70 000 тонн товарной меди в год.

Технология Comico Engineering Services Limited (CESL) была реализована компанией Vale (Бразилия) в 2008 году на демонстрационной установке Usina Hidro Carajas [51–52]. Технология основана на автоклавном окислении концентратов, измельчённых до крупности D 95–45 мкм, при температуре ≈ 150 °С и давлении кислорода 0,9–1,0 МПа, 1 час (рисунок 3.35). Производительность установки составила 10 000 тонн катодной меди в год. Процесс отличается низкой капиталоемкостью и малочувствителен к составу сырья.

Хлорид-ион катализирует реакции окисления сульфидов, препятствуя смачиванию их расплавленной элементарной серой и образованию серо-сульфидных конгломератов. Концентрация хлорида в автоклавном растворе поддерживается на уровне 10–12 г/дм³. Медь в ходе окисления переходит в форму основного сульфата, железо-гематита, сера окисляется до элементарного состояния.

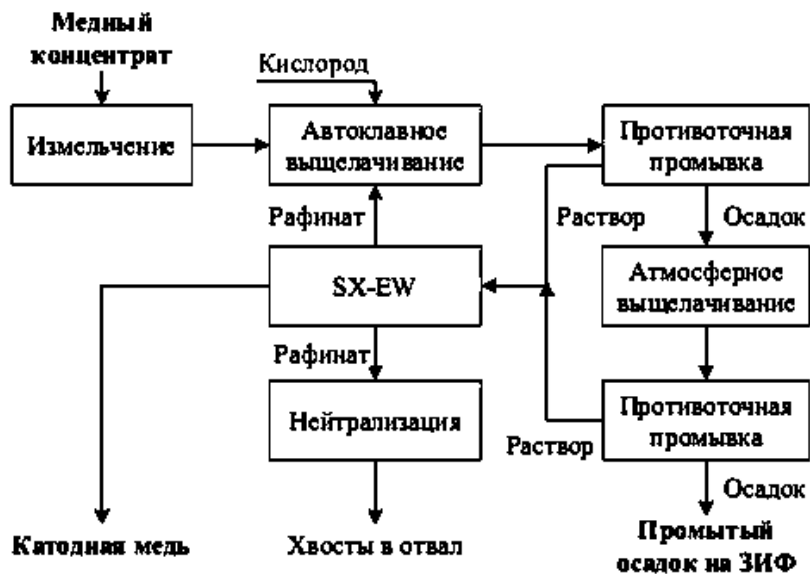


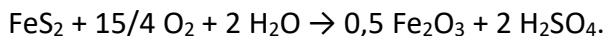
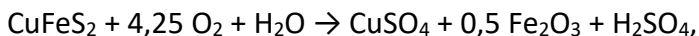
Рисунок 3.35 – Технологическая схема процесса CESL [53–54]

Автоклавная пульпа фильтруется, а полученный кек отправляется на вторую стадию выщелачивания – атмосферную. Медные растворы после автоклавного и атмосферного выщелачивания направляются на получение меди способом SX/EW.

В 2005–2006 гг. в США (штат Миннесота) проводили пилотные испытания процесса Platsol. Проект получил название North Met, пилотные испытания проводились компанией PolyMet Mining [53–54].

Процесс Platsol, аналогично процессу CESL, использует автоклавное окисление сульфидного сырья (%: 15,5 Cu, 3,7 Ni, 0,15 Co, а также Au, Ag и МПГ) в присутствии хлорид-иона (5-10 г/дм³), рисунок 3.36 [55].

Автоклавное окисление проводят при температуре 220–230 °С и давлении кислорода 0,7 МПа в течение 2 часов, 25 г/дм³ H₂SO₄. В таких условиях происходит не только окисление сульфидов, но и растворение МПГ и золота с образованием хлоридных комплексов. Основные реакции процесса:



Извлекали до 99 % Cu в раствор.



Рисунок 3.36 – Технологическая схема процесса Platsol

Сгущенная пульпа автоклавного окисления делится на две части: четверть фильтруется, кек промывается и от-

правляется в хвостохранилище; оставшаяся часть объединяется с питанием автоклава.

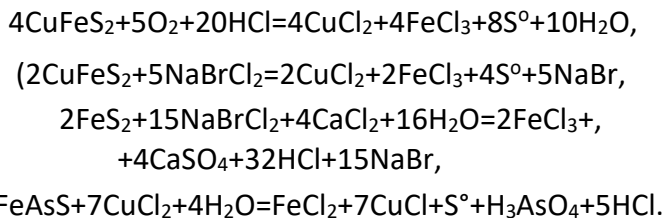
Автоклавный раствор поступает на выделение золота и МПГ путем восстановления и соосаждения с сульфидом меди (II). Осадок отделяется на фильтре и промывается.

Раствор после выделения золота и МПГ нейтрализуется известняком и направляется на SX/EW для получения меди. Рафинат очищается от железа и меди и направляется на выделение никеля и кобальта: либо в виде смешанного гидроксида путем добавки MgO, либо путем жидкостной экстракции кобальта и последующего осаждения гидроксида никеля.

Процесс Platsol обеспечивает извлечение в раствор широкого спектра металлов (цветных, МПГ, золота и серебра). Производительность по меди составляет 33 000 т/год.

В 2008 году была разработана технология Intec Copper Process (ICP) [57], которая предполагает противоточное выщелачивание измельченного концентрата P80 крупностью 25 мкм) с добавкой галогенидов (CaCl₂ и CaBr₂) при 80–85 °С с дальнейшим электролитическим осаждением меди в ваннах с диафрагмой, рисунок 3.37.

Основные реакции процесса Intec:



Образование вторичных осадков железа:

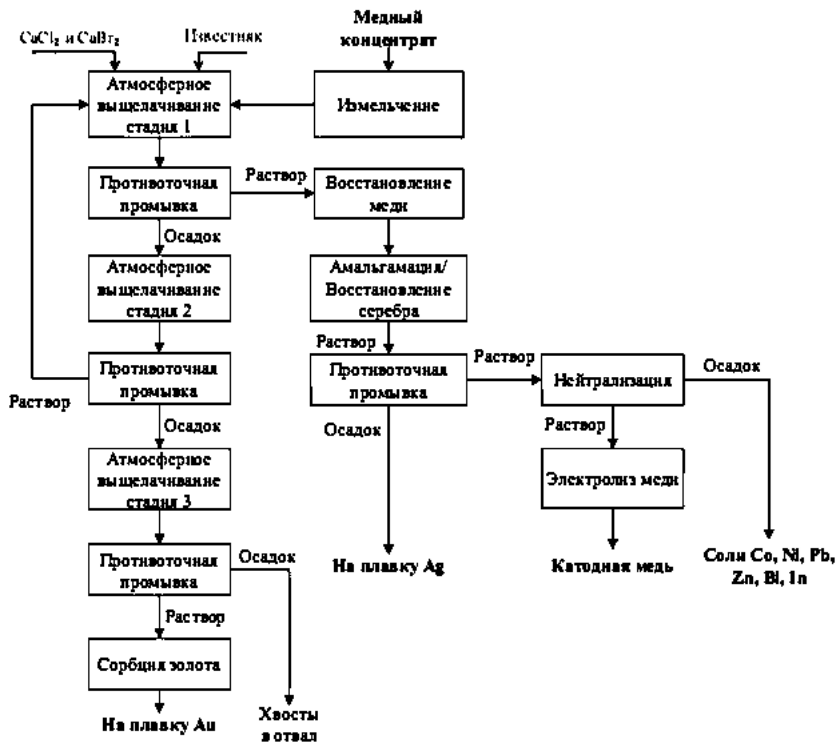
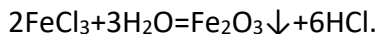
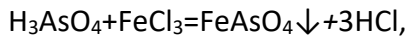


Рисунок 3.37 – Технологическая схема процесса Intec Copper Process [55]

К достоинствам технологии Intec Copper Process (ICP) можно отнести невысокие капиталовложения, по сравнению с пиро- и автоклавной гидрометаллургией, нетребовательность к составу концентрата, отсутствие экстракции из раствора (SX), низкая цена электролиза (медь Cu^+ вместо Cu^{2+}).

При реализации хлоридных схем необходимы токсичные газообразные реагенты, развитые схемы аспирации и утилизации хлорсодержащих стоков, оборудование с повышенной коррозионной устойчивостью (уже при концентрации более $150 \text{ мг/дм}^3 \text{ Cl}^-$). Катодный медный осадок имеет дендритную структуру и требует дополнительной обработки перед продажей.

Технология Intec Copper Process не имеет промышленной реализации.

С 2012 года в Доминиканской Республике на заводе Pueblo Viejo перерабатывается руда, ценными компонентами которой являются золото, медь и серебро (рисунок 3.38). Всего завод Pueblo Viejo производит 14 700 т/год меди и 19,2 т/год золота. Медь на данном предприятии является попутным продуктом, поскольку основную ценность представляет содержащееся в концентрате золото [58].

Предварительно материал измельчается до крупности 80 % класса частиц менее 80 мкм.

Автоклавное окислительное выщелачивание (АОВ) реализуется при температуре $230 \text{ }^\circ\text{C}$ и парциальном давлении кислорода 0,65 МПа. При АОВ происходит глубокое вскрытие халькопирита и пирита.

Разложение пирита необходимо для извлечения золота, ассоциированного с ним.



Рисунок 3.38 – Технологическая схема завода Pueblo Viejo [56]

Далее проводится отделение осадка от раствора, который проходит стадию гидролитического осаждения железа, после чего из него производят осаждение сульфидов меди с помощью биогенного H_2S . Для получения сероводорода используется биотехнология Raques THIOTEQ, заключающаяся в биовосстановлении элементной серы до H_2S .

Осажденные сульфиды меди являются готовым продуктом, который реализуется на пирометаллургических предприятиях.

Твёрдый автоклавный осадок направляется на известковую обработку (Lime boiling) с целью разложения об-

разовавшегося аргентоярозита, а затем направляется на выделение драгоценных металлов цианированием.

3.8.2.2. Методы выделения меди из растворов

Жидкостная экстракция – электролиз (SX/EW). Технология SX/EW, принципиальная схема которой представлена на рисунке 3.39, позволяет содержащуюся в растворе выщелачивания медь, во-первых, сконцентрировать, а во-вторых, очистить от примесей.

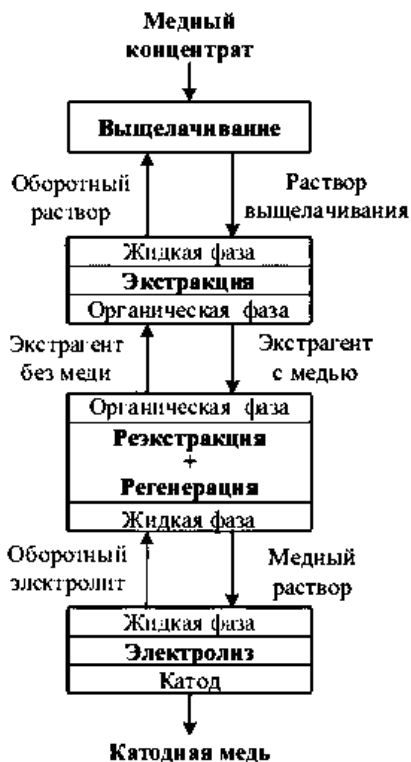


Рисунок 3.39 – Принципиальная технологическая схема процесса SX/EW

Этими операциями достигается применение специального органического раствора — экстрагента, который не смешивается с водой и водными растворами. Функциональной основой экстрагента является органический комплексообразователь, селективный к меди (соединение класса оксимов). За счет комплексообразования экстрагент способен селективно поглощать медь из водных растворов, обменивая ее на протоны. В результате раствор после контакта с экстрагентом и извлечения меди подкисляется. Данное взаимодействие обратимо, и при увеличении концентрации протонов (кислотности раствора) экстрагент может отдавать медь обратно, поглощая из водного раствора кислоту.

Контроль экстракционного равновесия ведется концентрацией кислоты в водном растворе. Эффективный переход меди в экстрагент идет до значения концентрации кислоты ≈ 100 г/л. Экстракцию меди в органическую фазу ведут при низких исходных содержаниях серной кислоты (до 10 г/л; pH обычно не ниже 1). При этом в водный раствор (рафинат) выделяется серная кислота в количестве, эквивалентном поглощенной меди. Это ограничивает извлечение меди в органическую фазу (обычно оно составляет ≈ 90 %).

Для обратного перевода меди из экстрагента в водный раствор (реэкстракции) необходима высокая концентрация кислоты в водном растворе – более 150 г/л. Обычно для реэкстракции используют растворы с содержанием серной кислоты 170–250 г/л. При этом в водный раствор (рекс-

тракт) выделяется медь и расходуется серная кислота в количестве, эквивалентном количеству выделенной меди. В результате получают реэктракты с содержанием меди до 45 г/дм³ и серной кислоты 150–200 г/л, пригодные для выделения меди электролизом.

Электролитическое выделение меди осуществляется в ваннах с нерастворимыми анодами. В процессе электролиза должно быть обеспечено получение высокого выхода по току и качества катодной меди. Оба этих показателя при правильном аппаратурном оформлении электролиза связаны с наличием примесей в растворах электролиза и дозированием специальных реагентов (соли кобальта, органические добавки). Таким образом, процесс электролитического выделения меди сопровождается образованием в электролите эквивалентного количества кислоты. Отработанный медный электролит обычно содержит 170–250 г/дм³ серной кислоты и 30–35 г/дм³ меди.

В мире насчитываются десятки промышленных установок, выделяющих медь по схеме выщелачивание — жидкостная экстракция — электроэкстракция (SX/EW). Значительную часть из них спроектировала компания Оутотек (ранее Оутокумпу). При переработке сульфидного медного сырья данные процессы применяются, например, на таких крупных гидрометаллургических предприятиях, как Sepon и Kansanshi.

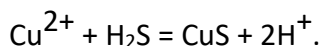
В настоящее время технология SX/EW имеет обширный опыт промышленного применения к растворам самого различного состава, от бедных по меди растворов кучного

или прямого выщелачивания руд до богатых растворов вскрытия сульфидных концентратов или медьсодержащих огарков. Накоплена обширная информация о влиянии различных примесей на показатели технологии. Аппаратурное оформление, как в экстракционной, так и электролизной частях хорошо технически проработано и фактически стало типовым. В результате для большинства промышленных установок модули электролиза и экстракции являются практически стандартными, при этом для их проектирования необходим минимальный объем исходных данных и лабораторных тестов. Выбор же технологии и аппаратурного оформления узла выщелачивания зависит от состава перерабатываемого сырья и обычно требует значительной экспериментальной работы для определения критериев проектирования.

Осаждение сульфидами. Осаждение металлов в форме сульфидов применяют для их коллективного извлечения из растворов, выводимых из металлургического цикла или для селективного осаждения металлов-примесей из многокомпонентного раствора, а также для осаждения из растворов цианирования [34–35].

Есть несколько реагентов, используемых для осаждения сульфида меди, среди них: сероводород (H_2S), сульфид натрия (Na_2S), гидросульфид натрия ($NaHS$). Медь осаждается в виде сульфида меди (Cu_2S). На полноту осаждения сульфидов меди оказывают влияние такие факторы, как температура процесса, pH, природа осадителя и, в слу-

чае с сероводородом, его парциальное давление. В случае сероводорода процесс идет по реакции:



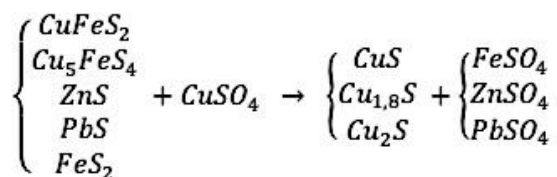
Преимуществами процесса являются относительно низкие капитальные затраты, небольшая площадь производства, подходящая для размещения в гористой местности, низкое энергопотребление процесса является существенным при работе на удалённых территориях. Процесс подходит для переработки полиметаллического сырья.

К недостаткам можно отнести тот факт, что добавленная стоимость конечного продукта относительно мала и сопоставима с ценой флотационного концентрата. По этой причине данный процессы, как правило, находят применение в случае необходимости выделения меди как побочного продукта переработки руд, основным ценным компонентом которых являются другие металлы.

Примером использования данной технологии может служить завод Pueblo Viejo, на котором проводят осаждение CuS с помощью H_2S , получаемого по технологии Thioteq компании Raques [56]. Идея технологии Thioteq состоит в использовании бактериального процесса для получения H_2S из элементной серы в анаэробных условиях в присутствии водорода.

Гидротермальная обработка (ГТО). Процесс ГТО – окомплекс обменных реакций с участием Cu^{2+} и сульфидов, которые происходят в автоклавных условиях при температурах выше $150\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении выше $0,6\text{ МПа}$. Процессы,

происходящие при ГТО, можно условно охарактеризовать следующей записью:



В процессе ГТО происходит перевод исходных минералов, первичных сульфидов (халькопирит, борнит) в форму вторичных сульфидов (ковеллин, дигенит, халькозин), а также удаление из материала примесных элементов (железа и цинка) за счёт перевода их в раствор.

Условно можно выделить два режима проведения ГТО: среднетемпературный (150–170 °С) и высокотемпературный (210–220 °С).

Исследования среднетемпературного процесса ГТО ранее проводились в институтах «Унипромедь», «Гинцветмет», «Гипроникель» и в УПИ имени С.М. Кирова. В 2016–2017 гг. исследования данной технологии были проведены в ООО НИЦ «Гидрометаллургия». Объектами исследований выступали концентраты Балхашской обогатительной фабрики (БОФ) и Жезкентского горно-обогатительного комбината (ЖГОК). В результате работы была показана возможность получения концентрата ГТО с содержанием меди до 35 %.

Примером высокотемпературного процесса гидро-термальной обработки служит процесс NONOX, который включен в схему Hydromet (рисунок 3.40) компании OZ Minerals [57].

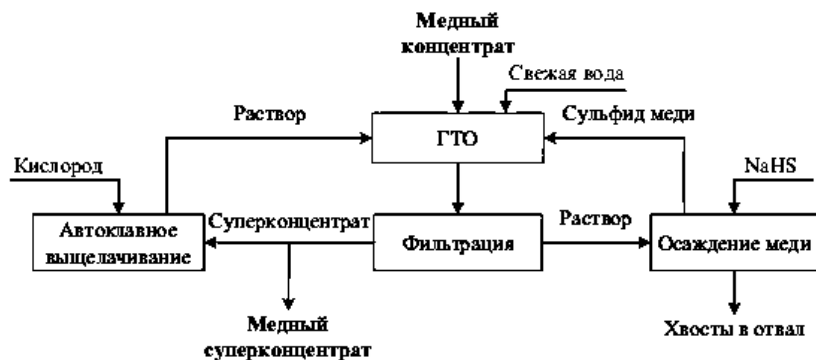


Рисунок 3.40 – Технологическая схема процесса «Hydromet» компании OZ Minerals [57]

Принципиальное отличие высокотемпературного процесса ГТО заключается в вовлечении пирита в процесс осаждения меди, которой начинается только при температуре выше 200 °С. Кроме того, при более высокой температуре стимулируется более полный переход сульфидов меди в халькозин, в результате чего содержание меди в конечном концентрате повышается до уровня 55–60 %.

В технологии Hydromet применена схема высокотемпературного процесса ГТО (215 °С) со среднетемпературным автоклавным окислительным выщелачиванием (150 °С). На технологической схеме технологии Hydromet также показана доочистка раствора ГТО от остаточной меди с помощью гидросульфида натрия. Очевидно, что далее раствор нейтрализуют и выводят удаленные из концентрата примеси в отвал. Такой вариант позволил получить концентрат ГТО с содержанием 55–60 % меди. В данной технологической схеме все золото остаётся в концентрате ГТО.

3.9. Кучное и подземное выщелачивание меди

Выщелачивание цветных металлов из отвалов бедной руды (кучное) и из рудного тела в месте залегания (подземное) – два вида биогидрометаллургических технологий переработки руд и их концентратов. Более распространено кучное выщелачивание меди, технологическая схема которого приведена на рисунке 3.41.

Орошение дробленной руды в отвале или в рудном теле осуществляется водными растворами H_2SO_4 , содержащими Fe^{3+} , O_2 и бактерии. При нормальной и пониженной температуре процессы окисления сульфидных минералов катализируют при pH 1,0–2,0 следующие хемолитотрофные бактерии: *Aferrooxidans*, *A.thiooxidans*, *L.ferrooxidans*, *F.Acidiphilum*. В зонах разогрева руды в результате экзотермических окислительных процессов при температуре 55 °С широко распространены умеренно-термофильные бактерии р. *Sulfobacillus* и *A.caldus*.

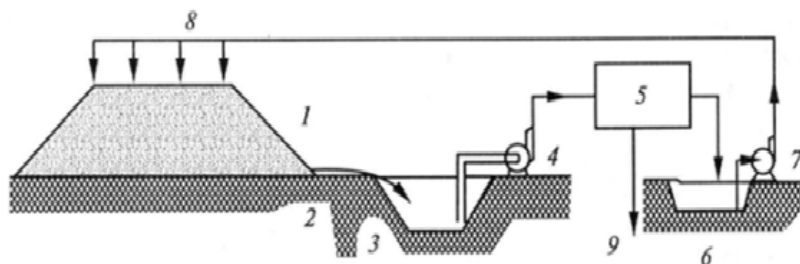


Рисунок 3.41 – Процесс кучного выщелачивания [58]:

1 – куча; 2 – поверхность почвы; 3 – пруд для сбора растворов; 4 – насос; 5 – желоба для цементации; 6 – пруд отработанного раствора; 7 – насос; 8 – система орошения отвала; 9 – металл

При температуре выше 50 °С вплоть до 80 °С в окислительных процессах участвуют термофильные бактерии р. *Acidianus* и *Meta/losphaera*.

Выщелачивающие растворы подаются через скважины при подземном выщелачивании металлов или путем разбрызгивания, или создания прудков на поверхности отвалов при кучном выщелачивании металлов. В руде в присутствии окислителей (бактерии, O_2 , Fe^{3+}) и при оптимальных условиях орошения руды сульфидные минералы окисляются, а цветные металлы в кислой среде переходят в растворимое состояние.

Металлы из растворов либо извлекают цементацией (старый способ, реакция 1), либо концентрируют методом экстракции и затем извлекают электролизом. После извлечения ценных элементов растворы опять поступают на орошение руды (схема замкнутая). Биогидрометаллургический способ добычи меди из забалансовых руд в отвалах используется в промышленных масштабах в США и практически в большинстве развитых стран, где имеется такое сырье.

Технологическая схема подземного бактериального выщелачивания меди приведена на рисунке 3.42.

Только в США около 20 % меди от общей ее добычи получают этим способом. На Коунрадском руднике (Казахстан) без больших капитальных затрат производительность опытно-промышленного участка кучного выщелачивания меди была доведена до 2400 т в год. При этом себестоимость 1 т меди в цементационном осадке была снижена примерно в 2,6 раза.

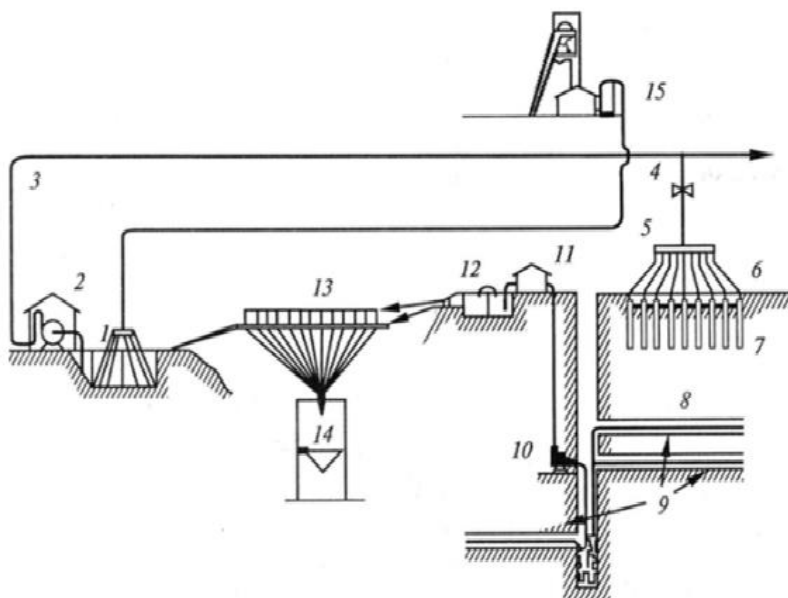


Рисунок 3.42 – Схема подземного бактериального выщелачивания меди на руднике «Дегтярский» [58]:

- 1 – аэрация рециркулирующего раствора; 2 – насосная станция; 3 – распределительный трубопровод для подачи растворов; 4 – клапан; 5 – коллектор; 6 – гибкий полиэтиленовый шланг; 7 – нагнетательные скважины; 8 – рудное тело; 9 – дренажные желоба; 10 – насос подачи продукт-растворов; 11 – установка лимниграфная; 12 – отстойник; 13 – желоб для осаждения меди; 14 – бункеры для меди; 15 – компрессорная установка

Контрольные вопросы

1. Какие химические соединения составляют основу медных штейнов?
2. Какие технологические процессы для выплавки медных штейнов применяют на предприятиях РФ?

3. С какой целью при плавке добавляют известковый флюс?
4. От каких факторов зависит содержание меди в шлаке?
5. Дайте определение понятию «десульфуризация».
6. Назовите виды топлива, применяемые в металлургии цветных металлов.
7. Что такое «условное топливо»?
8. Назовите основные статьи прихода и расхода тепла.
9. В какой атмосфере ведут процесс шахтной плавки сульфидного и вторичного сырья?
10. Какой горючий материал используется в качестве топлива для шахтных печей?
11. С какой целью мелкодисперсные материалы перед плавкой брикетируют?
12. Назовите коэффициент использования тепла шахтной печи.
13. Дайте определение понятию «черная медь».
14. В чем преимущества автогенных процессов плавки?
15. Что подают в печь через вертикальную фурму?
16. Какое химическое соединение составляет основу гарнисажа фурмы?
17. Где происходит разделение штейно-шлаковой эмульсии?
18. Какое соотношение является основным при расчете флюсов?
19. Назовите цель процесса конвертирования медных штейнов.

20. Какие флюсы используют при конвертировании?
21. С какой целью в конвертер добавляют холодные материалы?
22. Назовите основные статьи прихода и расхода тепла при конвертировании.
23. От чего зависит продолжительность первого и второго периодов конвертирования?
24. С какой целью проводят огневое рафинирование?
25. Какие примеси черновой меди являются наиболее трудноудаляемыми?
26. Какие требования предъявляют к медным анодам?
27. Какая статья расхода тепла является основной?
28. В каких печах проводят огневое рафинирование?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Горно-металлургическая отрасль – это один из наиболее конкурентоспособных и динамично развивающихся секторов промышленности Российской Федерации.

В настоящее время вследствие интенсивной разработки месторождений цветных металлов в обеспечение повышенного спроса на цветные металлы в значительной степени отработаны запасы богатых и легкообогатимых руд, наблюдается общая тенденция снижения содержания металлов в добываемых рудах.

Одним из самых ценных цветных металлов в мире сегодня является медь. В связи с истощением окисленных медных руд, в частности, горнодобывающий сектор развивает гидрометаллургию сульфида меди. Хотя медно-сульфидные руды обычно обрабатываются флотационным и пирометаллургией, существует несколько вариантов, особенно с использованием кислотно-хлоридных сред. Кислотно-хлоридно-окислители оказались полезными для растворения сульфидов меди.

Все чаще имеет место вовлечение в переработку труднообогатимого, тонковкрапленного, низкокачественного, полиметаллического и техногенного сырья. Сложный минералогический состав таких материалов неизбежно приводит к необходимости применения комплексных технологий, позволяющих выделить основные ценные компоненты сырья и обеспечивать рентабельность переработки. Снижение качества шихты вызывает проблемы технологического характера: в частности, повышается выход отходов

производства, возрастает циклическая нагрузка, снижается извлечение меди и производительность, что, в свою очередь, приводит к повышению операционных затрат и себестоимости продукции.

В начале 2000-х годов внимание технологов возросло к использованию автоклавных процессов для обработки медных концентратов в связи с нарастающей проблемой утилизации серосодержащих газов и производимой серной кислоты в пиromеталлургическом производстве.

Одним из эффективных вариантов улучшения качества низкосортных концентратов является также их гидротермальное рафинирование по серно-кислотной автоклавной технологии, помимо традиционных пиро- и гидротехнических технологий, на долю которых пока приходится более 90 % производимых объемов чистовой меди. Тем самым в основном происходит обеспечение практически всех потребностей промышленного производства и технологического суверенитета Российской Федерации.

Отрасль цветной металлургии играет значительную роль в мировой экономике, оказывая влияние на ведущие отрасли промышленности. Практически все государства нацелены на развитие производства данной отрасли как одного из перспективных секторов экономики. В этой связи одной из основных задач металлургии является повышение степени извлечения компонентов из рудного и техногенного сырья в готовую продукцию. Важнейшей проблемой современной металлургии является превращение производства цветных металлов в безотходное. Проблема отходов метал-

лургии напрямую связана с наиболее полным использованием всех компонентов минерального сырья.

Для бедного некондиционного медьсодержащего сырья повсеместное распространение в мировой практике получило освоение нетрадиционных видов медьсодержащего сырья геотехнологическими способами с кислотным выщелачиванием меди из отвалов или куч и переработкой продуктивных растворов жидкостной экстракцией и электролизом. Создание гидрометаллургической технологии комплексной переработки медьсодержащего рудного сырья с невысоким содержанием в нем меди, сложностью минералогического состава является, в связи с этим, одной из наиболее актуальной.

Внедрение новых инновационных процессов, комбинированных схем получения меди из нетрадиционных видов сырья обуславливает насущную необходимость исследования комбинированных технологий переработки бедных медных руд с предварительным обжигом в окислительных условиях и микроволновой обработкой.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Цветные металлы: их свойства и основные сплавы, применение. – URL: <https://colormet.by/stati/cvetnye-metally-ih-svoystva-i-osnovnye-splavy-primenenie/> (дата обращения: 05.10.2024).

2. Виды сплавов цветных металлов. – URL: <https://e-metall.ru/blog/vidy-splavov-tsvetnykh-metallor/> (дата обращения: 05.10.2024).

3. Цветные металлы и сплавы. Марки, свойства и применение. – URL: <https://extxe.com/8731/cvetnye-metally-i-splavy-marki-svoystva-i-primenenie/> (дата обращения: 05.10.2024).

4. Гаврилова, М.С. Влияние цветной металлургии на окружающую среду / М.С. Гаврилова, К.О. Егузекова, В.С. Змиренкова, О.В. Карташова. – URL: <https://e-lib.gasu.ru/vmu/archive/2007/01/24.pdf> (дата обращения: 06.10.2024).

5. Цветная металлургия в России. – URL: <https://megaobuchalka.ru/5/41615.html> (дата обращения: 06.10.2024).

6. Практикум по экологическим проблемам металлургического производства: учебное пособие / Е.Ю. Рамазанова, О.В. Черняк. – Алчевск : ГОУ ВО ЛНР «ДонГТИ», 2020. – 205 с. – URL: http://dspace.dstu.education:8080/jspui/bitstream/123456789/1797/1/Ramazanova_E.YU._Praktikum_po_ekologicheskim_probleмам_metallurgicheskogo_proizvodstva_Tekst_uchebnoe_posobie_2021.pdf (дата обращения: 06.10.2024).

7. Ярошенко, Ю.Г. Модернизация технологий цветной металлургии – приоритетный путь решения экологических проблем / Ю.Г. Ярошенко // В сб-ке трудов конференции «Инновации в материаловедении и металлургии», 2012. – Часть 2. – С. 137–143. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=43143332> (дата обращения: 06.10.2024).

8. Рахманов, М.Л. Производство алюминия / М.Л. Рахманов, О.С. Ежова. – URL: https://anoire.center/wp-content/uploads/2022/encyclone/p_two/chpt_9.pdf (дата обращения: 06.10.2024).

9. Получение алюминия. – URL: http://icmim.sfu-kras.cru/edu/chemistry/SPM/res/pola1_.html (дата обращения: 06.10.2024).

10. Производство цветных металлов. – URL: <https://metalspace.ru/education-career/osnovy-metallurgii/proizvodstvo-tsvetnykh-metallov/540-proizvodstvo-alyuminiya.html> (дата обращения: 06.10.2024).

11. Технология производства алюминия. – URL: <https://metopttrade.ru/articles/tehnologiya-proizvodstva-alyuminiya/> (дата обращения: 06.10.2024).

12. Производство криолита. – URL: <https://swetochki.ru/files/kurovaya-rabota-proizvodstvo-kriolita.docx> (дата обращения: 06.10.2024).

13. Технология производства антифрикционного силумина в качестве замены антифрикционной бронзы. – URL: <https://www.icct.by/rus/exh/otdeleniya/view.php?proid=43497a24c195779e0e9021f7046dc1&lng=rus> (дата обращения: 07.10.2024).

14. Новокрещенов, В.В. Технология производства отливок особо сложной конфигурации из силумина для двигателестроения: автореферат кандидатской диссертации. – Челябинск, 2014. – URL: <https://tekhnosfera.com/tehnologiya-proizvodstva-otlivok-osobo-slozhnoy-konfiguratsii-iz-silumina-dlya-dvigatellestroeniya> (дата обращения: 07.10.2024).

15. Производство алюминия в России. – URL: <https://vc.ru/u/2482149-among-all-diversity/912727-proizvodstvo-alyuminiya-v-rossii> (дата обращения: 07.10.2024).

16. Производство меди. – URL: <https://studizba.com/lectures/inzhenerija/osnovy-metallurgicheskogo-proizvodstva/38301-proizvodstvo-medi.html> (дата обращения: 07.10.2024)

17. Елисеев, Е.И. Расчеты металлургических процессов производства меди: учеб. пособие / Е.И. Елисеев, А.И. Вольхин, Г.Г. Михайлов, Б.Н. Смирнов. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012. – 221 с. – URL: https://lib.susu.ru/ftd?base=SUSU_METHOD&key=000491997&dtype=F&etype=.pdf (дата обращения: 07.10.2024).

18. Производство меди. – URL: <https://poliasmet.ru/svoystva-medi/proizvodstvo-medi.html> (дата обращения: 07.10.2024).

19. Серебренникова, Э.Я. Обжиг сульфидных материалов в кипящем слое / Э.Я. Серебренникова. – Москва: Металлургия, 1982. – 112 с.

20. Савинова, Ю.А. Разработка технологии переработки рудных сульфидных концентратов цветных металлов с применением окислительного обжига в печах кипящего слоя: дис ... канд- техн. наук / Ю.А. Савинова. – Санкт-Петербург, 2018. – 155 с. – URL: https://spmi.ru/sites/default/files/imci_images/sciens/dissertacii/2018/Савинова%20Ю%20А_диссертация_%202018.pdf (дата обращения: 08.10.2024).

21. Ванюков, А.В. Комплексная переработка медного и никелевого сырья / А.В. Ванюков, Н.И. Уткин. – Челябинск: Металлургия, 1988. – 432 с.

22. Минерально-сырьевая база цветной металлургии: учеб. пособие / О.Б. Колмачихина, С.Э. Польшгалов, В.Г. Лобанов, О.Ю. Маковская; под общ. ред. канд. техн. наук, доц. О.Б. Колмачихиной; М-во науки и высшего образования РФ. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2022. – 90 с.

23. Егорова, И.В. Геолого-разведочные работы в России в 2005–2006 гг. / И.В. Егорова, В.Н. Войтенко // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2007. – No 1. – С. 10–20.

24. Поиски и разведка месторождений полезных ископаемых: учебник / В.В. Авдонин, Г.В. Ручкин, Н.Н. Шатагин и [др.]; под ред. В.В. Авдонова. – Москва: Академический проект: Фонд «Мир», 2007. – 540 с. – ISBN 978-5-8291-0932-5, 978-5-9023-5774-2.

25. Рахманов, М.Л. Добыча алюминиевого сырья / М.Л. Рахманов, О.С. Ежова. – URL: https://anoire.center/wp-content/uploads/2022/encyclone/p_one/chpt_4.pdf (дата обращения: 10.10.2024).

26. Добыча и обогащение руд цветных металлов : Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям 23-2017 // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. — URL: <https://docs.cntd.ru/document/556173697> (дата обращения: 11.10.2024).

27. Исследование комбинированной технологии переработки смешанной медной руды. – URL: <https://official.satbayev.university/download/document/26889/2022%20MAG>

%20Тойлыбеков%20Султан.pdf (дата обращения: 11.10.2024).

28. Набойченко С.С. Гидрометаллургия меди / С.С. Набойченко, В.И. Смирнов. – Москва, Изд-во Metallurgia, 1974. – 272 с.

29. Гидрометаллургия меди. – URL: https://ozlib.com/949284/tehnika/gidrometallurgiya_medi (дата обращения: 11.10.2024).

30. Плавка медного концентрата во взвешенном состоянии. – URL: <https://www.bibliofond.ru/view.aspx?id=553661#text> (дата обращения: 11.10.2024).

31. Васильева, А.А. Анализ возможности применения гидрометаллургических методов с целью улучшения переработки медных концентратов / А.А. Васильева, А.Я. Бодуэн, Р.Е. Васильев // *iPolytech Journal*. 2022. – Т. 26. – No 2. – С. 320–335. – URL: <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2022-2-320-335> (дата обращения: 11.10.2024). – URL: <https://ipolytech.ru> (дата обращения: 12.10.2024).

32. Бодуэн, А.Я. Влияние повышения качества медных концентратов на эффективность их переработки / А.Я. Бодуэн, Б.С. Иванов, Г.В. Коновалов // *Записки Горного института*. – 2011. – Т. 192. – С. 46–48. – ISBN 0135-3500.

33. Mc Donald, R.G. Pressure oxidation leaching of chalcopyrite. Part 1. Comparison of high a. low temperature reaction kinetics a. product / R.G. Mc Donald, D.M. Muiz // *Hydrometallurgy*. – 2007. – Vol. 86. – P. 1991–2005.

34. Набойченко, С.С. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов: d 2 т. Ч. 2 / С.С. Набойченко, Я.М. Шнеер-

сон, М.И. Калашникова, Л.В. Чугаев. – Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2009. – ISBN 5-321-00065-4.

35. Набойченко, С.С. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов: В 2 т. Ч. 1. / С.С. Набойченко, Я.М. Шнеерсон, М.И. Калашникова, Л.В. Чугаев. – Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2009. – ISBN 5-321-00065-4.

36. Вольдман, Г.М. Теория гидрометаллургических процессов: учеб. пособие для вузов. / Г.М. Вольдман, А.Н. Зелликман. – Москва, Интермет Инжиниринг, 2003. – ISBN 5-89594-088-9.

37. Шнеерсон, Я.М. Тенденции развития автоклавной гидроцветметаллургии / Я.М. Шнеерсон, С.С. Набойченко // Цветные металлы. – 2011. – No 3. – С. 15–20.

38. Mackiw, V.N., Benz, T.W. and Evans, D.J.I., 1966, A Review of Recent Developments in Pressure Hydrometallurgy / V.N. Mackiw, T.W. Benz, D.J.I. Evans Metall. – Review. – 1966. – No 11(109). – P. 143–158.

39. Шахалов А.А. Автоклавная технология переработки некондиционных медных концентратов с использованием гидротермальной обработки: дис ... канд. техн. наук. – Екатеринбург, 2020. – 181 с. – URL: https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/95152/1/urfu2210_d.pdf (дата обращения: 12.10.2024).

40. Turner D.W. Commercialisation of Albion Process / D.W. Turner, M. Hourn // Alta-2012-Gold Conference / Burswood Convention Centre Perth. Australia. – 2012.

41. Зайцев, П.В. Автоклавные процессы переработки медьсодержащего сырья / П.В. Зайцев, Я.М. Шнеерсон //

Цветные металлы. – 2016. – No 1. – С. 26–31. – URL: <https://doi.org/10.17580/tsm.2016.01.04> (дата обращения: 12.10.2024).

42. Wilmot, J.C. Concentrate leach start-up a. optimization at the Phelps Dodge Bagdad mine Arizona / J.C. Wilmot, R.I. Smith, R.E. Brewer // Pressure Hydrometallurgy. – 2004.– P. 77–79.

43. Marsden, J.O. Copper concentrates leaching developments by Phelps Dodge Corporation / J.O. Marsden, R.E. Brewer, H. Haazen // Hydrometallurgy. – 2003. – Vol. 2. – P. 1429–1446.

44. Bell, M. Design, construction and commissioning of the Sepon Copper POX II circuit / M. Bell, M. Hoey, M. Liu // Proceedings of ALTA 2010 Nickel Cobalt Copper Conference – Perth, 2010.

45. Lundström, M. Dissolution of six sulfide concentrates in the Hydrocopper environment / M. Lundström, J. Liipo, J. Karonen, J. Aromaa // The Southern African Institute of Mining and Metallurgy; Base Metals Conference 2009.

46. Habashi, F. Recent Trends in extractive metallurgy / F. Habashi // Journal of Mining and Metallurgy. – Vol. 45B. – 2009. – No 1. – P. 1–13.

47. Dreisinger, D. New developments in Cu and Ni hydrometallurgy / Presentation to JOGMEC (Japan) / D. Dreisinger / Vancouver, University of British Columbia. – 2006. – 120 p.

48. Marsden, J.O. Keynote Address: lesson learned from the copper industry applied to gold extraction / J.O. Marsden // World Gold. – 2009. – P. 231–240.

49. Mwale, M. Development of selective solvent extraction process-control-low cost-indeplementation value-addition to hydrometallurgical copper operations / M. Mwale, D.C. Megaw // Processing of 60 S.A.B.M. Conference. – 2011. – Vol. 1. – P. 353–366.

50. Greig, Manfrino, Kansashi Copper Project Technical Report, GRDMinproc / февраль 2003.

51. Jones, D. CESL process for copper sulphides operation of the demonstration plant / D. Jones, I. Hestrin // Alta, Copper Sulphides Symposium. – 1998.

52. Jones, D. CESL process for Ni-Co-Cu sulphides / D. Jones // International Symposium Nicel-cobalt. – 1998.

53. Fleming, C.A. A process for simultaneous leading a. recovery of gold, platinum group metals a base metals from ores a. concentrates / C.A. Fleming, C.I. Ferron, D.B. Dreisinger, P.T. O’Kane // EPD Congress. – 2000.

54. Ferron, C.J. Application of the PLATSOLTM process for simultaneous dissolution of Cu, Ni, Au a PGM’s metals from sulphide concentrate a autocatalysts / C.I. Ferron, C.A. Fleming, P.T. O’Kane, D.B. Dreisinger // JPMC, Tusson (Arizona, USA). – 2001.

55. The Intec Copper Process. – URL: <http://www.scidev.com.au/wp-content/uploads/2013/01/intec-copper-process-december-20081.pdf> (дата обращения: 12.10.2024).

56. Smith, H.A., Pueblo Viejo Gold Project, Dominican Republic Technical Report. Goldcorp inc / H.A. Smith, P.R. Stephenson, M.G. Butcher, C.A. Carr // Effective Date of Report. – 2008. – URL: <https://www.sec.gov/Archives/edgar/>

data/919239/000094523408000252/o40716exv99w1.htm (дата обращения: 12.10.2024).

57. Brett Triffett, Hydromet presentation, OZ Minerals limited, 2015.

58. Биогидрометаллургические технологии переработки руд и концентратов. – URL: https://studme.org/223250/geografiya/biogidrometallurgicheskie_tehnologii_pererabotki_kontsentratov (дата обращения: 13.10.2024).

59. Metallurgia меди. – URL: <https://www.bibliofond.ru/view.aspx?id=808378#text> (дата обращения: 13.10.2024).

60. Общая характеристика шахтных печей. – URL: https://metallplace.ru/about/stati-o-chnoy-metalurgii/obshchayakha_rakteristika-shakhtnykh-pechey/ (дата обращения: 13.10.2024).

Учебное издание

Белевитин Владимир Анатольевич

**Технологии производства
конструкционных материалов
из цветных металлов и сплавов**

Учебное пособие

ISBN 978-5-907869-71-4

Работа рекомендована РИС ЮУрГГПУ
Протокол № 32 от 2024 г.

Редактор Е.М. Сапегина
Компьютерная верстка В.А. Белевитин

Фото на титуле:

- 1) http://icmim.sfu-kras.cru/edu/chemistry/SPM/res/polA1_.html
- 2) <https://docs.cntd.ru/document/556173697>

Издательство ЮУрГГПУ
454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 69

Подписано в печать 21.01.2025 г.

Формат 60x84 1/16

Объем 5,86 уч.-изд. л.

Тираж 100 экз. Заказ №

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии ЮУрГГПУ
454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 69