

Доц. к.т.н. инж. ИЛЪО С. ГРОЗДАНОВ

инж. ПЕНКА М. ШУКЕРСКА

МЕТАЛУРГИЯ НА ЦВЕТНИТЕ МЕТАЛИ

УЧЕБНИК ЗА ТЕХНИКУМИТЕ ПО МЕТАЛУРГИЯ
ВТОРО СТЕРЕОТИПНО ИЗДАНИЕ

ДЪРЖАВНО ИЗДАТЕЛСТВО «ТЕХНИКА»
СОФИЯ, 1990

В учебника са изложени основите на цветната металургия. В съответствие с учебната програма са застъпени металургията на цинка, оловото и медта, както и на съпътстващите ги метали. В необходимата степен е изяснена теорията на металургичните процеси и е описано практическото им провеждане. Особено внимание е отделено на производствените процеси, които се прилагат в нашите металургични заводи.

Учебникът е предназначен за учениците от техникумите по металургия, специалност черна металургия, но ще се ползва и от учениците от СПТУ по металургия, специалност шлосер-монтър по ремонт и поддържане на машини и съоръжения в цветната металургия. Ще представлява интерес и за работещите в заводите на цветната металургия.

Уводът, раздел VIII от металургията на цинка, раздел I, II, VI, VII и VIII от металургията на оловото и целият раздел „Металургия на медта“ са написани от инж. И. Грозданов, а останалият материал — от инж. П. Шукерска.

УВОД

1. МЕТАЛУРГИЯТА НА ЦВЕТНИТЕ МЕТАЛИ КАТО ОТРАСЪЛ НА ПРОМИШЛЕНОСТТА

От известните химически елементи само 18 са типични металоиди. Останалите елементи са метали или металоиди, които притежават метални свойства и условно се отнасят към групата на металите.

Първите метали, влезли в бита на човека още в най-дълбока древност, са златото и медта, тъй като се срещат в природата в самородно състояние. Сравнително по-късно (3—4 хилядолетия пр. н. е.) са започнали производството и употребата на калая и оловото и техните сплави с медта. Този период от историческото развитие, свързан пряко с добиването на металите и изработването на оръдия на труд от тях, е известен като „бронзова“ епоха и се характеризира с бурно развитие на материалната култура на хората и важни социални промени в човешкото общество.

Още по-късно хората са се научили да добиват и желязо. Поради по-голямото разпространение на железните руди в природата и по-добрите механични качества на изделията от желязо този метал постепенно измества бронза и около 1500—1200 г. пр. н. е. започва сравнително широката му употреба.

Независимо от безспорните преимущества на металите като конструкционен материал тяхното потребление до началото на XIX в. е било малко. Едва през XIX в. в резултат на развитието на едрото машинно производство възниква потребност от големи количества различни метали, която не може да бъде задоволена чрез съществуващите дотогава примитивни и полузаянчатийски методи на добиването им. Поради това развитието на машиностроенето поражда и бурно развитие в методите на производството на метали, което води до обособяването на металургията като самостоятелен отрасъл на промишлеността. Той се занимава с добиването на металите от техните суровини до годен за употреба вид

В. И. Ленин нарича металите „фундамент на съвременната цивилизация“. Днес човечеството живее във века на металите и развитието на стопанството, науката, културата и бита са немислими без машините, механизмите, уредите и огромното множество

во изделия, направени от метали. Поради това металургията заема централно и водещо място в съвременната промишленост.

Исторически се е оформило разделянето на металите на две основни групи: *черни и цветни метали*.

Към черните метали се отнасят желязото и всички разнообразни негови сплави. Условно към черните метали е прието да се отнасят и манганът, и хромът, които влизат в състава на железните сплави.

Всички останали метали се обединяват под общото название цветни метали. От своя страна в зависимост от техните свойства и разпространение цветните метали се класифицират в четири групи:

1. Леки цветни метали (Al, Mg, Ti и др.), които имат плътност под 4500 kg/m^3 .

2. Тежки цветни метали (Pb, Zr, Cu, Ni, Sn, Sb, Bi, Co и др.)—с плътност над 4500 kg/m^3 .

3. Благородни метали (Au, Ag, платинови метали), които се характеризират с малка химическа активност.

4. Редки метали. Към тази група се отнасят 55 метала от периодичната система на елементите, притежаващи разнообразни физични и химични свойства. Повечето от тях са много малко разпространени в природата и рядко образуват самостоятелни руди. Общото за всички тези метали е, че те сравнително отскоро се употребяват в техниката.

Цветните метали се добиват в значително по-малко количество от черните метали. Отношението на световното производство на желязо към производството на всички останали метали е около 20:1. По-малкото производство на цветните метали се дължи на много малкото разпространение на повечето от тях и на слож-

Таблица 1

Производство на някои цветни метали в света (без социалистическите страни) в хил. t

Метал	Години				
	1960	1961	1962	1968	1969
Алуминий	3585	3494	3826	—	—
Мед	3637	3600	3700	5302	5400
Цинк	2310	2463	2520	3576	3979
Олово	1699	1722	1690	2550	2829
Никел	245	256	255	—	—
Калай	147	140	145	—	—
Живак	6,6	5,9	5,6	—	—
Кадмий	9,1	9,1	8,7	—	—
Антимон	23,6	24,5	—	—	—

ността на добиването им. Данни за производството на основните цветни метали са дадени в табл. 1.

Цветните метали намират широко приложение в машиностроенето, енергетиката, електрониката, самолетостроенето, химическата промишленост, ядрената техника, строителството и др. Развитието на тези отрасли е немислимо без цветни метали, тъй като повечето от тях притежават специфични свойства, по-особени от тези на желязото и неговите сплави. Така например високата електропроводимост на медта, среброто с алуминия определя значението на тези метали за развитието на електротехниката и енергетиката. Развитието на самолетостроенето е резултат на прогреса в производството на алуминий и леки сплави, а на полупроводниковата електроника — на производството на редки метали.

Цветните метали образуват многобройни сплави, които обикновено притежават по-добри механични, физични, антикорозионни и други свойства от чистите метали, с което се разширява областта на тяхното приложение. Някои от тях се употребяват и във вид на различни химични съединения (глич, минерал, син камък и др.). Структурата на употребата на основните цветни метали е показана в табл. 2.

На територията на България са намерени редица археологически находки, свидетелстващи, че по нашите земи още в дълбока древност са добивани цветни метали (мед и олово). По време на османското робство рударството и металургията в България западат и през XVIII в. фактически престават да съществуват. Едва след Освобождението е построена край гара Елисейна (1906 г.) една малка фабрика за преработка на медни руди, а още по-късно (1940 г.) на гара Курило — фабрика за производство на олово.

Истинското развитие на цветната металургия у нас започва след 9 септември 1944 г. През 1951 г. основно е реконструирана оловодобивната фабрика в Курило. С помощта на СССР за кратко време бяха построени и пуснати в експлоатация оловно-цинковият завод в гр. Кърджали (1955 г.), Медодобивният комбинат

Таблица 2
Структура на употребата на цветните метали, %

Употреба	Метали					
	Cu	Pb	Zn	Sn	Ni	Al
Чист вид	50	48	15	9	8	26
Покрития	—	9	30	48	4	—
Сплави	30—40	18	36	38	85	64
Химически съединения	3	16	18	3	2	2
Други цели	7	9	1	2	1	8

„Г. Дамянов“ (1958 г.) и Комбинатът за цветни метали „Д. Благоев“ (1961 г.).

Понастоящем в нашата страна се добиват олово, мед, цинк, кадмий, бисмут и др. В заводите на нашата цветна металургия освен чисти метали се произвеждат също и голямо количество сярна киселина и някои други продукти — син камък, глеч, миниум, натриев бисулфит и др.

II. СУРОВИНИ ЗА ДОБИВАНЕ НА ЦВЕТНИ МЕТАЛИ

Химическите елементи се срещат в природата под формата на съединения. Тези природни съединения се наричат минерали. Различните минерали са неравномерно разпространени в земната кора. Земна маса, която съдържа минералите на един или няколко метала в количество, по-голямо, отколкото в окръжаващата я скална маса или колкото е средното съдържание на тези метали в земната кора, се нарича руда.

Натрупаните в земната кора в резултат на геологически процеси рудни минерали образуват рудни находища.

Понятията „руда“ и „рудно находище“ имат геологически и икономически смисъл. За да може дадена руда да служи като суровина за добиване на определен метал, съдържанието на този метал в нея трябва да бъде в такова количество, което позволява икономически ефективното му извличане при съвременното развитие на техниката. С усъвършенствването на техниката на добиване и преработване на рудите става възможно използването на все по-бедни на полезен метал суровини. Така например до началото на настоящия век скални маси, съдържащи 1% олово, не се считали за оловни руди, а понастоящем за такива се считат скални маси, съдържащи над 0,3% олово.

Рудите освен полезните минерали съдържат и скална маса, състояща се от минерали, от които не се добиват метали (нерудни минерали). Такива са кварцът (SiO_2), варовикът (CaCO_3), различни алумосиликати и др. Обикновено рудите на цветните метали са полиметални, т. е. те съдържат минералите на няколко метала.

Освен руди, които са основната суровина, в металургията се използват и други природни продукти — горива, флюси, огнеупорни материали и др. Всички тези природни суровини, които се добиват от човека за определени нужди, се наричат полезни изкопаеми.

Получените от рудите метали се наричат първични метали, а процесите, в резултат на които те се получават — първична металургия.

В процеса на употребата си изделията от цветни метали постепенно се износват и стават негодни. Металът обаче, съдържащ се в тях, може да се използва отново. Такива източници на цветни метали се наричат вторични суровини, а процесите на тяхната преработка — вторична металургия.

III. МЕТОДИ ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА ЦВЕТНИТЕ МЕТАЛИ

Целта на металургичната преработка се заключава в отделяне на добивания метал от другите съставки на суровината и получаването му в чист вид чрез разлагане на химическите съединения, в които той е свързан. Това като правило не може да се осъществи директно в един стадий и се налага суровината да бъде подлагана на редица последователни физични и химични процеси, които общо се наричат металургични процеси.

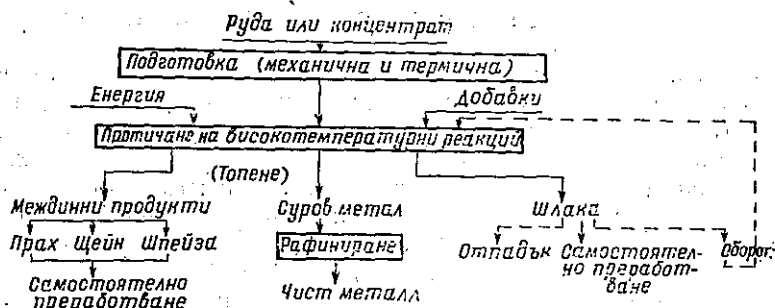
В съвременната металургия се преработват най-често бедни на цветни метали руди. Поради това те първоначално се подлагат на предварителна подготовка, с която се цели получаването на по-богати на добивания метал продукти (концентрати). Тази подготовка се осъществява без променяне на състава на рудните минерали и тяхното агрегатно състояние и се основава на разликата в свойствата им (плътност, магнитна проникваемост, твърдост, повърхностни свойства и др.) в сравнение с тези на скалната маса. Такива металургични процеси се обединяват под общото название обогатителни процеси и са предмет на науката обогатяване.

Металургията изучава теорията и практиката на тези металургични процеси, които се съпровождат с промяна на агрегатното състояние и състава на рудните минерали с цел получаването на чисти метали. При всички металургични процеси се цели в резултат на дълбоки физико-химични промени в състава на суровината (руда или концентрат) получаването на хетерогенна (нееднородна) система, състояща се обикновено от два продукта. Единият от тях трябва да е богат на извличания метал и беден на скална маса и примеси, а другият, обратно — трябва да концентрира скалната маса и примесите и да съдържа минимално количество от извличания метал. Колкото разликата в свойствата и състава на тези продукти е по-голяма, толкова по-ефективен е металургичният процес. Металургичната преработка се състои в последователно провеждане на металургични процеси, в резултат на всеки от които се получава все по-концентриран на добивания метал продукт до извличането на метала в чист вид.

Металургичните процеси, свързани с химични изменения, обикновено се предшествуват от спомагателни подготвителни процеси, като смилане, гранулиране, брикетиране, спичане и др. Целта

на тези операции е да подготвят суровината за най-благоприятно протичане на следващите металургични процеси.

В зависимост от условията, при които се провеждат металургичните процеси, свързани с промяна на състава и агрегатното състояние на рудните минерали, те се делят на две групи — пирометалургични и хидрометалургични.



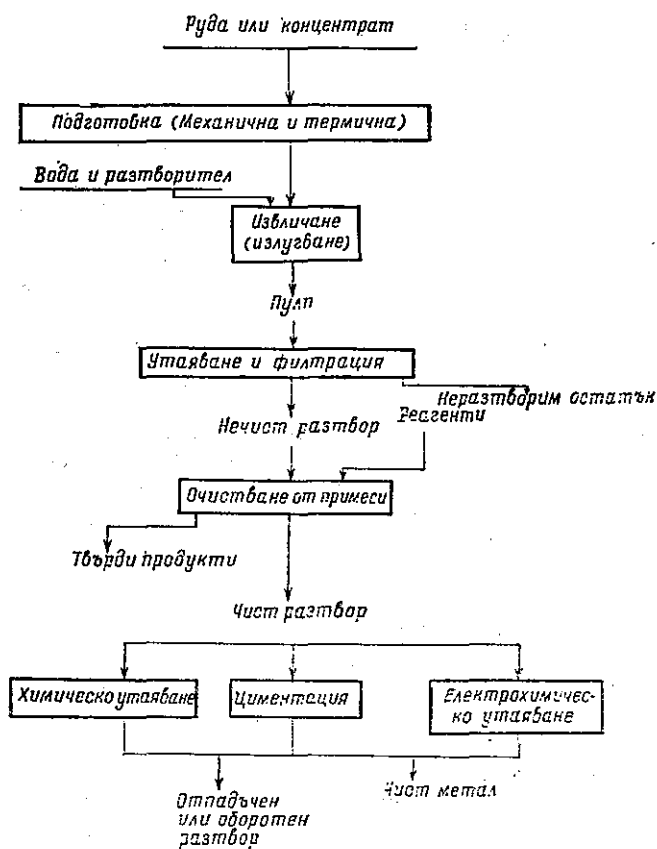
Фиг. 1. Принципна схема на пирометалургичните метали за получаване на цветни метали.

Пирометалургичните процеси се провеждат при високи температури. Най-обща представа за получаването на цветни метали по пирометалургичен път дава схемата, показана на фиг. 1. В резултат на стапянето на материала се получават два основни продукта. Главният продукт е суровият метал, от който чрез рафиниране се получава чист метал. В другия продукт, наречена шлака, се концентрира скалната маса. Освен тях в процеса могат да се получават и различни междинни продукти — прахове, щейни, шпейзи и др. Праховете се състоят от механически увлечени или изпарени, а след това кондензирани метали и съединения. Щейните представляват сулфидни стопилки, които са ограничено разтворими в шлаките. Шпейзите са стопилки, състоящи се от арсениди и антимониди.

При някои пирометалургични методи отделянето на полезния метал от останалите компоненти на рудата или концентрата се извършва чрез изпаряване на метала и следващото му кондензиране в чист вид.

Хидрометалургичните процеси се провеждат при ниски температури, като за извличане на метала от суровината се използват водните разтвори на вещества (киселини, основи, соли), които разтварят рудните минерали. В повечето случаи преди хидрометалургичната преработка суровините се подлагат на предварителна пирометалургична подготовка, с която се цели превръщането на рудните минерали в разтворими съединения. Разтворителят трябва да разтваря само съединенията на добивания метал,

но тъй като това не е винаги възможно, в разтвор преминават и примеси от останалите компоненти на суровината. Ето защо разтворите, получени при хидрометалургичното извличане, винаги се подлагат на почистване от примеси. Неразтворимият остатък след извличането се нарича кек.



Фиг. 2. Принципна схема на хидрометалургичните методи за получаване на цветни метали

Добивният метал се извлича от водните разтвори в чист вид по различни начини — електролиза, химическо утаяване, циментация и др. Принципната схема на хидрометалургичните методи за добиване на цветни метали е показана на фиг. 2.

При металургичните процеси понастоящем широко се използва електрическата енергия. При пирометалургичните процеси електроенергията най-често е източник на топлина, а при хидрометалургичните електроенергията се използва за електрохимично разлагане на химическите съединения на металите от разтворите (електролиза). Тези металургични процеси, протичащи с използване на електрическа енергия, се наричат електрометалургични.

МЕТАЛУРГИЯ НА ЦИНКА

1. СВОЙСТВА И УПОТРЕБА НА ЦИНКА

Кратки исторически сведения. Първите сведения за цинка се отнасят към V в. пр. н. е. Той е бил използван от народите на Индия и Китай като съставна част на месинга, който лесно се получава при съвместна редукция на окислена цинкова и медна руда.

Цинкът е получаван в Европа едва през XV и XVI в., тъй като редукцията на окисните руди при обикновени условия на топене е невъзможна.

Първият завод за цинк е бил построен в Бристол — Англия, и е произвеждал 200 t цинк годишно. През първото десетилетие на XIX век са били построени няколко завода в Европа.

В Русия първият завод за получаване на цинк е започнал работа през 1898—1902 г в гр. Владикавказ (днес гр. Орджоникидзе).

През този период на развитие на цинковата металургия са били направени значителни открития—въведени били пърженето на сулфидни цинкови концентрати, използването на рекуператори за подгряване на въздуха от изходящите дестилационни газове, значително били реконструирани и увеличени пещите с хоризонтални и вертикални реторти.

Много голям тласък в развитието на цинковата металургия е дало откриването на възможността за електролизно утаяване на цинк от разтвори на цинков сулфат. С това са били поставени и основите на хидрометалургията на цинка. Първите металургични заводи са построени през 1915 г., а през 1933 г. в Съветския съюз е бил пуснат в действие заводът „Електроцинк“.

У нас до 9. IX. 1944 г. цинк не е добиван. С помощта на Съветския съюз бе пуснат в действие през 1955 г. ОЦЗ — Кърджали, през 1961 г. — КЦМ „Димитър Благоев“ — Пловдив.

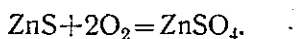
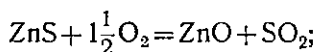
Свойства на цинка. Цинкът е метал от II гр. на периодичната система с атомна маса 65,38 и пореден номер 30. Той има сивобял цвят със синкав оттенък. Плътността му е 7132 kg/m^3 , но при валцоване достига 7140 kg/m^3 . Той се топи при $419,5^\circ \text{C}$, а кипи при 906°C . При обикновена температура цинкът е крехък, но при $100\text{—}150^\circ \text{C}$ става пластичен и може да се валцова на

тънки листове, а при 250°С губи отново пластичните си свойства. Електропроводимостта и топлопроводимостта му са много по-ниски от тези на среброто.

В съединенията си цинкът е от втора валентност. В електроафинитетния ред стои наядсно от водорода, т. е. той е неблагоприятен метал ($E_0 = 0,76$ V). На сух въздух не се окислява, а на влажен се покрива с тънка корица от $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2$. В киселини се разтваря трудно. При наличност на по-благородни от него примеси (мед, кадмий, никел и др.) разтворимостта му се подобрява. Той може да се разтваря и в алкални разтвори, при което се образуват цинкати. Цинкът образува много химически съединения, по-важните от които са:

Цинков окис (ZnO). Може да се получи при окисление на цинк, цинков сулфид или при разлагане на цинков карбонат и цинков сулфат. Той е един от най-стабилните метални окиси. Редукцията му с въглерод започва едва при 1000°С. Във вода не се разтваря, но в кисели разтвори има много добра разтворимост.

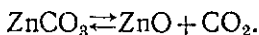
Цинков сулфид (ZnS). Среща се самостоятелно в природата под наименованието сфалерит. При нагряване се окислява до цинков окис или цинков сулфат:



В разредени киселини не се разтваря.

Цинков сулфат (ZnSO_4). Той е бяло кристално вещество. Може да се получи при окисление на цинков сулфид, при разтваряне на цинк и цинков окис в сярна киселина. При нагряване до 830°С той се дисоциира. Разтваря се добре във вода.

Цинков карбонат (ZnCO_3). Среща се в природата под наименованието смитсонит. Дисоциира при температура 140°С:



Цинков хлорид (ZnCl_2). Получава се при хлориране на цинк, цинков окис или цинков сулфид. Има температура на топене 260°С, а на кипене 730°С. Той е лесноразтворим във вода.

Употреба на цинка. Макар че до XIX в. производството на цинк е било само 900 t годишно, днес той се употребява широко, а само в капиталистическите страни добивът му е над 3,5 млн. t годишно.

Една от най-широките области на приложение на цинка (30—50%) е поцинковането. Течният цинк образува с желязото интерметални съединения, които осигуряват здравата му връзка със стоманената основа. Поцинковат се листове, тръби, мостови конструкции, проводници и др.

Цинкът се сплавя с много цветни метали. Сплавите му с медта се наричат месинги. Най-широко приложение намират месингите, които съдържат до 50% цинк. Сплавите му с медта и кадая се наричат бронзове. Те се използват в машиностроенето. Той участва в състава на типографските сплави, а с медта и никела образува сплавите мелхиор и нойзилбер. Ниската температура на топене на цинка и добрите леярски свойства на сплавите му дават възможност при лееие под налягане да се получат висококачествени изделия, които не се нуждаят от допълнителна механична обработка. Те се използват в авиационната, автомобилната техника и други отрасли на промишлеността. Цинкът на листа се използва в слабоотоковата техника и за обшиване на подводните части на корабите.

Цинковият окис се използва при производството на бои, в каучукопреработващата промишленост (повишаване якостта на гумата), при производството на някои видове стъкла и глазури.

Цинков сулфат се използва при обогатяването чрез флотация на сулфидните руди и в химическата промишленост.

Металният цинк се използва в металургията при обезсребряването на оловото и при очистването на разтворите от мед и кадмий чрез циментация.

Бои от цинков сулфид се използват за покритие на космически кораби, тъй като притежават добри отражателни свойства. Цинков сулфид се използва и като индикатор за откриване на α -, β -, γ -радиация. Цинков антимоид и телурид се използват в полупроводниковата техника като електроди на термобатерии.

II. ЦИНКОВИ РУДИ И КОНЦЕНТРАТИ

Самороден цинк не се среща в природата поради това, че металът има висока химическа активност. Той образува голям брой минерали, които могат да се разделят на две групи: сулфидни и окисни.

Цинкови минерали. Най-често срещаните минерали са следните.

Цинков сулфид (сфалерит), който съдържа 67,1% цинк и 32,9% сяра. Има жълт цвят, но примесите от желязо му придават кафяв и черен цвят. Кристализира тетрагонално.

Марматит ($mZnS \cdot nFeS$). Състои се от изоморфно свързани цинков и железен сулфид. Съдържанието на железен сулфид е $\frac{1}{2}$ до $\frac{1}{6}$. При по-високо съдържание минералът носи наименованието вюрцит.

Сулфидните цинкови минерали се съпътствуват най-често от сулфиди на оловото, медта, кадмия, арсена, антимонона, кобалта и някои редка елементи (индий, талий, германий, галий).

Най-често срещаните окисни минерали са: цинкит (ZnO) смитсонит ($ZnCO_3$) каламин ($2ZnO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$), вилемит ($2ZnO \cdot SiO_2$).

Цинкови руди. Основните рудообразуващи минерали определят наименованието им. Следователно и те се делят на сулфидни и окисни. Окисните са имали първостепенно значение в миналото.

Днес по-голямо значение при добиването на цинк имат сулфидните руди, в които основен рудообразуващ минерал е сфалеритът. Освен него и сулфидите на другите метали рудите съдържат и нерудна част, която се състои главно от силициев двуокис (кисела скална маса) или $CaCO_3$, $MgCO_3$, глинни, каолини и др.

Цинкови и оловно-цинкови руди се срещат в СССР (Кавказ, Алтай, Далечния Изток, Казахстан), САЩ, Япония, Австралия, Мексико и др. У нас находища има в Родопите и Стара планина.

По съдържание на цинк рудите са бедни и не съдържат повече от 5% цинк. За да се улесни преработката на рудите, те се подлагат на обогатяване. Най-използуваният метод е флотацията. При обогатяване на оловно-цинкови руди се провежда най-често колективна флотация, за да се отдели минералната от скалната маса. Концентратът се нарича колективен и се подлага на селекция. Получават се два концентрата: оловен и цинков.

Цинкови концентрати. Те съдържат от 40 до 60% цинк, 1—3,5% олово, 0,30 до 1,70% мед, 0,17—0,53% кадмий, 1,25—16,20% желязо, 28—32% сяра, 1,7—3,5% силициев двуокис, 0,20—0,63% двуалуминиев триокис и 0,93—4,7% калциев окис. В табл. 3 е даден съставът на наши цинкови концентрати.

Таблица 3

Състав на различни цинкови концентрати

Компоненти	1	2	3
Цинк	50—52	42—45	40—42
Сяра	30—32	29—33	29—32
Желязо	7—10	6—7	10—13
Олово	1,4—1,7	1,8—2,4	2—6
Мед	1,4—1,7	0,6—1	1,6—2,3
Кадмий	0,26—0,30	0,16—0,22	0,20—0,23
Силициев двуокис	3,6—4,1	7,7—9	1,6—1,8

За да може успешно да се преработва цинковият концентрат, освен високото съдържание на цинк към състава му се поставят и други изисквания. Той не трябва да съдържа повече от 4—8% желязо и 2—3% силициев двуокис, тъй като присъствие-

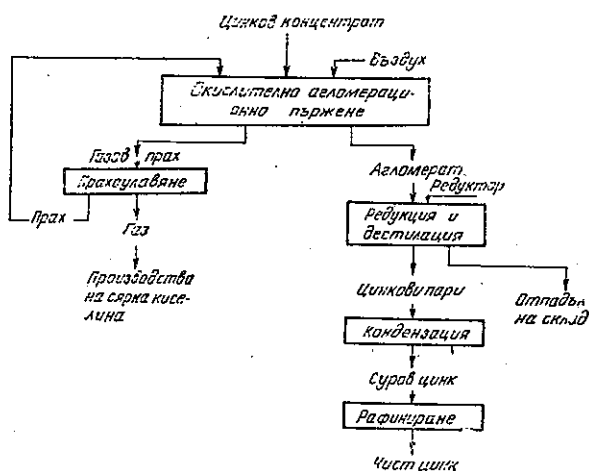
то им е причина за понижаване на степента на извличане на цинка, а също и за някои технологични затруднения. Съдържанието на другите метални примеси също се контролира, тъй като за някои от тях трябва да се създадат подходящи условия за концентрирането им в полупродукти (кадмий и мед). Това означава че изборът на технологичната схема за преработка на концентрата зависи от състава му.

III. ПЪРЖЕНЕ НА ЦИНКОВИТЕ КОНЦЕНТРАТИ

1. МЕТОДИ ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА ЦИНК

При добиването на цинк от цинковите концентрати намират приложение и двата метода: пирометалургичният и хидрометалургичният.

Пирометалургичният метод се основава на възможността за редукция на цинковия окис и отделянето на парообразния цинк от скалната маса на концентрата. Днес практическо значение за добиването на цинка имат сулфидните руди и това определя най-използуваната схема на пирометалургията, показана на фиг. 3.



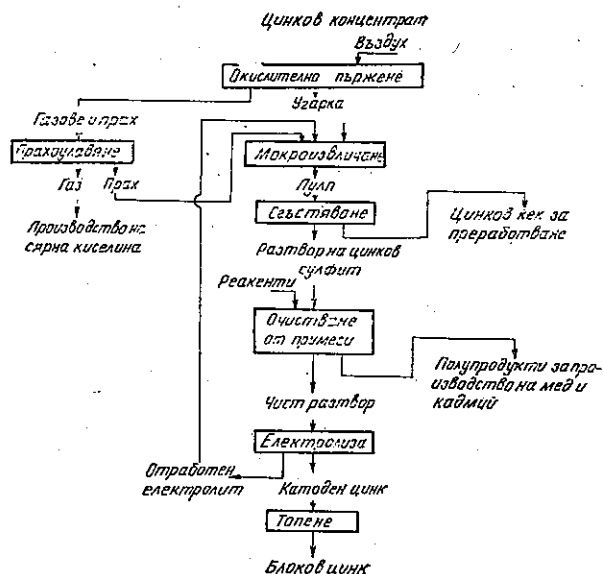
Фиг. 3. Принципна схема на пирометалургичния метод за получаване на цинк

Основните операции при добиването на цинка са: окислителното пържене, редукцията на цинковия окис от агломерата и рафинирането на получения цинк. Редукцията се извършва в твърдо състояние. Поради това при пърженето концентратът трябва да се уедри, за да бъде по-пореста шихтата. С това се улеснява проникването на въглеродния окис, който е активният

редуктор. Поради трудната редуцируемост на цинковия окис полученият цинк е в парообразно състояние. Той се кондензира и обработва за почистване от примеси.

Хидрометалургичният метод има съществени предимства пред пирометалургичния и днес може да се каже, че той е основен метод за добиването на метала. Технологичната схема на хидрометалургичния метод е дадена на фиг. 4.

Основната изходна суровина (цинков концентрат) се подлага на окислително пържене, за да се окисли цинковият сулфид до лесно разтворим в сярна киселина цинков окис. Полученият при



Фиг. 4. Принципова схема на хидрометалургичния метод за получаване на цинк

пърженето продукт (угарка) се обработва със сяроокисел разтвор. Неразтвореният остатък се отделя от разтвора, който се очисти от примеси и подлага на електролиза. При електролизата се регенерира сярна киселина, поради което разтворът се използва като оборотен за разваряване на нови количества угарка.

От посочените схеми се вижда, че и при двата метода първата основна технологична операция е пърженето.

2. ЦЕЛ И СЪЩНОСТ НА ПЪРЖЕНОТО

То е технологична операция, при която изходният концентрат или руда се подлага на термична обработка при температура, по-ниска от температурата на топенето, с цел да се осъществи промяна в състава и физическото състояние на материала.

В зависимост от химическата промяна пърженето бива: калциниращо, хлориращо, редукиционно и окислително. В зависимост от физическото състояние на изпържения продукт то бива два вида: със спичане и без спичане. Пърженето със спичане се прилага в пирометалургията на цинка, а без спичане в хидрометалургията.

Окислителното пържене се класифицира в зависимост от състава на крайния продукт на: пържене до окиси (окислителното) и до сулфати (сулфатизиращо).

Съществува още една класификация, при която в зависимост от количеството на отстранената сяра различаваме: пълно или още пържене на „мъртво“ и частично. За разграничаване на тези два вида се използва понятието „степен на десулфуризация“ (D). Тя представлява отношението на количеството на отстранената към количеството на сярата в изходната шихта, изразено в проценти:

$$D = \frac{\text{отстр. сяра}}{\text{сярата в изходната шихта}} \cdot 100\%.$$

Например, ако при пърженето на 100 kg цинков концентрат със съдържание на сяра 32% се получи 90 kg угарка, в която се съдържа 2,5% сяра, степента на десулфуризация се определя по следния начин:

$$D = \frac{100 \cdot 0,32 - 90 \cdot 0,025}{100 \cdot 0,32} = 93\%.$$

В пиро- и хидрометалургията на цинка се използва пърженето на „мъртво“, а в металургията на медта — частичното пържене.

3. ОТНАСЯНЕ НА КОМПОНЕНТИТЕ НА КОНЦЕНТРАТА ПРИ ПЪРЖЕНОТО

Цинковият концентрат съдържа сулфиди на цинка, желязото, медта, кадмия, арсена, антимона и др. Основната му съставна част е цинковият сулфид.

Цинков сулфид. В зависимост от условията на пърженето може да се окисли до окис, сулфат, ферит и други съединения. Цинковият сулфид участва в следните взаимодействия:





Цинковият сулфат започва да се дисоциира при температура 600°C , а при 850°C дисоциацията му се извършва напълно. Разлагането му се благоприятства от присъствието на цинкови и железни сулфиди. Кратковременното задържане при температурата на пържене е благоприятно за протичане на реакция (3), поради това праховете се обогатяват на сулфати. При пърженето в пещи (кипящ слой) са налице както излишък от кислород, така и висока температура и по-голяма част от цинковия сулфат се разлага. Разлагането е наложително при пърженето за нуждите на пирометалургията.

Полученият при пърженето цинков окис взаимодействува с Fe_2O_3 . Образува се при температура 600°C съединението цинков ферит ($\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Повишаването на температурата на пържене води до увеличаване на количеството му в угарката. Присъствието на цинков ферит е нежелателно, но неизбежно. Количеството му зависи от съдържанието на желязото в концентрата.

Намирацията се в концентрата силициев двуокис може да свърже част от цинковия окис до цинков силикат ($\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$). Също така се образуват оловни силикати и двойни силикати на оловото и цинка. Образуването на силикатите започва при температура $800\text{--}850^\circ \text{C}$. Те се топят лесно и създават условия за спичане на частиците. Това е благоприятно при агломерирането, но при пърженето на угарката в многоподови и пещи „кипящ слой“ за нуждите на хидрометалургията се стига до нежелателно уедряване на угарката. Цинковият силикат се разтваря и образува колоиди, които затрудняват утаяването. За да се създадат условия за образуване на по-малко количество нежелателни силикати и ферити, необходимо е правилно дозиране на компонентите на шихтата с цел тя да съдържа по-малко олово. Със същата цел пърженето се провежда при възможно по-ниска температура.

Оловният сулфид (PbS) се окислява трудно. Оловният сулфат се дисоциира при висока температура. Оловният окис и оловният сулфид са летливи и част от оловото преминава в прах. Оловният окис образува силикати.

Кадмиевият сулфид (CdS) се окислява до кадмиев окис. И двете съединения са летливи. При бавно нагряване половината от кадмия преминава в праховете.

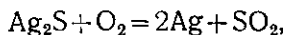
Медта в концентрата се съдържа като халкопирит (CuFeS_2), халкозин (Cu_2S) и ковелин (CuS). Всички сулфиди се окисляват лесно. Една част от получените медни окиси се свързват с дву-железния триокис и силициевия двуокис и образуват силикати и ферити. Медният сулфат се дисоциира при ниски температури.

Желязото в концентрата е като пирит (FeS_2), пиротин (Fe_7S_8), халкопирит (CuFeS_2) и марматит. При нагриване железните сулфиди се дисоциират. Окисляването им е лесно и в угарката желязото остава главно като Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , малко железен окис и ферити.

Арсенът и антимонът в концентрата са под формата на арсенопирит (FeAsS), аурипигмент (As_2S_3) и стибнит (Sb_2S_3). Тези сулфиди се окисляват лесно до триокси, които излизат с газовете. Поради излишъка от кислород при пърженето се получават и нелетливи петокси и двуантимонов четириокис. Част от тях се свързва с металните окиси до арсенати и антимонати.

Златото е в елементарно състояние и при пърженето не претърпява промяна.

Среброто в концентрата е като сребърен сулфид. Една част от него се редуцира до елементарно сребро по реакцията



Друга част се окислява до Ag_2SO_4 , който също се разлага до сребро или сребърен окис:
$$\begin{cases} \text{Ag}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O} + \text{SO}_3; \\ \text{Ag}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ag} + \frac{1}{2} \text{O}_2. \end{cases}$$

При пърженето основната част от талия, част от селена и телура се отстраняват с газовете. Разсеяните елементи остават в угарката.

Компонентите на скалната маса не претърпяват промяна.

4. АГЛОМЕРАЦИОННО ПЪРЖЕНЕ НА ЦИНКОВ КОНЦЕНТРАТ

Изисквания по отношение на агломерата. Агломерационното пържене е подготвителна операция при пирометалургичния метод за добиване на цинк. С него се цели да се получи доброкачествен агломерат, от който при дестилацията без загуби ще се извлече цинкът. Основните изисквания по отношение на агломерата са следните:

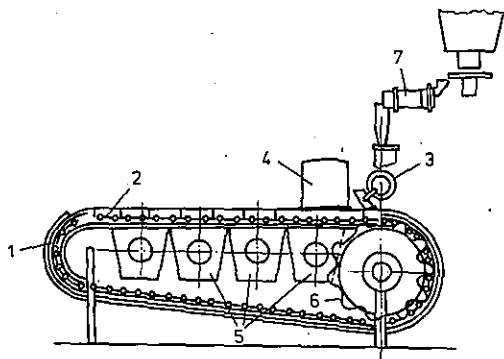
1. Да не съдържа повече от 1% сулфидна и сулфатна сяра, тъй като цинковият сулфид не се редуцира, а цинковият сулфат се редуцира до цинков сулфид.

2. Да не съдържа голямо количество примеси (Pb , As , Sb , Cd), които при дестилацията може да онечистят цинка.

3. Агломератът трябва да бъде едрозърнест и порест, за да бъде по-газопропусклива шихтата.

Физикохимична същност на агломерирането. На практика агломерирането се осъществява по следния начин. Шихтата се наслоява върху решетка и се запалва повърхностният ѝ слой. Въздухът, който е необходим за пърженето, се засмуква или

продухва през решетката. При това се създават условия за интензивно окисление на сулфидите и за протичането на посочените вече взаимодействия. Агломерацията се извършва при температура 1200—1300° С. Източник на топлина за поддържане на тази температура са екзотермичните реакции на окисление на сулфидите. Наред с химическата промяна се променя и физическото състояние на получения агломерат. Прахообразната шихта се превръща в уедрени, здрави и порести късчета. Спичането при агломерирането се дължи на образуването на малко течна фаза от оловни и цинково-оловни силикати. Тази течна



Фиг. 5. Схема на лентова агломерационна машина

1—рамка; 2—валци; 3—изравняващ нож на захранващото устройство; 4—огнища; 5—смукателни камери; 6—двигателна механика; 7—барабанен смесител

фаза се охлажда от преминаващия студен въздух и спича частиците. Цинковият силикат се топи при висока температура. Това е основната причина за получаване на значително по-ситен и трошлив цинков агломерат, отколкото при агломерирането на оловото. Въздухът, преминаващ в шихтата, е в излишък и се движи с голяма скорост. Това наред с високата температура създава условия за пълно разлагане на цинковия и другите метални сулфати.

Фактори, влияещи върху агломерирането. Получаването на доброкачествен агломерат зависи от много фактори, а те от своя страна взаимно се влияят.

Съдържание на сяр в шихтата. Цинковият концентрат съдържа голямо количество сяр (30—32%), а шихтата за агломерация трябва да съдържа 5—8%. За да се достигне това съдържание, провежда се предварително пържене в пещи с кипящ слой, многоподови пещи или на агломерационна машина. Понижаването на съдържанието на сяр може да стане и чрез връщане на около 80% от агломерата за шихтоване към цинковия концентрат.

Шихтата трябва да има добра газопроницаемост. Това свойство тя придобива чрез смесване с по-едри частици на оборотния агломерат, чрез предварително пържене в многоподова пещ или чрез навлажняване и смесване в смесителен барабан. Газопропускливостта от своя страна зависи от дебелината на слоя

шихта. Тя е най-често 150—300 mm. Скоростта, с която се отвеждат газовете, влияе върху състава на агломерата.

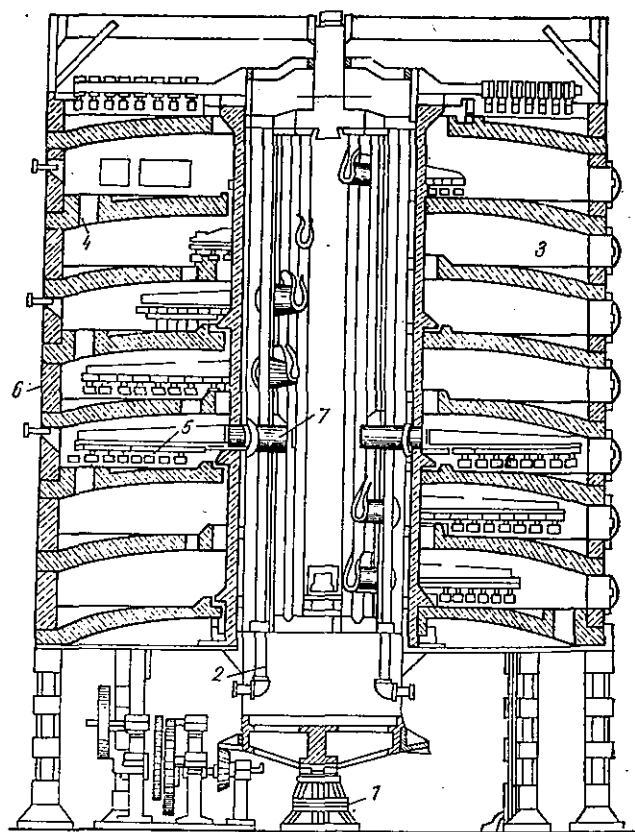
Практика на агломерирането. Агломерацията се извършва на лентови или кръгли агломерационни машини. Принципната схема на агломерационна машина е показана на фиг. 5. Тя представлява непрекъснато действащ количков транспортър. Количките 2, наречени палети, се движат плътно прилегнали една до друга, образувайки посредством страничните си бордове един хоризонтален улей, в който се наслаява шихтата. Зареждането ѝ се извършва от зареждащото устройство 7, а изравняването става посредством ножа 3. Запалването се осъществява от запалителното огнище 4. Под хоризонталния релсов път се намират смукателните камери 5. Те са уплътнени с палетите и това дава възможност за поддържане на вакуум под тях. Отвеждането на газовете се извършва чрез ексхаустери. Количките се придвижват по дължината на агломерационната машина, като се избутват една след друга след захапването им от зъбното колело 6. Разтоварването на агломерата се извършва на противоположния край, където има разстояние от 40—60 cm, и палетата с готовия агломерат пада с удар. Разтвореният агломерат се събира в бункер и се подлага на трошене и сортиране. Годният агломерат се изпраща за дестилация, а ситният се връща за агломериране като оборотна фракция.

5. ПЪРЖЕНЕ НА ЦИНКОВИ КОНЦЕНТРАТИ ЗА НУЖДИТЕ НА ХИДРОМЕТАЛУРГИЯТА

Изисквания по отношение на угарката. При хидрометалургичната обработка изпържената угарка се подлага на мокро извличане с оборотни цинкови разтвори с цел всичкият цинк да премине в разтвора. На тази основна цел са подчинени изискванията по отношение на физиологическото състояние (зърнометричния състав) и химическия състав на угарката. Тези изисквания са следните:

1. Угарката да бъде с едрина под 0,3—0,5 mm, за да се разтвара по-бързо.
2. Да не съдържа цинков сулфид, който е неразтворим.
3. Да съдържа 2—3% сяра, свързана като сулфати, за да се компенсират загубите на сярна киселина.
4. Да съдържа колкото е възможно по-малко цинков ферит, който не се разтвара и увеличава в тежко голямо количество цинк.
5. Да съдържа малко цинков силикат, които се разтвара добре, но влошава отстояването.

Пържене в многоподови пещи. Принципното устройство на многоподовата пещ е показано на фиг. 6. Тя представлява вертикален цилиндър с диаметър 6—8,7 m. Външната ѝ част е лама-



Фиг. 6. Общ вид на многоподова пещ:

1—опора на вала; 2—вал; 3—сводове; 4—опори за пресипване на материала; 5—гребла; 6—кожух; 7—гребни за въздух

ринен кожух, а отвътре е облицована с намотни огнеупорни тухли. Пещта е поставена на колони с височина 2—3 м. Във вътрешното пространство на пещта се намират от 7 до 12 броя подове, изсидани от шамотни тухли. Дебелината им се увеличава към стените на кожуха. Височината на един етаж е 800 mm. Най-горният под служи за подсушаване на шихтата. На втория тя се запалва и придвижвайки се към по-долните подове, се окислява отчасти и в летящо състояние от движещите се в противоток газове. Придвижването на шихтата на нечетните подове се извършва от центъра към периферията, а на четните подове — от периферията към центъра. Това придвижване се извършва от разбъркващ механизъм.

В центъра на пещта се намира чугунен вал, на който са закрепени кухи чугунени гребла, а на тях лопатки от огнеупорна стомана. Откъм работното пространство на пещта валът е футерован. Тази конструкция позволява той и греблата да се охлаждат от студен въздух и да се отвежда горещият въздух. Най-използувани типови конструкции са пещите Ведж, Хересхов, Гипроцветмет и др.

Общата площ на всички подове е от 150 до 300 m², а производителността на пещта е 30—50 t в денонощие.

Необходимият за пържене въздух се засмуква от работните вратички в долната част на пещта и се придвижва под действието на естествената тяга.

Многоподовата пещ има следните недостатъци: сложна конструкция, ниска производителност, ниско съдържание на серен двуокис в газовете, уедряване на угарката при придвижването ѝ върху подовите, повишен разход на гориво.

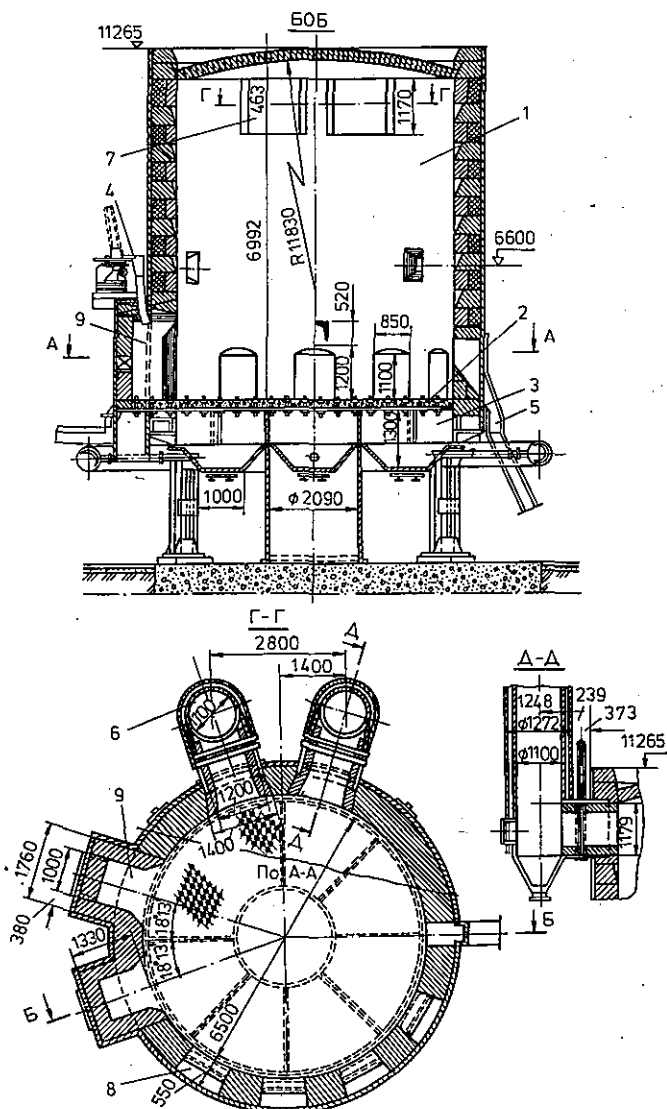
По-добри качества има угарката при пърженето в „лелящо състояние“. Пещите за пържене са реконструирани многоподови пещи, на които са оставени два горни и два долни пода. Угарката се вдухва с горещ въздух в работната камера на пещта. При преминаване през камерата на пещта тя се изпържва пълно, без да се уедрява. Днес такива пещи се използват в 25 металургични завода.

6. ПЪРЖЕНЕ НА ЦИНКОВИ КОНЦЕНТРАТИ В ПЕЩИ С КИПАЩ СЛОЙ

Свойства на кипящия слой. Кипящият слой е осъществен по следния начин. В цилиндрична камера с решетесто дъно се наслоява прахообразен материал и под решетката се подава въздух под налягане. В зависимост от налягането на въздуха, едрината на материала и дебелината на слоя шихта той може да бъде неподвижен (филтриращ) при ниски скорости, кипящ или да се превърне в лелящо състояние. Практически интерес представлява кипящият слой, наречен още псевдотечен слой. Той се получава при определена скорост, наречена критична скорост. Този слой има постоянно хидродинамично съпротивление:

$$\Delta P = P_1 - P_2,$$

където P_1 е налягането на въздуха преди слоя; P_2 — налягането на въздуха след слоя. Той има още гранична повърхност, приличаща на кипяща течност поради отделящите се газови мехурчета. Кипящият слой може да изтича през отвори и да заема всеки предоставен му обем. Тежките предмети потъват в него. Това са основните белези, по които кипящият слой прилича на течностите.



Фиг. 7. Пещ за пържене в кипящ слой:

1—шахта на пещта; 2—под; 3—камера за разпределяне на въздуха; 4—захранващо устройство за концентрат; 5—устройство за отвеждане на угарката; 6, 7—газоходи; 8—кесон; 9—камера на захранване на пещта

Конструкция на пещите с кипящ слой. Пещите с кипящ слой (фиг. 7) имат най-често цилиндрична форма и по-рядко правоъгълна. Пържилната камера се изгражда от ламаринен цилиндричен кожух. Вътрешната повърхност се облицова с шамотни тухли. Между облицовката и кожуха се намира изолационен слой. На височината на слоя на разстояние 1,8 m облицовката е с дебелина 400—750 mm, а нагоре дебелината е по-малка. Това дава възможност да се намали прахоотнасянето от пещите поради това, че при разширението газът намалява скоростта си и по-тежките частици се утаяват. Височината на камерата е 7—10 m. Най-същественият конструктивен елемент е подът на пещта. Той се изгражда от огнеупорен бетон върху стоманен лист с дебелина 10—16 mm. В него са оставени отвори за дюзите. Те са разположени равномерно по цялото сечение на пода. На всяка дюза се намират отвори с диаметър 3—5 mm. Отношението на площта на отворите на всички дюзи към общата площ на пода се нарича „живо сечение“. То е най-често 0,8—1%. Зареждането на пещта с концентрат се извършва през предкамерата (наречена форкамера) от бункер посредством дисково хранящо устройство и течка, подаваща материала в свода ѝ. При използването днес пещи във форкамерата се намират дюзи, през които се подава състен въздух и още тук започва кипенето.

При диаметрално противоположната страна се намира преливният праг. Той е на височина 1—1,2 m. През него преминава изпържената угарка. Тя се охлажда в специален охладител до температура 50—60° C и се транспортира в отделението за класификация.

Въздухът за пържене е най-често с налягане 1,1 at.

Разходът му при 10—15% излишък е 2000—2100 t. Налягането трябва да е достатъчно високо за преодоляване на съпротивлението на слоя, въздухопроводната система и дюзите. Температурата в пещите се поддържа в интервала 900—950° C.

Поради това, че окислението на сулфидите е много интензивно, кипящият слой трябва да се охлажда. Това се извършва посредством плоски кесони, разположени в стените на пещта, или посредством тръбни кесони, които охлаждат обемно слоя. Основният недостатък на този начин на охлаждане е бързото износване на кесоните.

Основните предимства на пещите „К С“ са следните:

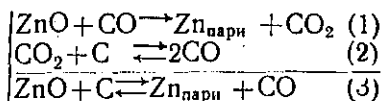
1. Висока производителност — 4,5—6 t/m²d.
2. Получаване на газове с високо съдържание на серен двуокис — 7—9%.
3. Получаване на добре изпържена угарка, в която съдържанието на едри частици е ниско.
4. Проста конструкция, която дава възможност да се автоматизира пещта.
5. В пещите с кипящ слой може да се пържи влажен концентрат.

Недостатък на тези пещи е голямото прахоотнасяне (40—60%). Използуваните у нас пещи имат най-често следните показатели: площ на пода, включително предкамерата, 30 m²; вътрешен диаметър 6160 mm; външен диаметър 7034 mm; височина на работното пространство 11580 mm; брой на дюзите в централната част 1147, а във форкамерата—49; брой на отворите в една дюза 40; диаметър на един отвор 3 mm; производителност 4—7 t/m²d (24 h).

IV. ПИРОМЕТАЛУРГИЯ НА ЦИНКА

1. СЪЩНОСТ НА ДЕСТИЛАЦИЯТА

Дестилацията е основна технологична операция при пирометалургичния метод за добиване на цинк. На дестилация се подлага шихта на цинков агломерат, редуктор и оборотни материали с цел да се получи метален цинк. Основното химическо съединение на цинка в агломерата е цинковият окис. Особеностите при редуцията му определят същността на процеса и различието му от редуционните процеси при металургията на оловото, медта, калия и други цветни метали. Редуцията на цинковия окис протича по следните реакции:



Те са равновесни и ендотермични. Основната част от цинковия окис се редуцира от въглеродния окис. Директната редукция с твърд въглерод е по-слабо застъпена поради това, че контактът между двете твърди фази е по-малък, отколкото между твърдата и газовата фаза. Това означава, че пълното редуциране на цинковия окис зависи от скоростта на реакция (2), която протича налясно при висока температура и излишък на редуктор.

Цинковият окис е трудноредуцируем. Температурата на редуцията му е 1100° C. При тези условия цинкът е в парообразно състояние и парите му могат да се окислят обратно поради високата химическа активност.

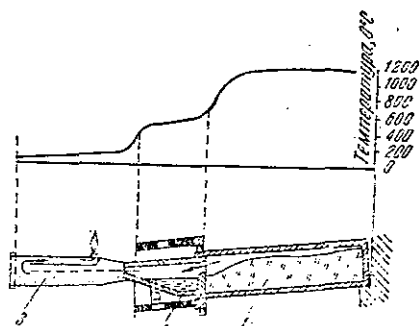
Посочените особености на реакциите и свойствата на цинка и цинковия окис изискват дестилацията да се води, като се спазват следните условия:

1. Агломератът да бъде на здрави и порести късчета, за да се подобри газопропускливостта на шихтата, а оттам и контактът на газовата фаза и твърдите частички.

2. Температурата да бъде 1200—1300° C, а редукторът в излишък; за да се поддържа висока концентрация на въглеродния окис в газовата фаза, за да не се окислят цинковите пари.

Поради това, че реакциите на редукция са ендотермични, поддържането на висока температура е невъзможно и трябва да се подава топлина отвън.

Поради тези причини на практика редукцията се провежда в



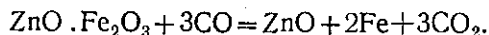
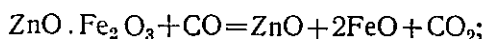
Фиг. 8. Принцилна схема на апаратура за дестилация:

1—реторта; 2—кондензатор; 3—алонжа

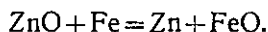
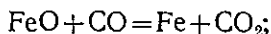
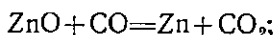
напълно херметизирани съдове, наречени реторти. Те могат да се подгръват външно. Получените цинкови пари се улавят и втечняват в кондензатор. Температурата в него е 500°С. Една част от цинковите пари, които се втечняват в кондензатора, кристализират и във вид на прах, наречен пусиера, се отделят в метална кутия, прикрепена към него. Принципната схема на апаратура за дестилация е дадена на фиг. 8.

2. ОТНАСЯНЕ НА КОМПОНЕНТИТЕ НА ШИХТАТА ПРИ ДЕСТИЛАЦИЯТА

Цинковият ферит може да се редуцира при 1050°С:



Редукцията завършва напълно при 1100—1200°С:

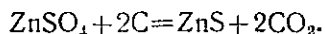


Полученото желязо може да се навъглероди до чугун или да се свърже с присъстващата сяра, като образува щейн. И двата продукта имат ниска температура на топене и затрудняват редукционните процеси поради това, че изолират твърдите частици от газовете.

Цинковите силикати се редуцират по-трудно от свободния цинков окис, но редукцията им при 1100°С протича без големи затруднения.

Цинковият сулфид не може да се редуцира и поради това, че не е летлив, остава в твърдия остатък от дестилацията, наречен раймовка.

Цинковият сулфат се редуцира до цинков сулфид:



Следователно присъствието на сулфатна и сулфидна сяр в агломерата е еднакво нежелателно, тъй като една масова част сяр свързва две части цинк, а с това се понижава степента на извличането му.

Желязото в агломерата е като Fe_2O_3 и Fe_2O_4 , които се редуцират лесно до железен окис или желязо.

Оловото е като окиси, силикати и ферити. Тези съединения се редуцират лесно до елементарно олово. То има значителен висок парен натиск (ниска температура на кипене), поради което част от него онечиства цинка. Останалото в шихтата олово е силно прегрято и изтича, като прониква в порите на ретортите, поради което те се износват бързо. За да се намали износването, редукторът трябва да бъде в излизатък.

Медните окиси се редуцират лесно, но медта не е летлива и остава в раймовката главно като меден сулфид в шихти.

Кадмий е като лесноредуцируем-кадмиев окис. Полученият кадмий онечиства цинковите пари, тъй като температурата на кипенето му е 767°C .

Арсенът и антимонът се съдържат в агломерата като нелетливи петоокиси или метални арсенати и антимонати. Те се редуцират до летливи триокиси или метали, които преминават в цинка и пусиерата.

Компонентите на скалната маса остават в раймовката, като образуват леснотопими шлакови съединения и износват ретортата.

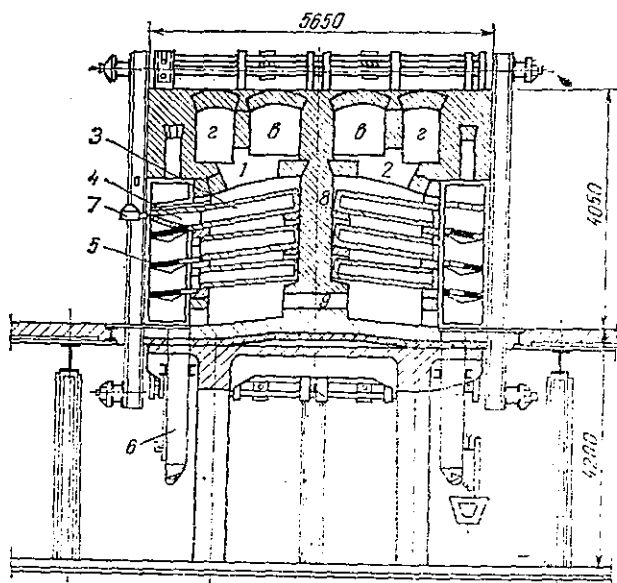
3. ПРАКТИЧЕСКО ПРОВЕЖДАНЕ НА ДЕСТИЛАЦИЯТА

Дестилация в хоризонтални реторти. Пирометалургичният метод днес се използва в 47 металургични завода в капиталистическите страни, от които 35 работят с пещи с хоризонтални реторти (фиг. 9).

Основните моменти на тези пещи са: реторти, кондензатори и алонжи.

Ретортите се изработват от 60% глина, 30% шамот и 10% кокс или от 65% карборунд и 35% пластична глина. Вместимостта им е 25—125 kg шихта, а размерите им се ограничават от необходимостта за равномерно нагриване и от изискването да бъдат здрави. Дължината на ретортите е 900—1200 mm, а дебелината 100—200 mm. Условиата, при които работят ретортите, са тежки. Това е причина за бързото им износване и честа подмяна. Ретортите се изработват в завода-потребител. Изходните материали след предварителна обработка се смилат и смесват в опреде-

лено съотношение. Сместа се омесва на тесто, което престоява 2—3 месеца. След това от нея се пресоват ретортите на хидравлични преси. Те се изпичат при $900-1000^{\circ}\text{C}$.



Фиг. 9. Дестилационна пещ (напречен разрез):
1 и 2—подсводни канали за газа, въздуха и отвеждане на продуктите на горенето; 3—реторта; 4—кондензатор; 5—чугунени етажерки за кондензаторите; 6—разтоварване на раймовката; 7—алонж; 8—основна стена; 9—канал

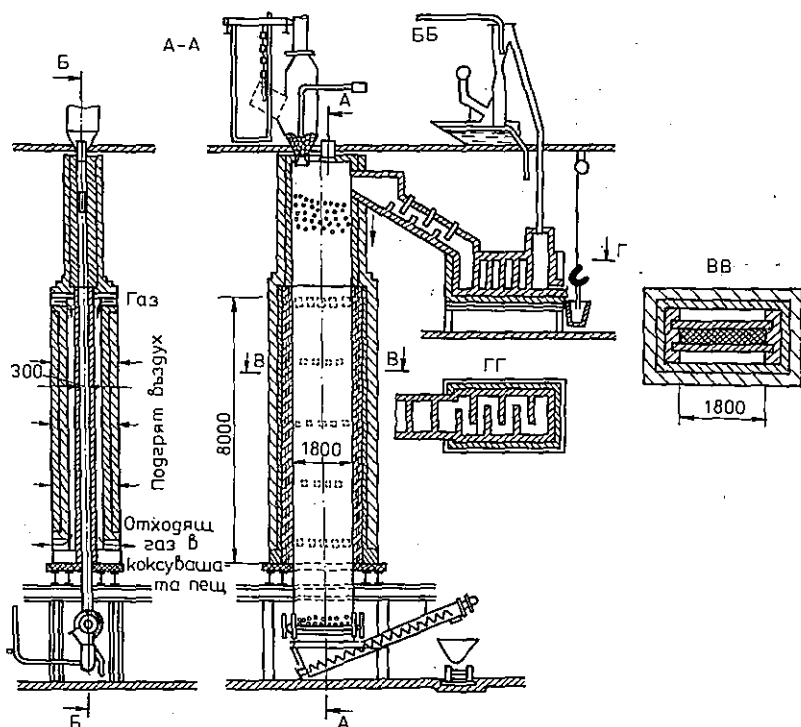
Кондензаторите се поставят извън пещта и изискванията към тях не са така строги. Те се изпълняват от глина и шамот, пресоват се, сушат се и се изпичат при 800°C . В практиката намират приложение и пещи с общи кондензатори за всички реторти.

Алонжите са метални кутии с различна форма. По дължината им има прегради, които удължават пътя на газа, за да се увеличи прахоулавянето.

Поради малката вместимост на ретортите е необходимо в пещите да се поставят от 200 до 800 реторти най-често на един до три реда, а понякога и на осем реда. Всички дестилационни пещи си приличат по това, че работят периодично, отопляват се с генератори или природен газ и имат регенератори за подгръване на въздуха. Те могат да бъдат разположени под или над пещта (фиг. 9). Горенето на сместа от газ и подгрят въздух се извършва в горивната камера на пещта. Получените горещи газове обвиват ретортите и ги нагриват. За да се осъществи равномерно нагриване, газовете променят посоката си на всеки 20—30 минути. Ретортите лежат на издатъци на фасадната и преградната

стена, която разделя камерата на пещта на две части. Кондензаторите се поставят в ниши извън нагревателната камера, а алонжите се свободно надянт на тях.

Всеки 24 часа бригада по обслужването изважда раймовката,



Фиг. 10. Вертикална реторта

прави преглед на ретортите, зарежда ги с нови количества шихта и замазва с глина мястото на връзката. През останалото време от денонощието се изгребва само два-три пъти цинкът.

Шихтата се състои от агломерат и въглища, най-често антрацитов синтеж, чието количество е 30—36% от това на агломерата. Директната степен на извличане на цинка е 70—75%. Тя значително се повишава при преработка на пусиерата, в която остават 10—15% от цинка на агломерата.

Производителността на пещите е ниска. За едно денонощие в една пещ се преработва 9—10 t агломерат и се получава 3,6—4 t цинк. Недостатъците на хоризонталните реторти са: ниска производителност, периодичност на процеса, голям разход на ръчен труд, тежки условия на работа и голям разход на редуктор и реторти.

Дестилация във вертикални реторти. По-голяма част от недостатъците на хоризонталните реторти са отстранени при вертикалните реторти. Вертикалната реторта представлява шахта с височина 7—8 метра (фиг. 10). Широчината им не е по-голяма от 300 mm, а дължината е 1500 mm. Те се изграждат от карборундови плочи, които образуват нагревателната им част. По двете надлъжни стени се намират нагревателни канали, чиито размери са 1500×200 mm. Плочите се състоят от корборунд (SiC) и 6—12% глина. Сместа се овлажнява, пресова в желаната форма и изпича при $1400\text{—}1600^\circ\text{C}$. Получените по този начин плочи имат по-голяма топлопроводност и по-голяма износостойчивост. Пещта се зарежда през специалното устройство 3 с брикети. Те се получават предварително. Изваждането на раймовката става посредством барабана 4. Горещите газове преминават през шихтата, която е извън нагревателното пространство. Температурата им се понижава до $850\text{—}870^\circ\text{C}$. Те постъпват в кондензатора 5. В една вертикална реторта се получават 5 t цинк за 24 часа. Специфичната им производителност е 90 kg/m^2 . Ретортите работят 2—3 години, без да се ремонтират.

4. НОВИ МЕТОДИ НА ДЕСТИЛАЦИЯ

Електротермични методи. Първото крупно промишлено предприятие за получаване на цинк по електротермичен метод е било построено през 1930 г. Днес този метод се използва в СССР, САЩ, Перу, Швеция и др. Той се характеризира с използването на електрическа енергия за директно нагряване на шихтата. Това дава възможност за пълна редукция на цинковия окис от агломерата и постигането на висока степен на извличане — 90—95%. Поради възможността за поддържане на висока температура разходът на редуктор е по-нисък, а това създава затруднения при кондензацията на цинковите пари. Тези методи могат да се използват и за получаване на цинков окис, необходим за каучукопреработващата промишленост.

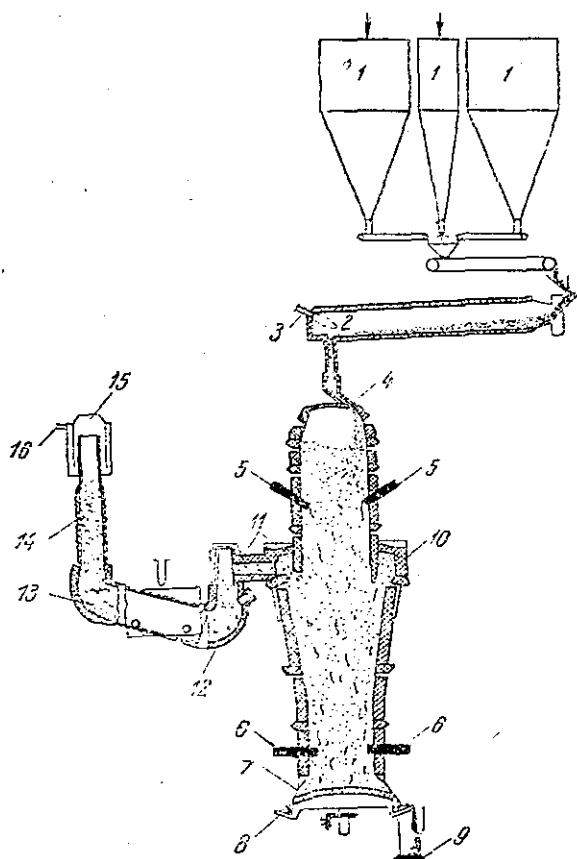
Електротермичните методи се осъществяват в два варианта: без топене на шихтата и с топене.

Дестилацията без топене на шихтата се извършва в електросъпротивителни шахтови пещи. Принципната схема е показана на фиг. 11.

В тях се преработва предварително подготвена по следния начин шихта. Цинковите сулфидни концентрати се подлагат на частично пържене в пещи с кипящ слой, а след това се провежда агломерация. Агломератът се смесва с кокс и се накалява до $750\text{—}800^\circ\text{C}$ във въртящ се барабан. Накаляването се извършва с очистени от прах пещни газове. Накалената шихта се зарежда посредством въртящо се захранващо устройство.

Пещта представлява вертикална шахта, съставена от 7 секции, опиращи се на самостоятелни опори. Те могат да се ремонтират и подменят поотделно.

Вътрешната повърхност на секциите е облицована с карборундови огнеупори. Електрозахранването се извършва посредством



Фиг. 11. Схема на електросъпротивителна пещ за получаване на цинк:

1—бункери за суровините; 2—пещ за прогряване на шахтата; 3—горелка; 4—захранващо устройство; 5—горни електроди; 6—долни електроди; 7—водохладяем опорен пръстен; 8—въртящ се разтоварващ диск; 9—транспортър; 10—пръстеновиден канал за отвеждане на газовете; 11—пари на цинка и газове; 12—кондензатор; 13—течен цинк; 14—въглероден окис; 15—промиване на газа; 16—към вакуумпипа

два реда електроди, разположени на разстояние 9,8 метра. Отвеждането на газовете се извършва през пръстеновиден газосборник, разположен в разширението, намиращо се на разстояние $\frac{1}{3}$ от горния ред електроди. Газовете постъпват в кондензатора с температура 1000°C . Поради това те не могат да се окисляват, но в

кондензатора трябва да се отнема по-интензивно топлината. Много успешно за целта се използват кондензатори барботажен тип.

Раймовката се разтоварва чрез въртящ се диск от долната част на пещта. В описаните електропечи се получава 45 t цинк дееношно. Разходът на електрическа енергия е 2300 kWh/tZn.

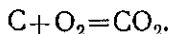
Дестилацията с разтопяване на шихтата се извършва в рудотермични пещи. Като съпротивителен елемент при тях се използва слой разтопена шлака. Шихтата, съдържаща до 18% кокс, се накалява предварително. Така могат да се преработват нискокачествени концентрати, съдържащи голямо количество желязо, което се редуцира до чугун.

Дестилация в шахтови пещи. Шаховата пещ е най-старият топлинен апарат. Тя намира широко приложение при добиването на мед и олово. Използването ѝ в металургията на цинка се е смятало невъзможно, защото нагряването на шихтата се извършва директно и в газовете се получава голямо количество въглероден двуокис, който може да окисли цинковите пари. За първи път шахтовата пещ е използвана за добиване на цинк след дългогодишни експерименти в завода „Еванмаут“ — Англия, през 1959 г. Процесът носи наименование „ИСП“ и бързо се разпространява в голям брой металургични заводи в Австралия, Франция, Югославия, Полша, Канада, Япония, Румъния и др. Основните технологични операции при този метод са следните.

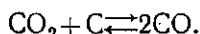
Агломерация. Към агломерата тук се предявяват изисквания да бъде едрозърнест, здрав и порест. Добивът на такъв агломерат само от цинков концентрат е невъзможно. За да се повиши здравината и устойчивостта на изтриване, към него се прибавя оловен концентрат или се използва комплексен оловно-цинков концентрат. Агломерирането се извършва на агломерационна машина. Полученият агломерат съдържа 35—40% цинк, 15—20% олово, 7—8% силициев двуокис, 9—10% калциев окис и по-малко от 1% сяра.

Редукционно топене. В шахтовата пещ се внася шихтата от агломерат и кокс. Коксът се накалява предварително до 800°C, за да не се охлаждат изходящите от пещта газове. Все със същата цел в пещта се подава подгрят въздух, а над шихтата се подава горещ въздух за изгаряне на част от въглеродния окис и повишаване на температурата ѝ до 1000°C.

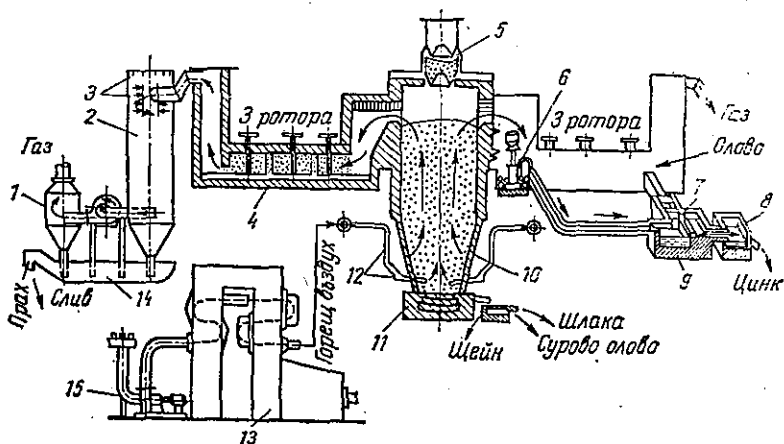
Горенето на кокса се извършва в зоната на фокуса (зоната с най-висока температура):



Над фокуса протича реакцията на газификация при взаимодействието с излишъка от въглерода на кокса



В тази част на печта се извършва и редукцията на цинковия и оловния окис. В долните части протичат и процесите на шлакообразуване. Течната шлака и олово се събират в тигела на печта, а газовете постъпват за кондензация в два симетрично



Фиг. 12. Схема на апаратите за получаване на цинк в шахтова печ:
1—циклон за изсушаване на газа; 2—скруббер; 3—водни форсунки; 4—кондензатор; 5—захранващо устройство; 6—помпа за подаване на оловото от кондензатора в охладителя; 7—сифон; 8—вана за чистия цинк; 9—ликвационна вана; 10—шахтова печ; 11—тигел; 12—фурми; 13—въздухонагревател; 14—утаяване на праха; 15—вентилатор

разположени от двете страни на печта кондензатори. Устройството на шахтовата печ е показано на фиг. 12.

Кондензацията се извършва чрез движещо се в противоток на газа фино диспергирано течнo олово, което разтваря част от цинка. По този начин се осъществява бързо охлаждане на газа до температура 440°C и повишаване на температурата на оловото до 570°C . При тази температура оловото разтваря 2,26% цинк. То постъпва по улей в приемник (отражателна печ), в която температурата му се понижава до 440°C . При тази температура оловото разтваря 2,02% цинк. Излишъкът от 0,26% се отделя като самостоятелна течна фаза на повърхността на оловото.

Този метод позволява в една шахтова печ да се получат едновременно олово и цинк. Значението на метода е голямо и поради това, че цинкът образува полиметални руди, а възможността за съвместна преработка поевтинява флотацията им. Това е основното преимущество и причина за бързото му разпространение. Основният недостатък на метода е циркулацията на голямото количество течнo олово.

V. ХИДРОМЕТАЛУРГИЯ НА ЦИНКА

1. ЦЕЛ И СЪЩНОСТ НА МОКРОТО ИЗВЛИЧАНЕ

Предимства на хидрометалургията. Макар че хидрометалургичният метод е по-нов, той измества бързо пирометалургичния поради някои съществени предимства. Те могат да се обобщят по следния начин:

1. Цинкът, получен по хидрометалургичния метод, е по-чист.
2. Общата степен на извличане на цинка е по-висока.
3. Схемата на хидрометалургията е затворена. Като разтворител се използва сяроокисел разтвор, в който при електролизата се е възстановила сярна киселина.
4. Електролизата и извличането се провеждат при температури под 100°C , а с това се намалява разходът на гориво.
5. Процесите могат да се механизират и автоматизират.
6. В процеса на извличането могат да се извлекат и съпътстващите елементи — сяра, мед, кадмий, олово, редки и разсеяни елементи.
7. Разтворите могат да се самоочистват — напр. отстраняването на желязото.
8. При очистиането се използва сравнително евтиният реагент цинков прах.

Същност на мокрото извличане. Схемата на хидрометалургичния метод е дадена на фиг. 4. Основните технологични операции са: окислително пържене на цинковия концентрат, мокро извличане на цинка от угарката, очистиане на разтвора от примеси, електролизно утаяване на цинка от очистения разтвор и претопяване на катодния цинк.

На мокро извличане се подлага получената при пърженето угарка. Целта е да се разтвори колкото е възможно повече цинк, като се създадат същевременно условия за минимално разтваряне на някои вредни за електролизата примеси. Разтварянето се извършва в оборотни разтвори. Угарката е в твърдо състояние. Следователно процесът на разтварянето протича на границата — твърда и течна фаза. Скоростта на разтварянето зависи от голям брой фактори. Те могат да се групират в две групи: към първата се отнасят свойствата на съдържащите се в угарката съединения, а към втората редица външни фактори, като температура, разбъркване, едрина на частиците и др.

Химическите съединения, съдържащи се в угарката, могат да бъдат добре разтворими във вода (цинков сулфат, хлориди) или съединения, при които преминаването в разтвора е резултат на протичащо химическо взаимодействие с разтворителя (окисен). Тук влияние оказват и свойствата на полученото при разтварянето вещество. Ако то е неразтворимо, ще се отложи по повърхността на частиците и ще ги изолира от разтворителя (оловен сулфат).

Изследвания върху хетерогенните химически реакции на разтваряне са провели Нерст, Шукарев, Брунети и др. Процесът на разтварянето се състои от три стадия: пренасяне на молекулите на разтворителя до твърдите частички, химическо взаимодействие и обратна дифузия на полученото разтворимо вещество. Това до голяма степен обяснява и по-голямата скорост на процеса в началото на разтварянето, и забавянето ѝ след образуване на дифузионния слой, чиято дебелина е по-голяма, когато разтворът не се разбърква. Тук трябва да се има пред вид, че много голямата степен на разбъркване води до намаляване на скоростта на разтваряне, поради което трябва да се подбира най-подходяща стойност на скоростта. Върху пренасянето на молекули към твърдите частици и обратната дифузия на продуктите влияе и температурата. Тя ускорява също протичането на химическите взаимодействия. На практика мокрото извличане се провежда при 60—80°C. По-високата температура понижава вискозитета на разтвора и влияе благоприятно върху скоростта на разтваряне. Скоростта зависи и от концентрацията на сярна киселина в началния разтвор, но тази киселинност трябва да се подбира внимателно, като се има пред вид нарастването на разтворимостта на примесите. Не на последно място върху скоростта на разтваряне влияе и едрината на частиците, тъй като от нея зависи големината на контактната повърхност между взаимодействащите си твърда и течна фаза.

Схема на мокро извличане. Съществуващите схеми на извличане могат да се разделят по някои общи белези на следните групи:

1. По брой на стадията на извличането.
2. По киселинен режим на извличането.
3. Прекъснатост или периодичност на процеса мокро извличане на угарката.

При непрекъснатия процес на извличане угарката и разтворът са в непрекъснат контакт. Угарката се охлажда и транспортира посредством част от разтвора и преминава в последователно свързани пневматични бъркачки (агитатори) и също така непрекъснато постъпва за сгъстяване. Тази схема се използва в голям брой металургични заводи в света—СССР, Канада, САЩ. Най-често тя се осъществява в два стадия. Основните предимства на тази схема са висока производителност и пълна автоматизация. Недостатъците на схемата са главно в трудното поддържане на технологичните параметри и изискването за постоянен състав на угарката и концетрата.

Периодичните процеси се използват в голям брой металургични заводи—СССР, Полша, „Брокинхил“—Африка, и др. Периодичната схема е възприета и от нашите заводи. При тази схема определено количество угарка и разтвор се обработват и изпускат за сгъстяване. Най-често използваните апарати при

Полученият твърд остатък се обработва с кисел разтвор, който не се неутрализира напълно в края на извличането. Полученият при този стадий разтвор е оборотен.

В ОЦЗ — Кърджали, и комбината за цветни метали „Д. Благоев“ — Пловдив, се прилага периодичната двустадийна схема. Тя е показана на фиг. 13.

По рядко се използва тристадийната схема. При нея остатъкът след киселото извличане се доизвлича.

В зависимост от киселинния режим схемите се делят на стандартни, нискокиселинни и висококиселинни.

При стандартната схема плътността на тока е 400—550 А/м², а киселинността на електролита, от 100 до 160 g/l.

По рядко прилагани са висококиселинните схеми, при които плътността е 1000 А/м², а киселинността — 300 g/l. Нискокиселинните схеми се осъществяват при плътност 400 А/м² и киселинност 90—100 g/l.

2. ОТНАСЯНЕ НА КОМПОНЕНТИТЕ НА УГАРКАТА ПРИ ИЗВЛИЧАНЕТО

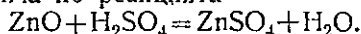
На мокро извличане се подлага угарка, която съдържа 52—55% цинк.

При периодичните двустадийни схеми (фиг. 13) извличането се извършва на два периода — неутрален и кисел. Те носят наименованието си по крайната киселинност на разтвора. На неутрално извличане се подлага угарката, а на кисело — неразтворените твърди частици от неутралното извличане.

При двата стадия протичат различни химически взаимодействия между компонентите на угарката и разтвора, съдържащ свободна сярна киселина.

В угарката цинкът е свързан като ZnO, ZnSO₄, ZnS, ZnO. Fe₂O₃, ZnO. SiO₂.

Цинковият окис е лесноразтворим в сярна киселина. Разтварянето му протича по реакцията



Върху степента на разтваряне на цинковия окис оказват влияние концентрацията на сярната киселина, едрината на угарката, условията, при които се провежда процесът, и температурата на пържене.

Цинковият сулфат е разтворим във вода. За разтварянето му не се изразходва сярна киселина. Наличността на 2—3% сулфатна сярна е желателно, защото се компенсират загубите на сярна киселина при затворения хидрометалургичен цикъл. Ако съдържанието на сулфатната сярна се повиши, нараства съдържанието на цинк в разтвора, но се нарушава балансът на сярната киселина.

Цинковият сулфид е неразтворим и преминава почти изцяло в твърдия остатък.

Цинковият ферит е много слабо разтворим в разредени разтвори на H_2SO_4 . Например при 40°C и съдържание на сярна киселина 100 g/l в продължение на 4 часа се разтваря само $3,67\%$ от ферита. Степента на разтварянето може да се повиши чрез повишаване на киселинността и температурата.

Цинковият силикат се разтваря много добре със същата скорост, с която се разтваря и свободният цинков окис. При разтварянето му се образува колоидна силициева киселина, която създава много затруднения при отстояването и филтруването на разтворите.

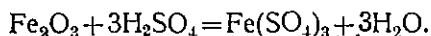
Кадмият е под формата на кадмиев окис, който се разтваря добре и по-голяма част от него преминава в разтвора.

Медта е под формата на окиси, силикат и ферит. Окисите и силикатът се разтварят много добре, а феритът е неразтворим. При извличането в разтвора може да премине половината от съдържащата се в угарката мед.

Желязото е под формата FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и ферити. От тези съединения най-лесно се разтваря желязният окис:



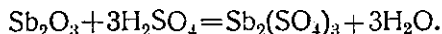
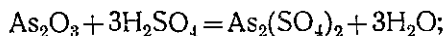
Малка част от двужелезния триокис може да се разтвори по реакцията



В присъствие на едновалентна мед, сяра или серен двуокис част от тривалентното желязо може да се редуцира до двувалентно. Около 90% от преминалото в разтвора желязо е двувалентно. Съдържанието на желязо в разтвора до 1 g/l е благоприятно, защото заедно с него при хидролизата може да се отстранят и арсенът, и антимонът, а над тази концентрация отстояването се влошава.

Оловото в угарката е под формата на PbO , PbSO_4 , $\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$. Малко разтворим е само оловният окис, но полученият оловен сулфат преминава в кека заедно със съдържащите се сулфат, ферит и силикат.

Арсенът и антимонът се съдържат под формата на триокиси, петоокиси, арсенати и антимонати. Разтварят се добре As_2O_3 и Sb_2O_3 :



Арсенатите, антимонатите и петоокисите са неразтворими.

Златото е в елементарно състояние в угарката и остава в кека.

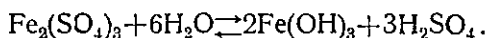
Среброто също преминава изцяло в кека, защото сребърните йони се утаяват от наличните в разтвора хлорни и флуорни йони до неразтворим сребърен хлорид и флуорид.

Разсеяните елементи — индий, германий, талий, галий, преминават частично в разтвора.

Част от калциевия окис на угарката преминава в твърдия остатък като неразтворим калциев сулфат.

Свободният силициев двуокис не се разтваря и остава в кека, но цинковите силикати и ферити са разтворими и те са източникът за онечистване на разтвора с колоидна силициева киселина.

В резултат на разгледаните взаимодействия между угарката и свободната сярна киселина на разтворителя последната се изразходва и разтворът се неутрализира. Неутрализацията се провежда чрез добавяне на излишък от угарка до крайно $\text{pH} = 4,8 - 5,2$ (неутрално извличане). При посочения интервал от киселинност се извършва хидролиза на тривалентното желязо, съдържащо се в разтвора, и по този начин той се очиства от желязо:

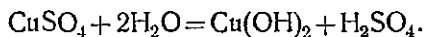


Двувалентното желязо (FeSO_4) хидролизира обаче при киселинност в граници на $\text{pH} = 6,5 - 8,5$.

Ако разтворът се неутрализира до такова pH , възможна е хидролиза и на цинковия сулфат, а това не трябва да се допуска. Ето защо се вземат мерки за окисление на двувалентното до тривалентното желязо, като към разтвора се прибавят манганов шлам, пиролизит или калиев перманганат.

Една част от двувалентните железни катиони могат да се окислят от двувалентни медни катиони и с по-малка скорост от кислорода.

Медта може да се хидролизира частично:

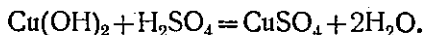
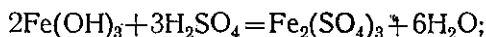


За да не се създават затруднения при очистването на разтворите от други примеси и при отстояването, съдържанието на мед трябва да бъде от 600 до 1000 mg/l.

Арсенът и антимонът могат да се хидролизират частично или да се абсорбират по повърхността на едрата хидратна утайка. Една част от тях преминават като неразтворими съединения с цинка и желязото. По-лесно хидролизират петвалентните съединения. В някои случаи при високо съдържание на арсен, антимон и германий в разтворите пълно очистване не е възможно и се налага да се внесе желязо и да се проведе повторна хидролиза. Това се случва обикновено при преработката на прахове.

Полученият неутрален разтвор след хидролизата съдържа: 2—10 mg/l Fe^{3+} ; 40—50 mg/l Fe^{2+} ; 0,3—0,6 mg/l As; 0,2—0,3 mg/l Sb; 500—1000 mg/l Cu.

На кисело извличане се подлага твърдият неразтворен остатък (кек), получен след отстояването на пулпа от неутралното извличане. С това се цели да се доизвлече цинковият окис, внесен с излишъка от угарката при неутрализацията на разтворите. За да се ускори разтварянето, извършва се подгряване с пара до 60° С. Така се създават условия и за коагулация на част от силициевата киселина. По време на извличането се поддържа киселинност 7—8 g/l. При тези условия може да се разтворят част от преминалите в утайката хидрати на медта и желязото:



В получения разтвор трябва да се контролира съдържанието на цинк, желязо, арсен, антимон и мед. То е най-често в границите: 120—130 g/l цинк; 6—9 g/l мед; 0,3—0,5 g/l желязо, 0,005—0,01 g/l арсен. Този разтвор се използва като оборотен при неутралното извличане.

3. ПРАКТИЧЕСКО ПРОВЕЖДАНЕ НА НЕУТРАЛНОТО ИЗВЛИЧАНЕ

Получената в пържилните пещи угарка се охлажда, класифицира и транспортира в отделението за извличане. Подготвителните операции зависят от начина на провеждането му.

При периодичното извличане се провежда суха класификация, като угарката предварително се охлажда. В нашите заводи за охлаждането се използват т. нар. аероводоохладители.

Те представляват охлаждаема с плоски кесони (чугунени кутии, в които циркулира вода) камера. Подът ѝ е устроен като пода на пещите с кипящ слой. Въздухът за охлаждане постъпва от общия въздухопровод и се подава в камерата под пода. Охладената угарка се пресява на вибросита за отделяне на частиците, по-едри от 0,315 mm.

При непрекъснатото извличане угарката от пещта постъпва в улей, в който се подава оборотен разтвор от киселото извличане и отработен електролит в такова съотношение, че концентрацията на сярната киселина да бъде 20—40 g/l. Предварително на барабани сита се отделят бучките с едрина над 3 mm. Пулът се класифицира в конус-класификатори. След класификацията той постъпва за неутрално извличане. Долният слой от масата в класификатора се разтваря с обработен електролит.

В някои металургични заводи в СССР се използват аеросепаратори. Те позволяват да се отделят частичките под 0,15 mm, а с това се ускоряват процесите на извличането.

Класифицираната угарка постъпва за неутрално извличане, което при периодичната схема се провежда в механични агитатори.

В агитатора се приготвя предварително разтвор, който заема $\frac{2}{3}$ от обема му. Началната киселинност на разтвора е 50—80 g/l. Тази киселинност се получава, като към отработения електролит се прибави кисел разтвор и промивни води. Към приготвения разтвор се прибавя угарка и започва разбъркване на пулпа, за да се разтвори цинковият окис. Количеството на подадената угарка трябва да е достатъчно за неутрализиране на сярната киселина до съдържание 10—15 g/l. След това се зарежда ново количество угарка, за да се неутрализира разтворът до pH 5,0—5,2. Добавя се и необходимото количество манганов шлам или пиролизит. След неутрализацията пулпът се изпуска в неутрални съгъстители. Отделеният от тях бистър разтвор се изпраща за очистване от примеси.

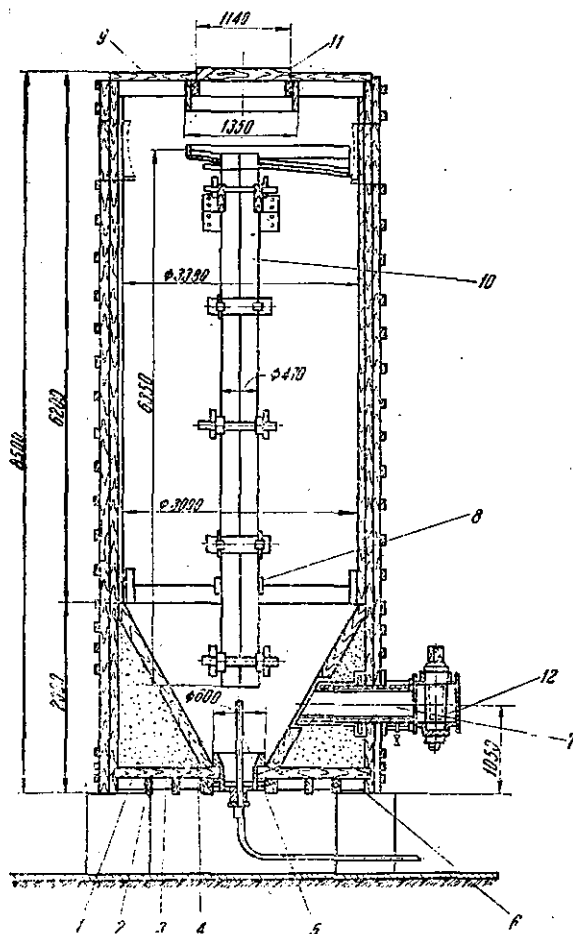
Сгъстеният пулп със съотношение на твърдата към течната фаза, равно на 2—3:1, се внася в механичен агитатор и се обработва с отработен електролит. В агитатора се подава на порции пулп и разтвор, за да се поддържа работна киселинност 2—7 g/l. Пулпът от киселите агитатори се изпуска за сгъствяване в кисели сгъстители. Избистреният разтвор е оборотен, а сгъстеният пулп се филтрува на рамкови и дискови вакуумфилтри.

При непрекъснатото извличане пулпът от улеите, в които се транспортира, преминава през няколко последователно свързани пневматични агитатори. Неутрализирането и внасянето на допълнително количество угарка се извършва в междинен агитатор, в който киселинността е 10—15 g/l. В останалите агитатори се извършват неутрализацията и хидролизата. При този начин на извличане трябва да се следи за равномерно подаване в началните апарати на толкова угарка и разтвор, колкото се изпуска за сгъствяване.

И при двете схеми на извличане пулпът се подлага на обработка за отделяне на твърдите частици и разтвора. Най-често разделянето се извършва чрез отстояване. То се основава на възможността за утаяване на твърдите частички под действието на собственото им тегло. Върху този процес оказват влияние следните фактори: едрина на хидратната утайка, температурата, при която се провежда извличането, специфичното тегло на разтвора, съдържанието на цинк в него, количеството на твърдата фаза, наличността на добавки, които улесняват коагулацията.

4. АПАРАТИ, ИЗПОЛЗУВАНИ ПРИ ИЗВЛИЧАНЕТО И ОТСТОЯВАНЕТО

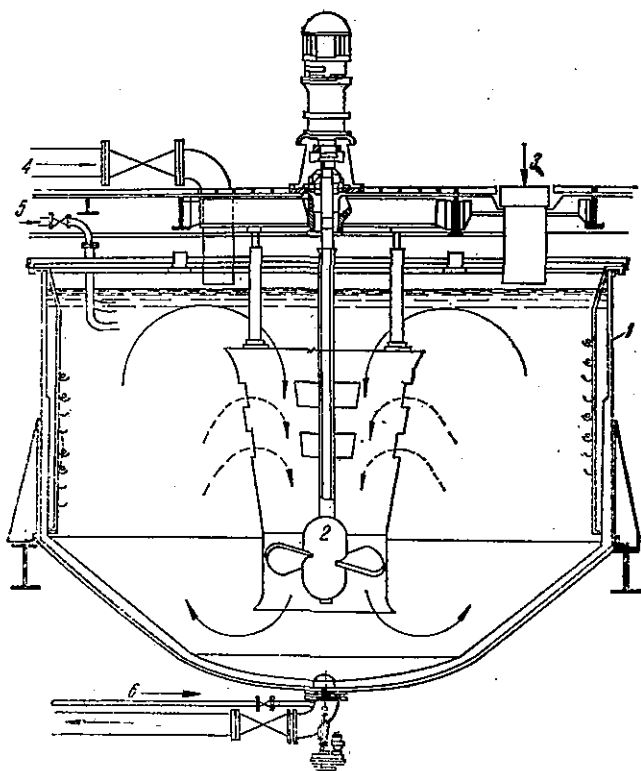
Апаратите за извличане трябва да осигуряват условия за взаимодействие между разтвора и угарката, като се извършва непрекъснато разбъркване. Най-използувани за тази цел са механичните и пневматичните агитатори.



Фиг. 14. Пневматичен агитатор:

1—захранване; 2—опорни дъски; 3—дно; 4—конус; 5—тръба; 6—външна облицовка; 7—тръба; 8—опорно затягане; 9—капак; 10—централна тръба; 11—капак на люка; 12—кран

Пневматичен агитатор. Използва се повече при непрекъснато извличане, тъй като движението от апарат в апарат е по-лесно осъществимо. Устройството на пневматичния агитатор е дадено на фиг. 14. Той представлява цилиндричен съд с конично дъно



Фиг. 15. Механичен агитатор:

1—съд; 2—пропелерна бъркачка; 3—отвор за подаване на угарката; 4—тръба за подаване на отработен електролит и оборотни разтвори; 5—тръба за подаване на пара; 6—тръба за съгъстен въздух; 7—тръба за изпускане на пулпа

и вместимост 40—100 m^3 . Изработва се от дърво или стоманобетон и се облицова с киселиноустойчив материал (оловни листове, киселиноустойчиви тухли). В центъра на апарата е монтирана тръба с диаметър 300—400 mm. Тя се нарича аеролифт. В основата на аеролифта се подава въздух с налягане 2—2,5 ат. При навлизане на въздуха в аеролифта той образува мехурчета. Относителната плътност в него се намалява и той се издига нагоре, а в долната част непрекъснато постъпват нови количества разтвор.

Механичен агитатор. Устройството му е дадено на фиг. 15. Той има цилиндрична форма и вместимост 50—80 m^3 . Изгражда се от дърво или стоманобетон, а вътрешно се облицова с кисе-

диноустойчив материал. Разбъркването на пулпа се извършва с бъркачка от киселиноустойчива стомана, закрепена на гумиран вал, който се задвижва от електродвигател с променливи обороти (50—100 об/мин). Около вала се намира метална тръба (дифузьор) с отвори по периферията. Дифузьорът подобрява разбъркването. Във вътрешността му пулпът се движи отгоре надолу, а извън него отдолу нагоре, като навлиза през отворите. За нагряване се използват серпентини, разположени по периферията на агитатора. Изпускането на пулпа се извършва посредством кран, разположен на дъното му. Зареждането на разтворите, угарката и сгъстения пулп се извършва през отвори или течки, разположени в капака на агитатора.

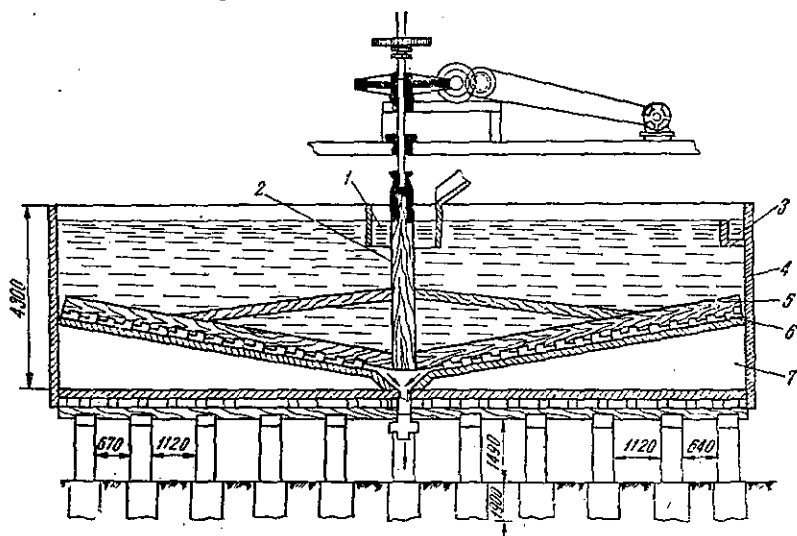
Получените в агитаторите пулпове се изпращат за отделяне на твърдата от течната фаза. Отделянето на едрия пясък се извършва в конус-класификатори. Те представляват конични съдове. Отделянето на най-едрите частици се извършва поради това, че те губят скоростта си, а ситните из разтвора преминават през горния ръб на конуса. В нашите заводи не се използват конус-класификатори, тъй като угарката, получена при пърженето в пещи „КС“, не съдържа едър пясък.

Сгъстители. Схемата на сгъстителя е дадена на фиг. 16. Той има цилиндрична форма и конично дъно. Диаметърът му е 10—18 метра, а височината 3—5 метра. Изгражда се от стоманобетон, листовата стомана или дърво; а вътрешната му повърхност се облицова с киселиноустойчиви тухли, рубероид или полиизобутилен. Дъното на сгъстителя е с лека конусност. Това улеснява придвижването на пулпа към централния отвор, от който се извършва изпускането му. В средата на сгъстителя е монтиран висящ вал, на който са закрепени гребла. Валът извършва един оборот за 3—5 минути и може да се издига на различна височина. Той придвижва сгъстения пулп към отвора за изпускане и предотвратява много голямото му уплътняване, но не пречи на разделянето на двете фази. Пулпът за отстояване постъпва в центъра на сгъстителя. Избистреният разтвор преминава в пръстеновиден улей и се изпраща в сборник. Полученият при отстояването в кисели сгъстители пулп се полага на промиване и филтруване с цел да се отдели от него водоразтворимият цинк.

Филтруването се извършва на два стадия. Най-напред на рамкови, а след това на дискови вакуумфилтри.

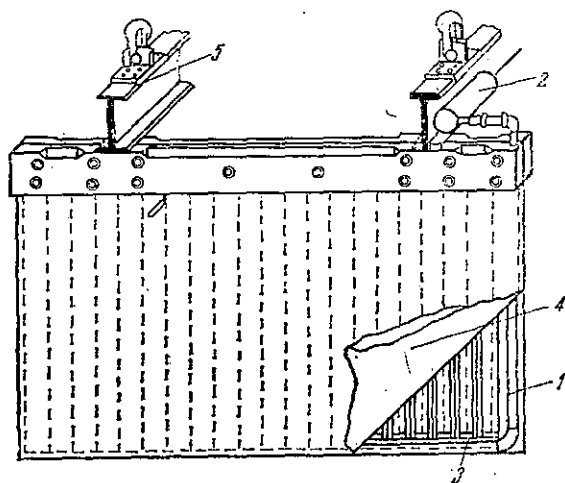
Рамковият вакуумфилтър се състои от стоманобетонен бункер, облицован с киселиноустойчив материал. В него се подава рекулпиран и неутрализиран сгъстен пулп. Филтруването се извършва с пакет от рамки (14—16). Всяка рамка представлява обратно „П“ и се прави от медна или неръждаема тръба (фиг. 17). Единият край на рамката се свързва на глухо, а другият е свързан с вакуумсистемата. Върху рамката е надяната филтърно платно, а пространството, което ограничава, е запълнено с дървена

решетка или тръстика. При работа на филтъра в бункера се подава периодично пулп. Когато поелепналият кек достигне дебелина 30—40 милиметра, пакетът се пренася с кран над съседния



Фиг. 16. Сгъстител:

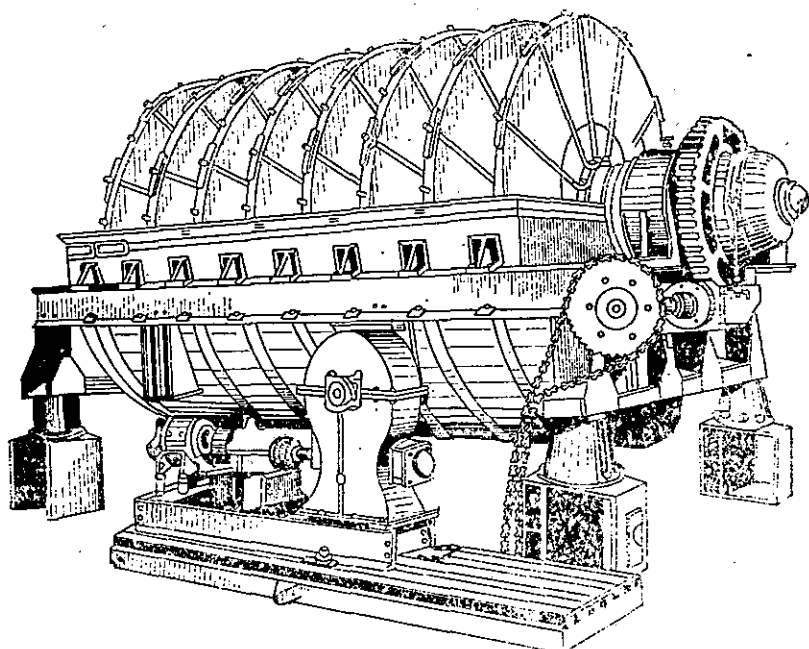
1—кошница за приемане на пулпа; 2—двигателен механизъм с гребла; 3—прелизан улей; 4—сд от стоманобетон



Фиг. 17. Отделна рамка на рамков вакуумфилтър:

1—тръба; 2—коллектор; 3—пълнеж; 4—филтърно платно; 5—гръд

бункер. Изключва се вакуумът и се подава въздух под налягане. Платната се издуват и кекът пада в бункера. Тук той се промива и репулпира със сгъстен въздух до съотношение на твърдата към течната фаза = 0,8—1:1. Репулпираният кек се филтрува пов-



Фиг. 18. Общ вид на дисков вакуумфилтър

торно на дискови вакуумфилтри (фиг. 18). Те работят непрекъснато. Филтруването се извършва с 4—12 диска, всеки от които е съставен от осем-десет секции. Секциите представляват перфорирани метални кутии или са направени от дърво, на които са набраздяват каналчета. Върху всяка секция се поставя филтърно платно. Секциите се свързват посредством щуцер с вала, който е изработен от киселиноустойчив материал. Единият край на вала има разпределителна глава. В неподвижната ѝ част са поставени тръби, свързани с вакуумсистемата. Валът се състои от няколко секции. На всяка от тях има отвори за свързване на секторите. На двата края валът се опира на лагери и се задвижва от електродвигател с червячна предавка. При работа дисковете са потопени в коритото с пулп. По половината от тях поленва кек, който при излизането на диска от коритото се изсушава от преминаващия въздух. Кекът се сменя чрез подаване на сгъстен въздух в една от секциите и попада в бункер, откъдето се изпраща за сушене в сушилен барабан. Разтворът, преминал през филтърното платно, се отвежда във вакуумресивер и се изпраща като оборотен разтвор.

5. ОЧИСТВАНЕ НА РАЗТВОРИТЕ ОТ ПРИМЕСИ

Класификация на методите за очистване на разтворите. На електролиза се подлага неутралният цинков разтвор, в който съдържанието на примеси е следното: 300—1800 mg/l мед; 200—800 mg/l кадмий; 30—40 mg/l желязо; 15—30 mg/l кобалт; 0,1—0 mg/l арсен и антимон. Ако този разтвор се подложи направо на електролиза, полученият цинк няма да има желаната чистота и разходът на електрическа енергия ще бъде много висок. В разтвора, постъпващ за електролиза, допустимото съдържание на примеси е: 0,3 mg/l мед; 4 mg/l кадмий; 4 mg/l кобалт; 30—40 mg/l желязо; 0,1 mg/l антимон; 0,1 mg/l арсен. За да се доведат примесите до това съдържание, разтворът трябва да се подложи на очистване. Методите за очистване се групират в следните групи:

1. Хидролиза, съутаяване, адсорбция—отстраняват се желязото, арсенът, антимонът, медта, индият, галият, германият. Този процес се провежда едновременно с неутралното извличане.

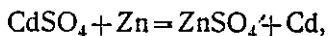
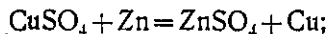
2. Циментация—отстраняват се медта, кадмият, галият.

3. Химическо утаяване—извършва се с добавка на реагенти и се отстраняват кобалтът, хлорът и флуорът.

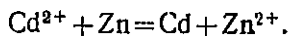
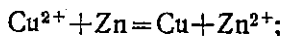
4. Някои примеси—калий, натрий, магнезий, манган, се натрупват в разтвора и се отделят чрез извеждане на част от него от затворения цикъл.

а. Отстраняване на медта и кадмия чрез циментация

Същност на циментацията. Циментацията е процес, при който йоните на по-благородния метал се изместват от разтвора от по-неблагороден метал. По-благородният метал има по-положителен потенциал от неблагородния. По големината на нормалните им електродни потенциали елементите се нареждат в електроафинитетния ред. Интересуващите ни метали—мед, кадмий, цинк, имат следните потенциали: цинк—минус 0,76 V; кадмий—минус 0,401 V и мед—плюс 0,34 V. Най-електроотрицателен от тях е цинкът. Той може да измести медта и кадмия от разтвора:

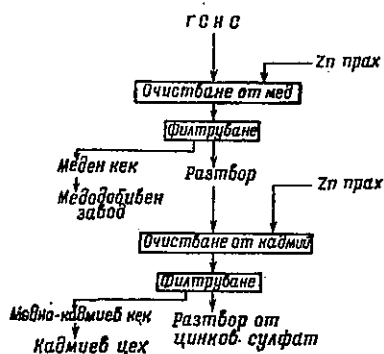


а изразени чрез йоните, реакциите имат вида:



От реакциите се вижда, че колкото по-благороден е металът, толкова стремежът му да задържа електроните си е по-голям, а

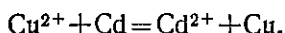
при по-неблагоприятния метал този стремеж е по-малък. В случай цинкът се превръща в анодни участъци, а приемащите електрони по-електроположителни метали в катодни участъци. Ето защо



Фиг. 19. Последователна циментация на мед и кадмий

циментацията се нарича още вътрешна електролиза. Протичането на процеса циментация е толкова по-вероятно, колкото разликата в потенциалите на металите е по-голяма. Това означава, че когато към разтвор, съдържащ двата вида катиони (медни и кадмиеви), се прибави цинк, ще протича най-напред изместване на медта от медния сулфат, а след това изместване на кадмия. Процесът на изместването на медта не може да протече до пълното ѝ отстраняване, защото с намаляване на концентрацията на медни-

те катиони потенциалът се понижава и може да се създадат условия за циментация, преди да се е отделила всичката мед от разтвора. Отделяният се кадмий може да служи като циментатор на медта, като съдържанието ѝ в разтвора е все още високо:

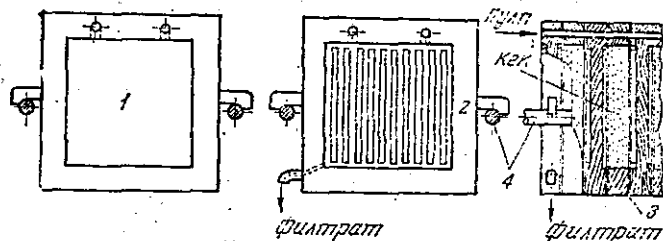


Циментацията протича на границата на разтвора и внесенния цинков прах. Следователно тя е хетерогенен процес. Скоростта ѝ зависи от температурата, разбъркването, количеството на цинковия прах, съдържанието на цинков окис по повърхността на частичките на праха.

Практическо провеждане на циментацията. Практически циментацията се провежда по три начина: съвместно отделяне на медта и кадмия, последователна двустадийна циментация и противотокова циментация. Нови са методите на циментация в кипящ слой или в пулсационна колона, където циментационният процес се ускорява чрез подобряване на контакта между твърдата и течната фаза. Двустадийната циментация се провежда непрекъснато по схемата, показана на фиг. 19. При първия стадий от разтвора се отделя медта, докато съдържанието ѝ в разтвора достигне 150—200 mg/l. Разтворът се филтрува и изпраща за циментиране на кадмия и останалата мед. Циментацията се извършва при излишък от цинков прах. След завършването ѝ разтворът отново се филтрува. След филтруването на разтвора от първия стадий се получава кек със състав: 8—10% мед, 50—60% цинк и по-малко от 1% кадмий. Той се изпраща в медодобивните заводи за извличане на медта от него. Отделяният се при втория

стадий кек съдържа: 4—20% кадмий, 4—12% мед, 35—50% цинк. Този кек се обработва за извличане на кадмия.

Основните предимства на двустадийната схема са: отделянето на по-голямата част от медта в меден кек и възможността за



Фиг. 20. Детайли на филтърпресата
1—рамка; 2—плоча; 3—филтърно платно; 4—опорна греда

получаване на сравнително богат по отношение на кадмий кадмиев кек.

На практика циментацията се провежда в механични агитатори. Те се различават от използваните при извличането по това, че са без дифузор.

Разтворът, който се получава при почистването, съдържа до 15—20 g/l твърди частици. За отделянето им се използва филтърпреса. Тя е периодично действащ апарат. Филтруването се извършва под налягане. Основните конструктивни елементи на филтърпресата са: носеща конструкция, рамки и плочи. Носещата конструкция се състои от една неподвижна и една подвижна плоча, свързани помежду си с две успоредни греди. На гредите се закрепят от 10 до 60 рамки и плочи.

Рамките представляват правоъгълна чугунена или дървена рамка с издатък и отвор, по който се подава разтворът за филтруване. Те ограничават пространството, в което навлиза разтворът и се отделя кекът.

Плочите са също от дърво или чугун. По двете странични повърхности на плочата са набраздени вертикални каналчета. В основата ѝ се намират няколко хоризонтални каналчета, в които се събира бистрият разтвор. Този разтвор изтича през отворче, обединяващо разтворите от хоризонталните каналчета. Върху плочите се надява филтърно платно. Те също имат издатък и отвор. Издатъците на плочите и рамките образуват канал, в който под налягане 2—3 ат постъпва разтворът за филтруване. Детайлите на филтърпресите са показани на фиг. 20.

Периодично пресите се отварят и полепналият кек се сменя с бункера. Те имат ниска производителност. Разходът на ръчен труд при тях е много голям.

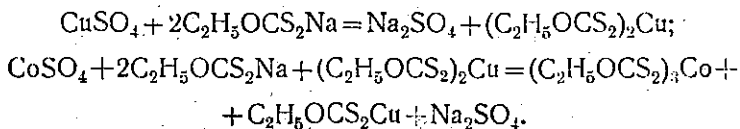
6. Химически методи за почистване на разтворите

Очистване на разтворите от кобалт. Съществува теоретична възможност за почистване на разтворите чрез циментация, тъй като кобалтът има по-положителен потенциал от цинка. При циментацията кобалтът не се утаява заедно с медта и кадмия, тъй като за това са необходими активиращи добавки (арсен, антимон, телур) и температура 85°C . Използването на активаторите е невъзможно поради това, че се отделят отровни газове. Ето защо циментацията на кобалта не се прилага.

Очистването на разтвора от кобалт се извършва, като се създадат условия чрез добавяне на химически реагенти той да се утай като неразтворимо съединение. Най-широко се използват реагентите: α -нитрозо- β -нафтол $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO}(\text{OH})]$ и натриев или калиев етилксантогенат ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2\text{K}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2\text{Na}$).

Очистването с α -нитрозо- β -нафтол се извършва след отстраняване на медта и кадмия. Разтворът се подкиселява със сярна киселина и се прибавя разтвор от β -нафтол, натриева основа и натриев нитрат. След 2—4 часа разтворът се неутрализира до pH 5,4 и се филтрува, за да се отдели полученият кек, в който е преминал кобалтът като неразтворим кобалтов α -нитрозо- β -нафтолат. В разтвора остава излишъкът от реагентите. За да не се влошат условията за електролиза, те трябва да се отделят. Това се извършва чрез пропускане на разтвора през йонообменни смоли или активни въглища. Основното предимство на почистването по този начин е много по-пълното почистване на разтвора от кобалт (1—2 mg/l). Кекът се преработва лесно за извличане на кобалта.

Очистването по ксантогенатния метод се извършва в присъствие на окислител. За целта могат да се използват перманганат, водороден прекис, но най-широко практическо приложение е намерил медният сулфат. Към разтвора се добавя концентриран разтвор на меден сулфат и 10% -ен разтвор на ксантогенат. Химическите взаимодействия са следните:



Практически почистването от кобалт се извършва по два начина: периодично и непрекъснато.

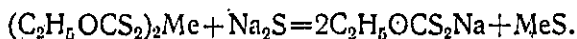
Периодичното изчистване се провежда в механичния агитатор. Към разтвора се добавя меден сулфат, за да се достигне концентрация 20—30 mg/l. След това се прибавя разтворът от ксантогената, чийто количество трябва да е 20—25 пъти повече от стехиометрично необходимото за извличане на медта и

кобалта от разтвора. Процесът се провежда при температура 40—50°С в продължение на 1—2 часа. След това разтворът се филтрува.

Непрекъснатото почистване е възможно поради голямата скорост на химическите взаимодействия. То може да се проведе в механични или пневматични агитатори. Разтворът се филтрува непрекъснато на филтърпреса. Отделеният кек съдържа 20—25% цинк, 3—4% кобалт, 6—8% мед. Разтворът може да се изпрати за електролиза, ако не се налага почистване от хлор. Съдържанието на кобалт в очистения разтвор е 3—4 mg/l. Излишъкът от ксантогенат не влияе върху електролизата.

Кекът може да се подложи на преработка за извличане на кобалта. Съществуват опити за окислително пържене и хидрометалургично извличане на кобалта. Поради това, че при пърженето се отделят отровни вещества, този метод няма практическо приложение.

В ОЦЗ—Кърджали, кекът се обработва с цел да се възстанови ксантогенатът, а кобалтът и другите метали се отделят като нерастворими сулфиди. Регенерирането се извършва, след като промитият и репулпиран кек се обработи с разтвор на натриев сулфид:

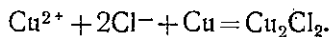


Така се регенерира около 50—60% от скъпия ксантогенат.

Очистване на разтворите от хлор и флуор. Хлорът преминава в разтвора при преработване на продукти, съдържащи хлор (велц- и фюминг-окиси) или при използването на богата на хлорни йони вода. Концентрацията му в разтвора може да достигне 500—800 mg/l. Той предизвиква корозия на анодите и серпентините при електролизата.

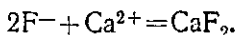
За почистването на разтвора от хлор се прилагат два метода. Хлорът се утаява в слабокисела среда със сребърен сулфат. Съдържанието му в разтвора може да се доведе до 1—2 mg/l. Това дава възможност да се очисти само една част (6—10%) от разтвора и да се смесва с останалия неочистен разтвор.

По-евтин е методът на почистване от хлор чрез добиване на меден кек. Разтворът е също слабо подкиселен и при температура 50—60°С протича взаимодействието



Отделеният меден кек се преработва в медодобивните заводи.

При преработката на велц- и фюминг-окисите в разтворите се съдържа и флуор. Отстраняването му се извършва с варно мляко



Калциевият двухлорид е частично разтворим. Съдържанието на флуор може да достигне 50—100 mg/l.

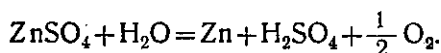
Доста ефикасно е отделянето на флуора и хлора чрез предварително пържене на велц-окисите при температура 650° С. Така може да се отстрани 75% от хлора и флуора. Пържене на велц-окисите се прилага в КЦМ „Д. Благоев“.

Отстраняване на натрупваните се примеси. Калият, натрият, магнезият и манганът се натрупват постепенно в разтвора. Сумарното им съдържание може да достигне 20—30 g/l. Те увеличават относителната плътност на разтвора и понижават коефициента на използване на тока, повишават разхода на електроенергия при електролизата. За отстраняването им най-често се прилага извеждане на част от разтвора и замяната му с чист разтвор на цинков сулфат. Изведеният разтвор се използва за получаване на цинков сулфат или се подлага на електролиза в отделни електролизни вани за пълно отделяне на цинка от него.

VI. ЕЛЕКТРОЛИЗА НА РАЗТВОР ОТ ЦИНКОВ СУЛФАТ

1. ОСНОВНИ КАТОДНИ И АНОДНИ ПРОЦЕСИ

На електролиза се подлага очистеният от примеси неутрален разтвор на цинков сулфат. Тя се провежда в електролизни вани, в които са поставени аноди от олово и катоди от алуминий. На алуминиевия катод се отделя цинк, в разтвора сярна киселина, а на анода — кислород:



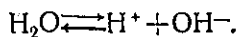
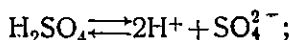
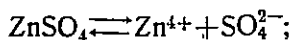
Изтичащият от електролизната вана разтвор се нарича отработен. Съдържанието на цинк в него е 40—60 g/l, а съдържанието на сярна киселина се повишава до 100—160 g/l. Концентрацията на сярна киселина расте по-бързо, отколкото обедняването на разтвора на цинк. На всеки грам катоден цинк се отделя 1,5 грама сярна киселина. Ако се знае съдържанието на цинк в неутралния и отработения електролит, лесно може да се намери какво количество сярна киселина съдържа той.

Например неутралният разтвор съдържа 130 g/l цинк, а отработеният 60 g/l. Съдържанието на сярна киселина ще пресметнем по следния начин:

130—60=70 g цинк на катода от всеки литър разтвор;

70 · 1,5=105 g/l сярна киселина.

В цинковия електролит се съдържат цинков сулфат, сярна киселина и вода, които са дисоциирани на йони:



При пропускане на постоянен ток през разтвора се осъществява насочено движение на катионите и анионите към противоположно натоварения електрод.

На катода е възможно отлагането на:



Ако се изходи от стойността на нормалните електродни потенциали, на катода ще се отделя водород. Практически протича предимно реакция (1). Причина за това е високото свръхнапрежение на водорода (1—1,2V), което придава на водорода по-отрицателен потенциал от този на цинка. Свръхнапрежението представлява разликата между действителния потенциал, необходим за отделяне на водород върху катод от даден метал при определени условия, и нормалния електроден потенциал. Действителният потенциал се определя при реални условия на електролиза, концентрация, по-висока от еднормална, и цинков катод.

Върху свръхнапрежението на водорода влияят голям брой фактори: плътност на тока, температура на електролизата, съдържание на примеси, наличност на повърхностноактивни добавки, състояние на катодната повърхност, вид на катодния метал и др. Връзката между тези фактори се дава с уравнението на Тафел:

$$\eta = a + b \lg d_k,$$

където

a и b са константи; най-вероятните стойности при 20° C са:

$$a = 1,24, \quad b = 0,118;$$

d_k — катодна плътност;

η — свръхнапрежението на водорода.

От формулата се вижда, че свръхнапрежението зависи от катодната плътност, а тя се изменя в зависимост от вида на катодната утайка. Отлагането на едрокристална, грапава и пъпковидна катодна утайка води до нарастване на площта на катода, а следователно до понижаване на плътността, тъй като тя се определя от равенството

$$d_k = \frac{J}{F_k},$$

където

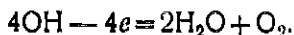
J е токът в електролизната вана, А;

F_k — площта на катода, m^2 .

Благоприятно върху намаляването на катодната площ влияе наличността в разтвора на колоидни добавки (туткал, желатин), които се адсорбират на катода и създават условия за образуване на ситнокристални гладки утайки.

Охлаждането на електролита с цел да се поддържа температура 30—35°С също създава условия за повишаване на свръхнапрежението.

Основният аноден процес е отлагането на хидроксилните аниони на анода:



На анода може да протича и окисление на Mn^{2+} , Fe^{2+} и други йони с променлива валентност, но то има второстепенно значение. Около 93% от количеството на електрическата енергия се изразходва за отделяне на кислород на анода.

Влияние на примесите върху хода на електролизата

Примесите в електролита могат да се разделят на: по-положителни от цинка катиони, по-отрицателни катиони, аниони, органични примеси.

По-положителни са катионите на медта, арсена, антимона, никела, кобалта, германия, селена, телура. Те се отделят на катода преди цинка и онечистват катодния метал. Свръхнапрежението на водорода върху тях е по-ниско и в тези участъци започва отделяне на водород. Освен това отделените примеси образуват в цинка микро-гальванични елементи, в които ролята на анод играе цинкът. Това създава условия за обратно разтваряне на отложените на катода метал.

Медта предизвиква точковидно разтваряне на цинка и понижава рязко коефициента на използването на тока. Аналогично е влиянието на кобалта. Той предизвиква разтваряне на катодния цинк с образуване на характерни конуси, насочени с върха към алуминиевата основа.

Германият и антимонът образуват нетрайни хидриди, които се разлагат и разрохкват катодната утайка. Вредното влияние на тези примеси се засилва, когато те присъствуват едновременно с медта в разтвора.

Някои от електроположителните примеси — кадмий, олово, талий и индий, не влияят върху показателите на електролизата, а само върху чистотата на цинка.

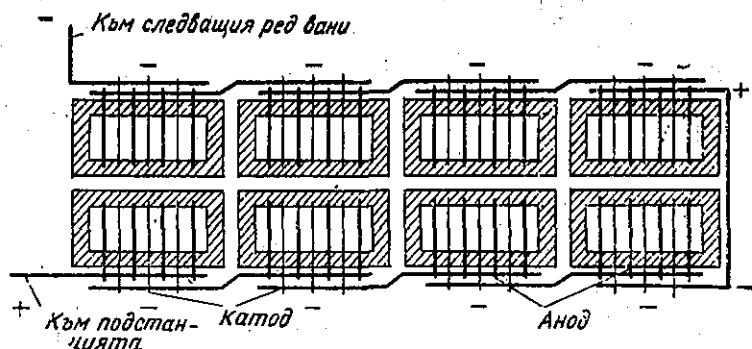
По-отрицателните от цинка катиони — магнезиеви, натриеви, калиеви, манганови, не влияят забележимо. При натрупуването им в по-големи количества се увеличават вискозитетът и съпротивлението на електролита. Това води до повишаване на напрежението на ваните и разхода на електрическа енергия.

Органичните примеси в разтвора се внасят от въз. Това са най-често туктал или желатин. Те се абсорбират на катодната утайка и влияят върху образуването на ситнокристални утайки.

От присъстващите аниони в разтвора най-вредно влияние оказват хлорните и флуорните, които кородират апаратурата. Присъствието на флуорни йони води до плътно прилепване на цинка към алуминиевата основа и влошава снемането му от катода.

2. ПРАКТИЧЕСКО ПРЕВЕЖДАНЕ НА ЕЛЕКТРОЛИЗАТА

Електролизни вани. Те са основното съоръжение в електролизния цех. Ваните имат правоъгълна форма с размери: широчина 0,8—1,1 м, дълбочина 1—1,4 м, дължина 2—3,5 м. Изработват се от дърво или стоманобетон. Вътрешната повърхност на



Фиг. 21. Захранване на ваните с ток

ваната се облицова с винипласт, оловни листове и други киселиноустойчиви материали. Ваните се поставят върху стоманобетонни колонии и се изолират със стъклени или порцеланови изолатори.

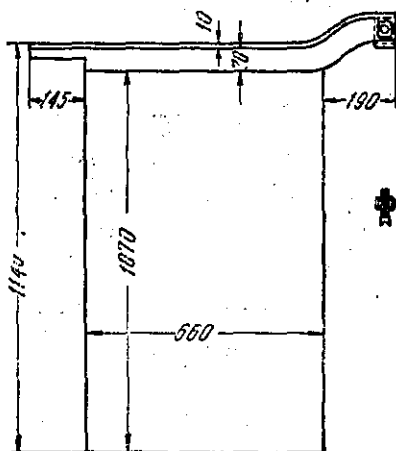
В електролизните цехове броят на ваните е голям—200—300. Те се нареждат на групи в два реда. Това разположение се прави за удобство при обслужването. Между редовете се намира улей, от който посредством гумени или пластмасови тръбички се подава неутралният разтвор. Отработеният електролит изтича през преливния улей и се събира в общ за двата реда улей за отработен електролит.

В електрическата схема електролизните вани се свързват последователно, а катодите и анодите паралелно. Токопосвеждането се осъществява посредством медни шини, върху които контактират катодите и анодите. Свързването на ваните, катодите и анодите е показано на фиг. 21.

Катодите (фиг. 22) са направени от валцовани алуминиеви листове с дебелина 4—5 mm. Алуминият се избира като материал за направа на катодите поради това, че отлепването на цинка от него е лесно. Катодите са с 20—40 mm по-широки и по-дълги от анодите. Това се прави с цел да се получи гладка утайка и в краищата им. За да се улесни отлепването на цинка, от двете страни се поставят гумени ограничители. Катодните листове се заваряват за алуминиевата шанга. За да се подобри контактът с медната шина, върху шангата се заварява медна пластинка. На всеки 15—20 дни катодите се почистват, изправят и шлифват, тъй ка-

то от повърхността им зависи разходът на ток и отлепването.

Анодите (фиг. 23) са направени от сплав на 99% олово и 1% сребро. Този материал осигурява продължителна работа на анода (2—2,5 години) и максимална електропроводимост. Анодите



Фиг. 22. Катод

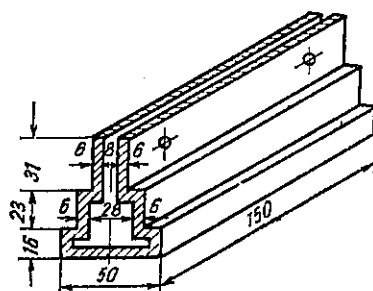
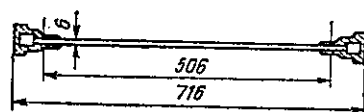
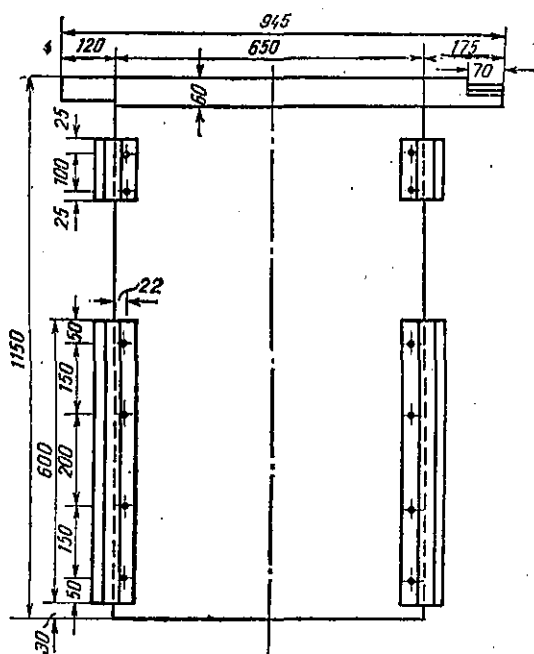
се отливат на плочи с дебелина 6—8 мм. В горната им част се залива шината, която най-често е медна. Повърхността им може да бъде гладка или нагъната. Някои заводи използват перфорирани аноди, за да се подобри циркулацията на електролита, но от тях по-трудно се сменя шлемът. За да се поддържа постоянно разстояние между анодите и катодите и да се определя мястото на катодите, от двете страни на анода се занитват винипластови ограничители. Върху анодите се отделя голямо количество шлам. Това налага всеки 20—30 дена да

се изваждат анодите и да се почистват. Същевременно се изправят изкривените аноди, а някои се бракуват и заменят с нови.

В електролизните вани се поставят 20—30 анода. Катодите са с един по-малко. Освен грижите за катодите и анодите обслужването на ваните изисква да се контролират температурата, киселинността, периодично да се отлепва цинкът, да се регулира напрежението, да се осъществява циркулацията на електролита и да се следи за постоянния му състав.

Температурата трябва да се поддържа в интервал 30—37° С. За целта електролитът се охлажда. В нашите заводи се използва охлаждане на електролита във всяка вапа посредством вода, която се подава в оловни серпентини. Серпентините се поставят в единия край на ваните. Количеството на охлаждащата вода може да се регулира. Освен индивидуално може да се извършва и централизирано охлаждане на електролита.

Отлепването (сдирката) на цинка се извършва ръчно всеки 24 часа. Изваждат се една част от катодите и се пренасят посредством телфер на станок. Отлепването на листовите отложен цинк се извършва, като се снемат гумевите ограничители и листът се откърти с длето. За подобряване на отлепването към електролита се добавят антимои и колоидни добавки. Катодните листове се складираат и изпращат за претопяване.



Фиг. 23. Анод

Киселинността се контролира, като се измерва относителната плътност на разтвора с ареометър или като се титрува проба от разтвора с разтвор на натриев карбонат. Поддържането ѝ в определени граници се извършва чрез регулиране на количеството на неутралния разтвор. Много рязкото намаляване на относителната плътност е показател за спукана серпентина.

Отделяният се на анода кислород напуска електролита като газови мехурчета, които увличат и капчици електролит. Това е причината за образуването на сяроокисела мъгла в цеха. Задържането на мъглата се извършва, като се поставят пянообразуващи вещества. Най-често за тази цел се използва чувен.

Технологични показатели. Стойността на тока в електролитните вани е постоянна величина. Поради това, че ваните са свързани последователно, токът е 10—12 000 А.

Напрежението на електролитните вани е сума от разложителното напрежение на цинковия сулфат и напрежението, необходимо за преодоляване на съпротивлението на електролита и външната електрическа верига. Най-често то е 3,2—4 V. Съпротивлението на електролита до голяма степен зависи от разстоянието между катодите и анодите. Това разстояние се определя в зависимост от останалите технологични показатели и най-често е 10—70 mm.

Разходът на електрическа енергия зависи от свръхнапрежението на водорода, наличността на примеси в електролита, циркулацията, температурата, съпротивлението на контактите и др. Теоретичният разход за добиване на един тон цинк е 2000 kWh, а на практика се изразходва 3000—3400 kWh.

Коефициентът на използване на тока е 90—94%.

3. ПРЕТОПЯВАНЕ НА КАТОДНИЯ ЦИНК

Катодните листове, получени през електролизата, задоволяват напълно изискванията на стандарта за чистотата на метала, но са крехки и неудобни за транспортиране. Освен това поради силно развитата им повърхност цинкът е окислен. Затова е необходимо цинкът да се претопи и разлее на блокове с определена форма и маса.

Течният цинк има по-голяма склонност към окисление. Това води до образуване на дроси при топенето. В дросите преминават цинков окис и цинкови капчици, които са също повърхностно окислени. Освен това при изваждане на дросите с тях се увлича голямо количество цинк. За намаляване на количеството им и окислението на цинка претопяването се извършва с добавки от амониев хлорид. Разходът му е 0,5—0,6% от количеството на цинка. Амониевият хлорид се изпарява и дисоциира на амониак и хлороводород. Хлороводородът спомага за разкъсване на окисната коруца по границата на зърната и за по-лесното отделяне на кап-

ките цинк в металната вана, а цинковият окис изплува и преминава в дросите. Количеството им зависи от качеството на претопяваните катодни листове. При по-силнокристална структура на катодния цинк дросите са по-малко, а от по-тънките и пъпковидни листове се получават повече дроси.

За претопяване на катодния цинк се използват два вида пещи: отражателни и индукционни.

Отражателните пещи днес са почти изоставени, тъй като движещите се в пещта горещи газове, които осигуряват необходимата топлина за топенето, съдържат голямо количество кислород и въглероден двуокис, които окисляват цинка. Степента на извличането му в блоков метал е до 94—96%.

Използуваните днес индукционни електропещи имат редица преимущества. Условиата за работа при тях са по-добри. Нагриването на метала се извършва в целия обем. Отсъствието на движещи се газове намалява значително окислението на цинка и отнасянето на цинков окис с газовия поток. Степента на извличане на цинка в блоков метал при тези пещи е 97—98%.

Индукционните пещи имат вместимост 20 t. Денонощната им производителност е 100—120 t.

Пещите имат правоъгълна форма. Корпусът им се състои от заварени стоманени листове, укрепени с ребра. Вътрешността на кожуха е облицована с топлоизолационни листове, шамотни тухли и набивка от огнеупорна маса. Вътрешната повърхност на пещта се отделя посредством вертикална преграда, която не стига до пода, на две отделения: топило и разливочно. Това се прави с цел да не преминават дроси в метала, който се разлива.

Топенето на цинка се извършва от 6 еднофазни трансформатора, поставени от трите страни на пещта по два. За първична намотка на трансформаторите служи бобина с голям брой навивки, а за вторична намотка — пръстен от цинк, оформен като улей при изграждането на пещта. Индуцираният ток прегрява цинка в пръстена, а това е достатъчно условие за възникване на конвективни потоци и топлообмен с металната вана.

Катодните листове се зареждат на пачки в течка, разположена над ваната. Тук те се доизсушават и един по един попадат в пещта. Дросите се изваждат ръчно през работен процес, разположен в надлъжната страна на пещта. Те се преработват, тъй като съдържанието на цинк в тях е 85%. В ОЦЗ — Кърджали, дросите се смилат и смесват с цинковите концентрати.

Разходът на електрическа енергия е 110 kWh/t цинк. Течният цинк се разлива на блокчета. Разливането му се извършва ръчно или на праволинейни разливочни машини, а по-рядко на кръгли машини.

Съставът на цинка съгласно изискванията на стандарта е даден в табл. 4.

Таблица 4

Марка цинк	Цинк, % не по-малко от	Примеси не повече от, %				
		олово	желязо	кадмий	мед	всичко
Zn 99,995	99,995	0,003	0,002	0,002	0,001	0,005
Zn 99,99	99,99	0,005	0,003	0,002	0,001	0,010
Zn 99,975	99,975	0,015	0,007	0,005	0,001	0,025
Zn 99,95	99,95	0,02	0,015	0,014	0,002	0,150
Zn 98,7	98,7	1,2	0,05	0,20	0,005	1,3
Zn 98,5	98,5	1,4	0,05	0,20	0,002	1,5
Zn 97,5	97,5	2,3	0,10	0,20	0,05	2,5

VII. МЕТАЛУРГИЯ НА КАДМИЯ

1. СВОЙСТВА И УПОТРЕБА НА КАДМИЯ

Свойства и разпространение. Кадмият е открит много късно През 1817 г. немският химик Щромайер, изследвайки цинкови руди, установява, че смитсонитът има вместо бяло жълто оцветяване. Той предположил, че това се дължи на присъствието на страничен елемент. След продължителни изследвания бил открит новият елемент и започнали изследователски работи за откриването на находища. Такива не били намерени, тъй като кадмият принадлежи към разсеяните елементи. Съдържанието му в земната кора е $1,1 \cdot 10^{-5} \%$.

До откриването на хидрометалургичния метод кадмият се е добивал чрез преработка на пусиерата, получена при пирометалургичното извличане на цинка. Първи сведения за промишлено получаване на кадмий има от 1829 г. Той се е получавал чрез многократна фракционна дестилация на пусиерата. До 1870 г. производството на кадмия не превишавало 125 t годишно.

Внедряването на хидрометалургичния метод е дало силен тласък в развитието на кадмиевата металургия. Към цинковите или оловно-цинковите заводи се строят цехове за добиване на кадмий.

У нас кадмият се добива от медно-кадмиеви кекове в ОЦЗ — Кърджали, и КЦМ „Д. Благоев“ — Пловдив.

Кадмият е елемент от втора група на периодичната система с пореден номер 48 и атомна маса 112,41.

Металът има сребристобял цвят с метален блясък и синкав оттенък. Плътността на твърдия кадмий е $8830\text{—}8690 \text{ kg/m}^3$. Той се топи при $320,9^\circ \text{C}$, а кипи при 767°C .

При обикновена температура за разлика от цинка кадмият е пластичен и може да се валцова и изтегля. При 80°C губи пластичните си свойства.

В съединенията си кадмият е от втора валентност. Нормалният му електронен потенциал е $-0,401$ V.

На сух въздух металът не се окислява. На влажен въздух се покрива с окисна корица, която го предпазва от окисление. При нагряване окислението му протича по-интензивно.

Във вода не се разтваря. Слабо разтворим е и в содна и сярна киселина. Азотната киселина го разтваря добре. По-голямо значение имат следните кадмиеви съединения.

Кадмиев сулфид (CdS). Среща се като минерал, съпътстващ цинкови, оловни и медни сулфиди. Носи наименованието гринокит. Той може да бъде получен и по изкуствен път. При нагряване се окислява лесно до кадмиев окис или кадмиев сулфат. Той е летливо съединение. В разредени киселини не се разтваря.

Кадмиевият сулфат (CdSO_4) е бял прах. Много лесно се разтваря във вода. На това свойство на сулфата се основава хидрометалургичното извличане на кадмия от някои полупродукти.

Кадмиевият окис (CdO) може да се получи при окисление на метален кадмий или кадмиев окис, а също и при разлагане на някои кадмиеви соли (сулфат, карбонат, хидроокис). В разредени сяроокисели разтвори се разтваря добре. Той е леснолетливо съединение. Има малка стабилност и лесно се редуцира от въглерод и водород. В присъствие на Fe_2O_3 и SiO_2 образува силикати и ферити.

Кадмиевият карбонат (CdCO_3) е бяло неразтворимо във вода вещество. При нагряване лесно десицира.

Употреба на кадмия. Много голяма част от кадмия се използва за кадмиране. Изделията, покрити с кадмий, могат да се обработват механически и да се заваряват. При повреда на покритието в някой участък то не се лющи. Кадмирани изделия се използват при работа във влажни помещения, при контакт с морска вода, за защита на електрически контакти, неносещи високи натоварвания.

Кадмият участва в състава на голям брой сплави. Добавен към лагерните сплави до 18%, той повишава износоустойчивостта им и понижава значително коефициента на триене. Кадмият се използва като съставна част на кадмиево-никелови, кадмиево-сребърни сплави, употребявани като лагери в авиационната техника.

Много разпространени са сплавите на кадмия с оловото, калая, бисмута. Те се топят при температури, по-ниски от 100°C . Сплавите на кадмиевия окис със среброто се използват в електротехниката като контактни материали.

Добавки от около 1% кадмий към медни проводници повишават износоустойчивостта и твърдостта им, без да променят забележимо електропроводимостта. Те се използват в електроtransporta като трамвайни и тролейбусни проводници.

Метален кадмий се използва при изработването на акумулатори. Кадмиевите акумулатори не губят работните си свойства при разтоварване. Той се използва широко и в ядрената техника като поглъщател на неутрони. Кадмий с висока чистота се използва в радиотехниката и електрониката. С арсена, антимона и телура кадмий образува съединения, които имат полупроводникови свойства.

Като съединения кадмий намира приложение в бояджийството, при производството на кадмопон и в медицината като антисептично средство.

2. СУРОВИНИ ЗА ДОБИВАНЕ НА КАДМИЯ

Самороден кадмий в природата не се среща. Кадмиевият сулфид (гриноцит) се среща като изоморфен примес към цинкови руди. Среща се и в окислени руди, на които придава жълт цвят. В най-голямо количество се съдържа в цинковите руди. Поради това, че цинкът образува полиметални руди, при обогатяването им една част от кадмий преминава в оловния или медния концентрат. Така например при обогатяването на оловно-цинкова руда 40—85% от кадмий преминава в цинковия концентрат, а само 2—12% в оловния концентрат. Съдържанието на кадмий в концентратите е най-често под 1%. В цинковия концентрат той е 0,2—0,4%.

При преработка на концентратите кадмий преминава в някои от полупродуктите на пиromеталургичната или хидрометалургичната обработка. Когато се проследява разпределението на кадмий, трябва да се има пред вид отнасянето на кадмиевите съединения при тази обработка.

При пиromеталургията на цинка кадмий преминава в праховете от агломерирането, в металния цинк, получен при дестилацията, и при рафинирането чрез ректификация в остатъка от кадмиевата колона.

При металургията на оловото кадмий се съдържа в праховете от агломерирането или тези, уловени след редуционното топене в шахтовите пещи.

Практически интерес за нас представляват полупродуктите от хидрометалургията. При пърженето на цинковия концентрат $\frac{1}{2}$ от кадмий преминава в праховете. В тях той е като кадмиев окис или кадмиев сулфид, ферит, силикат и сулфат. Най-често праховете от пържилните пещи се преработват заедно с угарката. При хидрометалургичните разтваряния в разтвора преминават кадмиевият окис, кадмиевият сулфат, кадмиевият силикат. Кадмиевият сулфид, който в праховете е в най-голямо количество, понижава степента на извличане на кадмий в разтвора. Около 70% от кадмий от угарката и праха се разтваря.

При очистването на разтворите от кадмий чрез циментация той се отделя в медно-кадмиевия кек. Съдържанието на кадмий в него е 4—20%. То зависи от начина, по който е проведена циментацията. При последователно очистване на разтворите от мед и кадмий се получава по-богат кек, а при съвместна циментация на медта и кадмия кекът съдържа по-малко от 5% кадмий. Той се преработва за извличането му.

При велц-процеса около 90—95% от кадмия излита с велц-окисите, а при извличането им преминава в разтворите.

3. ТЕХНОЛОГИЧНИ СХЕМИ НА ПЕРАБОТВАНЕ НА МЕДНО-КАДМИЕВИЯ КЕК

Медно-кадмиевият кек е суровина със сложен състав: 4—20% кадмий; 4—10% мед; 40—50% цинк; 0,03—1,3% желязо; 0,3% олово; 0,06% никел; 0,2% силициев двуокис; 0,1% арсен; 0,2—5% сяра. Кадмият и медта в кека са в елементарно състояние поради протеклите реакции на циментация. Цинкът също е в елементарно състояние поради преминалия в излишък цинков прах.

Основен метод за преработка на кековете е хидрометалургията. Целта на преработката е да се създадат условия чрез последователно провеждани технологични операции, да се отдели кадмият най-напред от медта и другите примеси, а след това и от цинка, за да се получи богат на кадмий разтвор, от който лесно чрез електролиза или циментация се отделя кадмий.

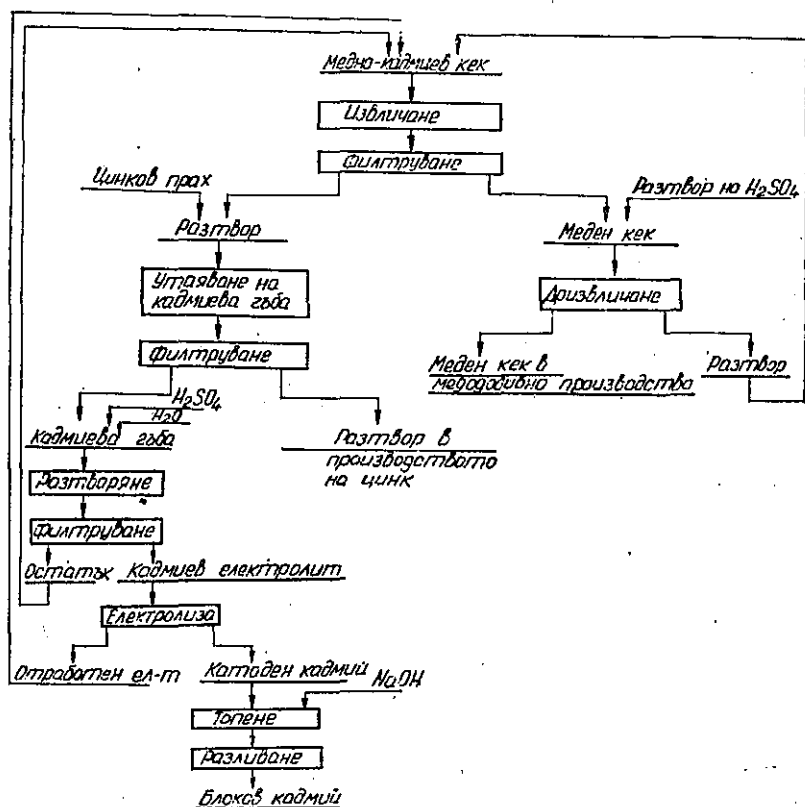
Схемите за извличане се разделят на две групи: с утаяване на една кадмиева гъба или с утаяване на две кадмиеви гъби. Първата схема се прилага при преработване на богати кадмиеви кекове. Схемата е дадена на фиг. 24. Операциите при нея са следните: разтваряне на кека; утаяване на кадмиева гъба; разтваряне на гъбата; очистване на разтвора и електролиза или циментация. В нашите заводи е възприета тази схема, тъй като кековете се получават след последователна циментация.

По втората схема се преработват бедни кекове. Операциите при нея са повече, защото се провежда втора пречистваща операция с цел утаяване на още една гъба. Освен това при тази схема се получават повече междинни продукти, ангажира се повече апаратура и работна ръка.

Теоретична и практическа същност на разтварянето на медно-кадмиевите кекове. Основна цел на извличането е да се приведе в разтвор колкото е възможно повече кадмий и по-малко други примеси. Като разтворител се използва подкиселен отработен цинков електролит.

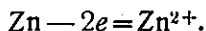
Медта, кадмият, цинкът и другите елементи са в елементарно състояние, а една малка част е свързана като окиси. Способ-

носта на металите да се разтварят в киселини зависи от положението им в електроафинитетния ред, т. е. от способността им да задържат своите електрони. Най-малка задържаща способност към електроните има най-електроотрицателният от трите метала

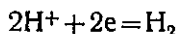


Фиг. 24. Типова технологична схема за извличане на кадмий от медно-кадмиеви кекове с утаяване на една кадмиева гъба

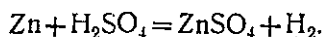
цинк. Преминавайки в разтвора, цинкът отдава електрони и служи като анодни участъци в затварящите се микрогальванични вериги:



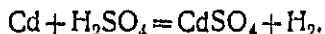
В тях ролята на катодни участъци се изпълнява от най-електроположителния метал мед. Върху нея се отлага водород:



или сумарно



Металният кадмий е с по-положителен електроден потенциал от цинка. Неговият нормален електроден потенциал е $-0,401 \text{ V}$. Ето защо той се разтваря значително по-трудно. Разтварянето му може да се изрази със следната реакция:



То започва едва след разтваряне на по-голямата част от цинка. Медта като най-електроположителна от трите метала се разтваря последна. Появата на мед в разтвора е доказателство за това, че кадмийт се е разтворил и извличането трябва да се прекрати, за да не се онечишти с мед.

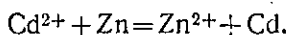
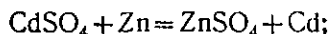
Някои от примесите с междинни потенциали се разтварят неизбежно и онечистват кадмиевия разтвор.

Скоростта на разтварянето може да се повиши значително в присъствие на окислители (кислород от въздуха или манганов двуокис). В някои заводи кековите се оставят да престоят на открито с цел да се окисли кадмийт. Отлежаването им е свързано с удряване, а това налага предварително мокро смилане. Повишаването на температурата също влияе благоприятно върху скоростта на разтваряне.

На практика извличането се извършва в пневматични агитатори. Подгряването до температура $60-70^\circ \text{C}$ се извършва с директна пара. Разтворът се приготвя от подкиселен отработен електролит с начална киселинност $150-200 \text{ g/l}$ сярна киселина. Към него се прибавя пулп от медно-кадмиев кек със съотношение течна : твърда фаза $= 4 : 1$. При неутрализирането на киселинността до $2-10 \text{ g/l}$ в разтвора е преминала $2-3 \text{ g/l}$ мед. За да се отдели медта и създадат условия за хидролиза на желязото, извършва се неутрализиране до $\text{pH } 4,8-5,2$ с прясно утаен кадмиев кек. Пулпът се филтрува на филтърпреса. При по-голямо количество твърда фаза в него той може да се подложи и на утаяване в съгъстители. Твърдият остатък се подлага на допълнителна обработка за извличане на останалото количество кадмий. При него се получава твърд остатък, който се преработва в медодобивните заводи, и оборотен разтвор.

Кадмиевият разтвор, получен при филтруването, съдържа: $3-40 \text{ g/l}$ кадмий, $100-120 \text{ g/l}$ цинк, $0,03-1,0 \text{ g/l}$ мед, до 1 g/l желязо. Той се подлага на обработка за циментация на кадмиева гъба.

Циментация на кадмиевата гъба. Циментацията има за цел да се отдели кадмийт от цинка. Тя се извършва с цинков прах. При добавяне на праха той измества по-благородните метали от съединенията им в разтвора. Редът на изместването зависи от големината на нормалните електродни потенциали. Най-напред от разтвора се утаяват медта и арсенът, а след това започва интензивно изместване на кадмийа.



При циментацията едновременно се отделя и водород.

Скоростта на циментацията зависи от голям брой фактори: едрината на цинковия прах, началната концентрация на кадмия, температурата, интензивността на разбъркването, концентрацията на цинка в разтвора, присъствието на по-положителни от кадмия примеси и др. Циментацията протича по-бързо при използване на ситен прах, подгряване на разтвора, по-ниска концентрация на цинка в него, по-ниско съдържание на никел и кобалт.

На практика кадмиевата гъба се утаява в механични агитатори. Количеството на получената гъба зависи от съдържанието на кадмий в разтвора. Когато разтворът е богат, за да се предотврати натрупването на голямо количество гъба, провежда се междинно филтруване, а след това отново се добавя цинков прах. Циментацията се провежда при температура 40—50° С при малък излишък на цинков прах (10—30%) спрямо теоретичното количество. Остатъчното съдържание на кадмий в разтвора е 30—60 mg/l. Полученият пулп се филтрува на фитърпреса. Разтворът съдържа 100—120 g/l цинк и се изпраща като оборотен в производството на цинк.

Съставът на кадмиевата гъба зависи от състава на кека. При първа група схеми тя съдържа 60—80% кадмий, 8—10% цинк и 0,5—2% мед.

Разтваряне на кадмиевата гъба. Разтварянето на кадмиевата гъба по химизъм не се различава съществено от разтварянето на медно-кадмиевия кек. Наличността на по-големи количества от по-трудноразтворим кадмий изисква началната киселинност на разтвора да бъде по-висока — 300—400 g/l сярна киселина. Използват се също както при разтварянето на кека подкиселени оборотни разтвори. Температурата на разтвора е 60—80° С. Подгрява се с непряка пара. Разтварянето се извършва в механични агитатори. За ускоряването му се извършва разбъркване със състен въздух. В някои металургични заводи се практикува предварително окисление на гъбата чрез отлежаване или чрез окисление в тръбна въртяща се пещ.

Когато при разтварянето се постигне киселинност 30—50 g/l, добавя се манганов двуокис или смляна манганова руда за окисление на желязото и подобряване на разтворимостта на кадмия. Разтварянето продължава и при достигане на киселинност 5—8 g/l се прекратява добавянето на гъба. Появата на мед до 50 mg/l е доказателство, че разтварянето на кадмий е завършено напълно. Разтварянето завършва при доненуализиране до pH 4,8—5,2 с прясно утаена гъба. С това се създават условия и за хидролиза на желязото. Разтварянето продължава 48—72 часа. Полученият пулп се изпраща за филтруване. Отделеният твърд

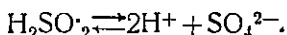
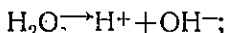
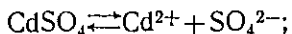
остатък съдържа 10—12% кадмий и се добавя при разтварянето на медно-кадмиевия кек.

Разтворът при разтваряне на богата кадмиева гъба съдържа 100—250 g/l кадмий, 40—50 g/l цинк, 50—57 mg/l кобалт, 2—3 g/l манган, по-малко от 0,3 g/l желязо. В този разтвор преминават и една част от редките елементи — индий, германий, талий.

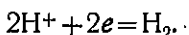
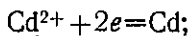
Този разтвор се обработва за отделяне на кадмия чрез циментация или електролиза. В нашите металургични заводи се прилага електролизно утаяване на кадмия.

При наличност на голямо количество талий разтворът се очиства чрез неутрализиране с натриева основа и окисление с калиев перманганат, за да се утай талият като тривалентен талиев хидроокис.

Получаване на кадмий чрез електролиза. На електролиза се подлага очистен от примеси неутрален разтвор на кадмиев сулфат. В разтвора се съдържат следните йони:

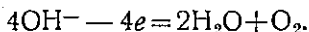


Когато през него се пропусне постоянен ток, на катода могат да се отложат кадмиеви и водородни катиони, които приемат електрони:

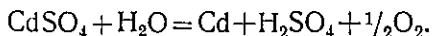


При еднакви концентрации на кадмиевите и водородните катиони в разтвора потенциалът на водорода е по-положителен и ако процесите на електролизата протичат при обратими условия, на катода трябва да се отделя само водород. И тук, както при електроекстракцията на цинка, съществува високо свръхнапрежение на водорода, което му придава по-отрицателен потенциал от този на кадмия. Поради това основният катоден процес е отлагането на кадмия на катода.

Основният аноден процес е отлагането на хидроксилните аниони:



В електролита расте концентрацията на сярната киселина. От сумарното уравнение на електролизното утаяване лесно може да се пресметне, че при отлагане на един килограм кадмий на катода в разтвора се отделя 0,873 kg сярна киселина:



Кадмият е склонен към образуване на грапави (дендритни) катодни утайки. Грапавата дендритна утайка е с по-голяма по-

върхност от гладката, а това води до понижаване на плътността на тока и до понижаване на свръхнапрежението на водорода. С това се създават условия за отделяне на водород на катода и понижаване на коефициента на използване на тока. Нараства също и възможността за обратно разтваряне в електролита на вече отложения кадмий. За да се намали дендритообразуването, електролизата на кадмия се провежда при ниска плътност на тока — до 60 A/m².

Внасят се колоидни добавки и се разбърква електролитът.

На практика електроекстракцията на кадмия се провежда в облицовани с киселиноустойчив материал електролизни вани. Анодите се правят от сплав на олово с един процент сребро, а катодите — от алуминий. Ваните се свързват последователно, а катодите и анодите — паралелно.

Електролизата се извършва в три варианта: електролиза с изтощаване на електролита, непрекъсната електролиза и електролиза с въртящи се катоди.

При електролизата с изтощаване на електролита концентрацията на кадмия се променя от 80—170 g/l до 10—70 g/l, а концентрацията на сяната киселина нараства от 10—80 g/l до 150—250 g/l. Температурата е 25—30° C. Напрежението на ваната е 2,25 до 2,50 V, а плътността от 35 до 60 A/m². Отложеният катоден кадмий се сменя всеки 24 часа. Той се навива на рула и се пази под вода, за да не се окисли.

За да се създадат условия за отлагане на по-ситнозърнести катодни утайки при по-висока плътност на тока (100—120 A/m²), използват се електролизни вани с въртящи се катоди. Анодите са също от олово с 1% сребро и имат форма на полудиск. Между всеки два анода се намира по един катод от алуминиев диск. Катодите работят с половината от повърхността си, която е потопена в електролита. Непрекъснатото им движение намалява нарастването на дендритите. Снемането на кадмий се извършва на 96 часа. Такива електролизни вани се използват в завода „Ридсон“ — Австралия.

Може да се проведе и електролиза при непрекъсната циркулация без изтощаване на електролита, както при металургията на цинка.

От кадмиевия разтвор отделянето на кадмия може да се извърши и чрез циментация. За целта се използват цинкови листове или блокчета, закачени на щанги в агитатора. За да не се онечиști кадмиевата гъба, цинкът трябва да бъде чист (марка Zn_{99,99}), а разтворът слабо подкиселен, за да не хидролизират някои примеси.

Гъбата се отделя на дъното, откъдето се изгребва, промива и брикетира. Брикетите се претопяват, както катодният кадмий.

Претопяване на катодния кадмий. Претопяването има за цел да приведе кадмия в годен за употреба вид и да създаде условия за отстраняване на преминалите в него примеси.

За претопяване се използват тиглови електросъпротивителни пещи с вместимост 0,5—2,5 t кадмий. Температурата се поддържа в границите 350—400° C. За защита на кадмия от окисление и отстраняване на съдържащия се цинк като флюс се използва натриева основа. Тя свързва цинка като натриев цинкат. Той изплува в дросите. При претопяване под слой от сода се отделя и съдържащият се в кадмия арсен. Дросите се изваждат ръчно с перфорирани лъжици. Кадмият се разлива на блокчета. За неутрализиране на блокчетата от основата и за разтваряне на окиса от повърхността им те се потапят в разтвор на сярна киселина.

В някои случаи при топенето на брикети е необходимо от кадмия да се отстранят съдържащите се примеси — талий, никел и др. Талият се отстранява чрез внасяне на амониев хлорид, образувайки хлоридна стопилка, а никелът с добавка на метален алуминий, с който образува неразтворими интерметални съединения. След това се провежда допълнително качествено рафиниране под слой от сода за отстраняване на алуминия и допълнително внесените примеси.

Освен медно-кадмиев кек като суровина за добиване на кадмий може да служат и прахове, получени в производството на олово. Тези продукти имат по-сложен състав и за преработката им се прилага комбинираният метод. Той включва следните технологични операции:

1. Подготовка на праховете. Най-често тя е окислително или сулфатизиращо пържене с цел всички кадмиеви съединения от праха да преминат като лесно разтворими сулфати или окиси.

2. Извличането се провежда с разреден серноокисел разтвор.

3. Получените разтвори се обработват, за да се очистят от примеси. Използва се хидролизата за отделяне на арсена, антима и желязото и циментацията за отделяне на медта.

4. Утаяването на кадмиевата гъба се извършва по описаните вече условия.

5. Кадмиевата гъба се брикетира и подлага на дестилация.

VIII. ПРОИЗВОДСТВО НА СЯРНА КИСЕЛИНА

1. СВОЙСТВА И УПОТРЕБА НА СЯРНАТА КИСЕЛИНА.

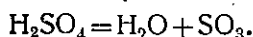
СУРОВИНИ И ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА МЕТОДИТЕ ЗА ПОЛУЧАВАНЕТО ѝ

Свойства на сярната киселина. Сярната киселина е съединение на серния триоксид с водата и има формула $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или H_2SO_4 . Молекулната ѝ маса е 98,08. Практически всякакви смеси на серния триоксид с водата се наричат сярна киселина. Ако в смесите моларното съотношение на SO_3 към H_2O е по-малко от

единица, тези смеси са водни разтвори на сярна киселина. Ако това отношение е по-голямо от единица, тогава смесите са разтвори на серния триоксид в сялната киселина. Такива разтвори се наричат димяща сярна киселина или олеум.

Безводната сярна киселина представлява течност с плътност $1830,5 \text{ kg/m}^3$ (при 20°C), която кристализира при $10,45^\circ \text{C}$ и кипи при $296,2^\circ \text{C}$.

Сялната киселина е устойчива до около 200°C , а при по-високи температури се разлага забележимо по реакцията



Разтварянето на сялната киселина във вода е съпроводено с отделяне на значително количество топлина.

Плътността на водните разтвори на сялната киселина се увеличава равномерно с повишаване на концентрацията ѝ, което дава възможност за определяне на съдържанието на H_2SO_4 в разтвора чрез измерване на плътността му с помощта на ареометър.

Плътността на олеума също се повишава с увеличаване на съдържанието на разтворения SO_3 в киселината.

Температурата на кипене на водните разтвори на сярна киселина се повишава с увеличаване на концентрацията ѝ. Характерна особеност на водните разтвори на H_2SO_4 е много ниският ѝ парен натиск над разтвора. Може да се смята, че над такива разтвори се намират само водни пари. Ето защо сялната киселина при обикновени температури се отнася към нелетливите киселини.

Температурата на кипене на разтворите от серен триоксид в сярна киселина се понижава с увеличаване на съдържанието на SO_3 в тях. Над разтворите на олеума парите практически съдържат само SO_3 и незначителни количества H_2SO_4 .

Употреба на сялната киселина. Сялната киселина е един от най-важните продукти, който намира широко приложение в почти всички отрасли на съвременната промишленост.

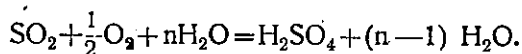
Широката употреба на сярна киселина се определя от нейните разнообразни физико-химични свойства и сравнително ниската ѝ стойност. Тя е силна киселина и това ѝ свойство се използва за получаване на други киселини чрез разлагане на техните соли. Сялната киселина разтваря редица природни вещества и поради това се употребява в хидрометалургията и в производството на минерални торове. Нейната хигроскопичност се използва за сушене на газове, а способността ѝ да взаимодействува с някои органични съединения определя нейното приложение в органичния синтез, нефтохимията и др.

Най-големи количества сярна киселина (50—60% от производството ѝ) се използва за производство на минерални торове.

Друга голяма област, в която се употребява сярна киселина, е пречиштането на нефтепродуктите. Значителни количества се

малка степен се замърсява околната среда, тъй като се намалява количеството на изпусканияте в атмосферата сярсъдържащи газове.

Методи за производство на сярна киселина. В техниката се използват два метода за производство на сярна киселина — нитрознит и контактният. И по двата метода изходно вещество е серният двуокис, който се получава чрез изгаряне на сярна или чрез окислително пържене на метални сулфиди. Получаването на сярната киселина от серен двуокис се състои от неговото окисляване с кислород до серен триокис и следващото му разтваряне във вода. Процесът може да се изрази сумарно с уравнението



Нитрозен метод. По нитрозния начин окисляването на серния двуокис се осъществява с участието на висши азотни окиси (NO_2 и N_2O_3), които, окислявайки серния двуокис, се редуцират до NO . Азотният окис отново се окислява от кислорода на въздуха до по-висши азотни окиси и те отново окисляват серния двуокис и се редуцират до NO . По този начин в нитрозния процес азотните окиси служат като преносители на кислорода.

В производството нитрозният метод се провежда в камерни и кулни системи. При камерните системи окисляването на серния двуокис се извършва в паро-газова фаза и затова производителността на агрегатите е малка. В кулните системи процесът на получаването на сярната киселина протича в течна фаза и това се съпровожда с увеличаване на производителността на единица обем от кулите, в които се оросява газът с нитрозна сярна киселина.

Основен недостатък на нитрозния метод е този, че при него се получава разрежена сярна киселина с концентрация 65—75%.

Контактен метод. По него понастоящем се добива повече от 70% от световното производство на сярна киселина. Контактният метод се заключава в окисляване на серния двуокис с въздух до серен триокис на повърхността на твърди катализатори. Полученият серен триокис се абсорбира в сярна киселина, като се получава олеум. Преди окисляването на серния двуокис по контактния метод е необходимо дълбоко почистване на газовете, в които той се съдържа, от прах и влага.

Контактният процес дава възможност да се получава по-чиста и по-концентрирана киселина от тази, получена по нитрозния метод.

В нашата промишленост за производство на сярна киселина се използва изключително контактният метод. По него работят всички цехове за сярна киселина в заводите на цветната металургия, а също и заводите за сярна киселина в Димитровград и Девня, в които серният двуокис се получава при пърженето на пиритни концентрати.

2. ПРОИЗВОДСТВО НА СЯРНА КИСЕЛИНА ПО КОНТАКТНИЯ МЕТОД

Контактното производство на сярна киселина от газове, съдържащи серен двуокис, се състои от следните основни стадии: 1) специално почистване от примеси и изсушаване на газа; 2) контактно окисляване на SO_2 до SO_3 и 3) поглъщане (абсорбция) на SO_3 и получаване на олеум или концентрирана сярна киселина.

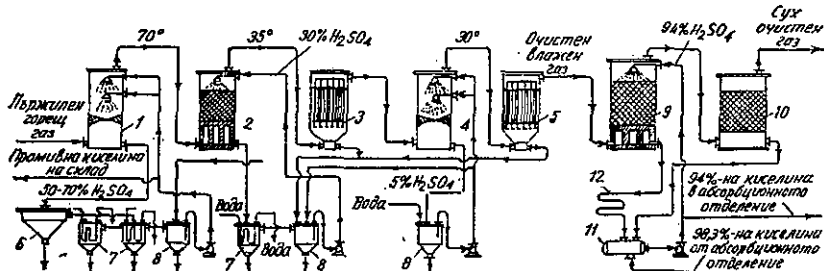
Очистване и сушене на пържилните газове. Газовете, напускащи пещите за пържене на цинкови, медни или други сулфидни концентрати на цветни метали, съдържат 7—10% SO_2 и носят със себе си значителни количества прах. Ето защо пържилните пещи са снабдени с прахоуловителни съоръжения (циклони и сухи електрофилтри), принципът на работа и устройството на които ще бъдат разгледани по-нататък. В тези прахоуловителни съоръжения се улавя до 97% от праха, съдържащ се в пържилния газ, като в него остават само 0,1—0,2 g/m³.¹ Такива количества прах обаче са достатъчни за сериозното разстройство на работата на контактния възел, тъй като прахът задръства малките каналчета между късчетата катализатор, а някои от компонентите на праха — As_2O_3 и SeO_2 — дезактивират (отравят) катализатора. Това налага провеждането на допълнително почистване на пържилния газ от прах, което се заключава в промиването на газа в кули с разтвори на сярна киселина. При оросяването на газа с финодисперсни капчици сярна киселина съдържащите се в него частици прах се увеличат от капките и се отделят от пържилния газ. Едновременно с това сярната киселина отнема топлината на газа и той се охлажда до температури под 60° C, което дава възможност за пълна кондензация на парите на As_2O_3 и SeO_2 и те във вид на прах също се увеличат от капките сярна киселина.

При охлаждането на газа се образува мъгла от сярна киселина, тъй като в него се съдържат SO_3 и H_2O . Това затруднява пълното отделяне на праха от газовете. Ето защо след промиването газът се подлага на почистване от мъглата на два стадия в мокри електрофилтри. След като премине през мокрия електрофилтър, газът практически не съдържа никакъв прах, но е наситен на водни пари. Такъв газ силно кородира апаратите (компресори, топлообменници, контактен апарат и др.), а освен това след контактирането му с катализатора се образува голямо количество мъгла от сярна киселина, присъствието на която разстройва технологичния процес. По тези причини преди постъпването на газа в контактния апарат той се подлага на изсушаване, с което се цели понижаване на съдържанието на водни пари в него под 0,2 g/m³.

¹ Навсякъде в учебника обемът на газовете е даден при нормални условия — налягане 760 mm Hg и температура 20° C.

Изсушаването на газа се извършва чрез оросяването му с концентрирана сярна киселина (94—98% H_2SO_4), която е силно хигроскопична и отнема практически пълно влагата на газа.

Принципната технологична схема на очистването и сушенето



Фиг. 25. Схема на отделение за очистване на газа:

1—първа промивна кула (празна); 2—втора промивна кула (пълнеж); 3 и 5—мокри електрофилтри; 4—овлажнителна кула; 6—утягител на промивната киселина; 7—охладител на циркуляционната промивна киселина; 8—резервоар за промивната киселина; 9—сушилна кула; 10—капкоуловител; 11—резервоар за сушилната киселина; 12—оросителен охладител на сушилната киселина

на газа преди контактното окисляване е показана на фиг. 25.

Газът след сухия електрофилтър на пържилната пещ постъпва в промивна кула 1, където се оросява с 50—70%-на сярна киселина. При това той се охлажда от 300—350° С. до 70° С. След това газът постъпва във втората промивна кула 2, в която се оросява с 20—30%-на H_2SO_4 , и температурата му се понижава до 35° С. Образованата при промиването на газа мъгла, съдържаща твърди частици прах, се улавя в мокрите електрофилтри 3 и 5. Тъй като мокрите електрофилтри работят по-добре при по-висока влажност на газа, преди втория електрофилтър 5 газът се навлажнява в кулата 4 чрез оросяване с 5%-на H_2SO_4 . Очищеният газ постъпва в сушилната кула 9, където се оросява с концентрирана сярна киселина. Изсушеният газ, след като премине през капкоуловителя, в който се отделят увлечените с него едри капки сярна киселина, се подава в контактния възел.

При очистването и сушенето на газа се извършва сложно движение на разтвори на сярна киселина с различна концентрация, схемата на което се вижда от фиг. 25.

Съоръженията, в които се извършва промиването и сушенето на газа, представляват кули. Те се правят празни или с пълнеж.

Първата промивна кула и кулата за овлажняване на газа са празни и имат конструкция, която се вижда от фиг. 26. Празната промивна кула представлява цилиндричен съд с диаметър 2—4 m и височина 7—12 m, направен от оловни листове, укрепени на носеща стоманена конструкция. Кулата отвътре е иззидана с киселиноустойчиви тухли. Първата промивна кула се прави празна,

използват за производство на взривни вещества, багрила, фармацевтични препарати, изкуствени влакна и др.

Сярната киселина служи за получаване на различни сулфати (син камък, зелен камък, никелов сулфат, цинков сулфат и др.), които намират разнообразно приложение в промишлеността и селското стопанство. Големи количества сярна киселина се използват за байцване на метални повърхнини преди хромиране, никелиране, калайдисване или поцинковане.

Независимо от въвеждането на нови синтетични методи за производство на различни киселини и нови технологии за почистване на нефтепродуктите производството и потреблението на сярната киселина непрекъснато се повишават. Световното производство на сярна киселина понастоящем е повече от 55 млн. тона годишно.

Суровини за производство на сярна киселина. Сярата е доста разпространена в природата. За производство на сярна киселина могат да бъдат използвани различни сярасъдържащи материали: самородна сяра, природни железни, медни, цинкови сулфиди; полиметални сулфидни руди и концентрати; калциев и други сулфати, а също и сярата, влизаща в състава на горливите изкопаеми.

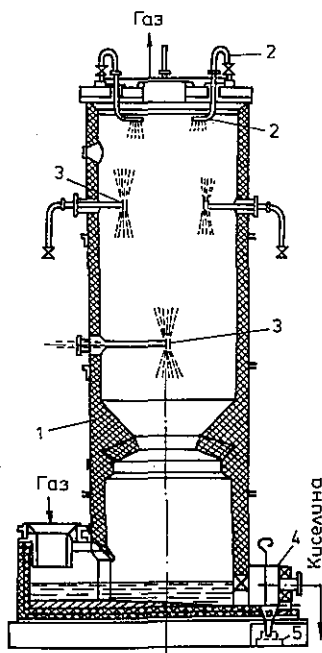
Най-голямо значение за развитието на производството на сярна киселина имат елементарната сяра и сярата, съдържаща се в сулфидните руди.

Самородната сяра се среща сравнително често в природата, като образува самостоятелни находища. За производство на сярна киселина тя се изгаря до серен двуокис, който по-нататък се преработва.

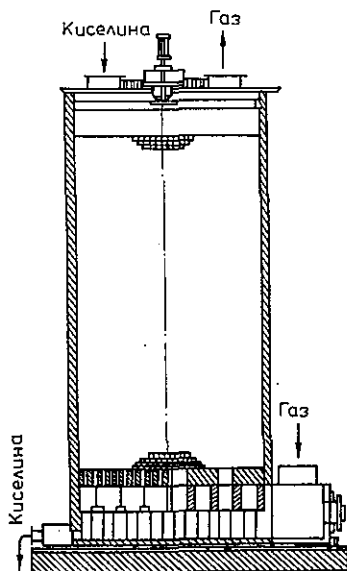
Като самостоятелна суровина за производство на сярна киселина се използват пиритните руди и концентрати, които съдържат 40 и повече проценти сяра. Тези руди и концентрати се подлагат на окислително пържене и отделеният при това серен двуокис се преработва до сярна киселина. Получените при пърженето угарки съдържат главно железни окиси (Fe_2O_3 и Fe_3O_4) и се използват след подходяща подготовка като суровина в черната металургия.

Болшинството от преработваните в цветната металургия руди и концентрати са сулфидни и съдържат значителни количества сяра. При металургичната преработка на тези суровини на различни нейни стадии тази сяра се отделя най-често в газообразни продукти, съдържащи SO_2 . Обикновено основното количество от сярата се отстранява от сулфидните руди и концентрати на цветни метали в процеса на пърженето им. Ето защо пържилните газове са основният суровинен източник за производство на сярна киселина в цветната металургия. Болшинството от цинковите, медните и някои оловни заводи в света имат на територията си цехове за производство на сярна киселина от пържилни газове. По този начин се осъществява, от една страна, комплексност на използването на суровините, а от друга страна, в значително по-

за да не се задръства с шлам, получен при очистването на газа от прах. Оросяването на газа се извършва чрез разпръскване на киселината с дюзи (2, 3 на фиг. 25), които са поставени в различни точки по височината и диаметъра на кулата.



Фиг. 26. Празна промивна кула:
2,3—разпръскватели на киселината



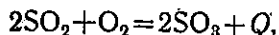
Фиг. 27. Промивна кула с пълнеж
от пръстени

Втората промивна кула обикновено е с пълнеж. Нейното устройство се вижда от фиг. 27. По размери и материал, от който е направена, тя не се отличава съществено от празната кула. Разликата е тази, че целият обем на кулата се запълва с пръстени с различен диаметър, направени от киселиноустойчива керамика. Оросяващата киселина се подава чрез центробежен разпръсквател в горната част на кулата.

Устройството и принципът на работа на електрофилтрите ще бъдат разгледани в раздела по прахоулавяне.

На фиг. 28 е показана конструкцията на сушилните кули. Корпусът на кулата 1 е стоманен; дъното и стените са иззидани с киселиноустойчиви тухли 2. Кулата се пълни с керамични пръстени, които се нареждат на скарната решетка 3. В горната част на кулата се поставя чугунената плоча 4, посредством която оросяващата киселина се разпределя равномерно по сечението на кулата.

Контактно окисляване на серния двуокис. Окисляването на серния двуокис се извършва по реакцията



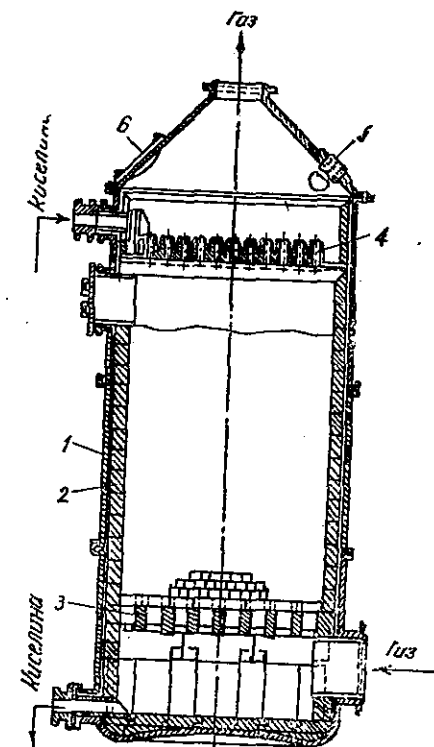
която е съпроводена с отделяне на топлина. Ето защо степента

на протичане на окислителния процес зависи от температурата, като с повишаването ѝ степента на окисляване намалява. Така например при окисляване на газова смес, съдържаща 7% SO_2 , 11% O_2 и 82% N_2 , добивът на серния триоксид при 400° С е 99,3%, докато при повишаване на температурата до 700° С добивът се понижава до 44,2%.

Окисляването на серния двуокис се извършва със забележима скорост едва при температури, по-високи от 400° С. Тази скорост обаче е много ниска и за повишаването ѝ при контактния метод се употребява катализатор, т. е. вещество, което ускорява протичането на реакцията, без да изменя количествения и качествения си състав.

При производството на сярна киселина се употребяват два вида катализатори — платинов и такива от метални окиси.

Платиновите катализатори представляват нанесена върху различни материали



Фиг. 28. Сушилна кула:
1—чугунен корпус; 2—зидария; 3—сярна решетка; 4—разделителна плоча

ли (азбест, силикагел и др.) платина, която е фино диспергирана и има висока адсорбционна способност. Платината е най-активният катализатор, при който реакцията протича вече при 400° С.

От окисните катализатори най-широко приложение намират ванадиевите контактни маси, представляващи двуванадиев петоокис (V_2O_5), съдържащи малки количества от други добиви, повишаващи активността му. Ванадиевите катализатори са много по-евтини от платиновите и затова вече почти напълно са ги изместили. Те са по-малко активни от платиновите, като действието им започва при температури 420—440° С.

За обяснение на влиянието на катализатора като агент, повишаващ скоростта на окисляването на серния двуокис, съществуват различни теории. Една представа за действието на катализатора е следната. Молекулите на кислорода се адсорбират върху повърхността на катализатора, където се разлагат на кислородни атоми, които са много по-активни от кислородните молекули и окисляват значително по-бързо молекулите на серния двуокис, които контактират с повърхността на катализатора. Тази представа показва, че катализаторът трябва да има силно развита повърхност, за да се осигури добър контакт на газа с него.

Активността на катализаторите зависи от редица фактори, най-важен от които е присъствието на примеси от As_2O_3 , SeO_2 и др. в контактиращия газ, които силно я намаляват. Това явление се нарича отравяне на катализатора и се дължи на взаимовъздействие на тези примеси с контактната маса, което е съпроводено с образуване на продукти, непритежаващи каталитично действие.

Скоростта на окисляване на серния двуокис в присъствие на катализатор силно зависи от температурата, като нараства значително при нейното повишаване. Това обаче се съпровожда с намаляване на степента на окисляване (контактиране). За да се получи максимален добив при максимално възможна скорост на процеса, прибегва се до неколкостепенно контактиране на газа с няколко слоя катализатор, като преди всяко контактиране газът се охлажда. Охлаждането е наложително, тъй като в процеса на окисляването се отделя значително количество топлина и температурата на газа рязко се повишава, което се отразява върху степента на контактиране.

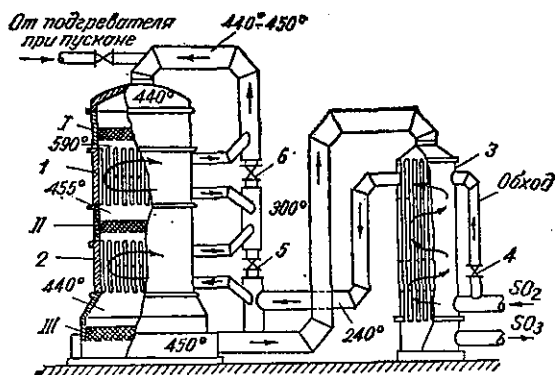
При контактното окисляване на серния двуокис обикновено към очистения пържиден газ не се добавя допълнително въздух, тъй като в процеса на транспортирането и очистването му той се разрежда и обогатява на кислород. Най-добри условия за протичане на окислителния процес съществуват, когато газовата смес съдържа 6—7% SO_2 и около 10% O_2 .

Каталитичното окисляване на серния двуокис се провежда в съоръжения, наречени контактни апарати. Съвременните контактни апарати са три-или четиристепенни и вградени в тях междинни вътрешни топлообменници за охлаждане на газа и външни такива за подгръвянето му преди контактиране. Принципно устройство на един трислоен контактен апарат е показано на фиг. 29.

Контактният апарат представлява стоманен цилиндър с диаметър 4—5 m и височина 10—12 m, в които са разположени три катализаторни слоя и два тръбни топлообменника.

Контактният апарат работи по следния начин. Очистеният газ с температура 40—50°С с помощта на вентилатор се нагнетява във външния топлообменник 3, където се нагрява до около 230°С за сметка на топлината на контактиращия вече газ. Послед-

ният се движи в тръбите на топлообменника, където постъпва с температура $430-450^{\circ}\text{C}$. Неконтактираният газ се движи и нагрява в противоток в междутръбното пространство. Понякога газът се нагрява в два последователно свързани външни топлообменника.



Фиг. 29. Трислоен контактен апарат:
I, II, III—катализаторни слоеве; 1, 2—междинни топлообменници; 3—изнесен топлообменник

Подгретият газ преминава през два вътрешни топлообменника I и 2, в които се нагрява допълнително до температура 440°C , и постъпва в горния край на контактния апарат. След това газът преминава през I контактен слой, при което се окислява около 85% от серния двуокис, а температурата на газа се повишава до 590°C . Излизащият от първи контактен слой газ преминава през вътрешния топлообменник 1, отдава топлината си на неконтактирания газ и се охлажда до около 460°C . С тази температура постъпва във втори контактен слой. Тук степента на контактиране на серния двуокис достига 94%, а температурата на газа се повишава до около 500°C . След това газът преминава през втория вътрешен топлообменник 2, където се охлажда до 440°C и постъпва в III контактен слой, в който степента на окисляване достига 97%. В третия слой температурата на газа се повишава до около 450°C и газът, богат на серен триокис, преминава във външните топлообменници, където се охлажда до около $120-140^{\circ}\text{C}$, и след това отива на абсорбция.

Поглъщане (абсорбция) на серния триокис. Последният стадий на производството на сярната киселина по контактния метод е извличането на серния триокис от газовата смес и превръщането му в сярна киселина. Този процес се заключава в поглъщане на серния триокис в сярна киселина, при което се получава олеум с различно съдържание на SO_3 . От него посредством разреждане с вода се получава сярна киселина с желаната концентрация.

Абсорбцията на серния триокис се извършва със сярна киселина с концентрация 98,3%. Установено е, че такава киселина

има най-висока поглъщателна способност. Абсорбцията на серния триоксид във вода или в разреждени разтвори на сярна киселина е невъзможна, тъй като се получава мъгла от сярна киселина, която се отнася с изходящите газове в атмосферата.

Върху пълнотата на абсорбцията на серния триоксид най-съществено влияние оказва температурата. С повишаването ѝ степента на абсорбция се намалява и затова процентът се провежда при температура 50—60° С. Температурата се регулира чрез охлаждане на газа и киселината, в която се разтваря той, в охладители, оросявани с вода.

Поглъщането на серния триоксид се провежда в кули с пълнеж, наречени абсорбери, аналогични по конструкция със сушилните кули. Поглъщането се извършва последователно в два абсорбера — олеумен и монохидратен.

След контактния апарат газът с температура 80—120° С постъпва в олеумния абсорбер, където се оросява с олеум, съдържащ 10—20% свободен SO₂. В този абсорбер се поглъща около 50—60% от серния триоксид на газа. В процеса на поглъщането олеумът се нагрива до 70—100° С, поради което, след като напусне кулата, се охлажда в охладители. Част от охладения олеум се връща за оросяване в олеумния абсорбер.

Газът, напуснал олеумния абсорбер, се оросява във втора кула с монохидрат (98%-на сярна киселина) с температура 50—60° С, при което се поглъща останалото количество серен триоксид. След поглъщането в монохидратния абсорбер газът преминава през капкоуловител и се изхвърля през комин в атмосферата.

В процеса на поглъщането на серния двуоксид се извършва сложен киселинооборот между двата абсорбера, сушилните кули и кулите за очистиране на газа. В зависимост от производствената програма и нуждите при този киселинооборот се регулира количеството вода, подадено в процеса, което дава възможност да се получат различни по съдържание на сярна киселина готови стокони продукти — олеум, монохидрат, 94%-на сярна киселина и др.

МЕТАЛУРГИЯ НА ОЛОВОТО

I. СВОЙСТВА И УПОТРЕБА НА ОЛОВОТО

Исторически сведения. Оловото се отнася към металите, които са познати на човека от най-дълбока древност. Редица археологически находки показват, че олово е добивано в Египет 6000—5000 г. пр. н. е. Поради специфичните му свойства значението на оловото обаче върху културния и социален прогрес на човечеството е чувствително по-малко, отколкото това на медта, благородните метали, желязото и др. Ниската твърдост и якост на оловото го правят неподходящо за изготвяне на оръдия на производство или оръжия за нападение или отбрана. Бързото потъмняване на повърхността и загубата на металния блясък на оловото обуславят неговата непривлекателност и като украшение.

Добиването на оловото в древността е било свързано с това, че оловните руди винаги съдържат сребро, а понякога и злато. При преработката на рудите среброто и златото преминават в оловото, откъдето след това се получават в чист вид.

Употребата на оловото като конструкционен материал датира от III в. пр. н., когато римляните са започнали да изготвят от него водопроводни тръби, листове и монети.

През средните векове добиването на олово се развива най-силно в страните на Централна Европа—Австрия, Чехия и Германия, и е свързано с откриването и употребата на огнестрелното оръжие.

Металургията на оловото започва най-интензивно да се развива след средата на XIX в., като процесът на разширяването на производството на олово продължава и в наши дни.

Свойства на оловото. Оловото е синьосив метал, като пряко отрязаната му повърхност има силен метален блясък. На въздуха оловото бързо придобива синьосиво матово оцветяване. Плътността на твърдото олово при 20° C е 11340 kg/m³, а на течното (при 327,4° C) се понижава до 10690 kg/m³. Температурата на топене на оловото е 327,4° C, а на кипене — 1525° C. Характерно за оловото е, че то е сравнително летлив метал, като още при 500—550° C започва забележимо да се изпарява.

Оловото е лош проводник на топлината и електрическия ток. Теплопроводността на оловото е 8,5%, а електропроводимостта му—10,7% от тези стойности за среброто.

Оловото е най-мекият тежък цветен метал, като повърхността му може да се драска с нокът. Якостта му на опън е ниска — до 150 kg/cm^2 , но то е много пластично и лесно се валцова и изтегля. Твърдостта и якостта на оловото се повишават в присъствие на някои примеси (As, Sb, Na, Bi и др.), като едновременно с това се намалява и пластичността му.

Оловото образува с редица метали различни видове сплави, много от които намират широко приложение в техниката.

Оловото е химичен елемент от четвърта подгрупа на периодичната система на елементите. Има атомен номер 82 и атомна маса 207,21. Образува съединения от II и IV валентност. Оловото е метал, който се намира в електроафинитетния ред наляво от водорода. Металното олово реагира с халогенните елементи, халогеноводородите, сярата, кислорода и др. В разредена сярна и солна киселина не се разтваря, тъй като повърхността му се покрива със слой трудноразтворими във вода съединения (PbSO_4 , PbCl_2), които го предпазват от корозия. Разтворимостта му в сярна киселина се повишава с повишаване на температурата и концентрацията на киселината. Най-добре оловото се разтваря в азотна киселина, а също и в някои органични киселини (мравчена и оцетна) в присъствието на кислород.

Оловото и неговите съединения са отровни. Особеността на отравянето с олово се заключава в това, че то не се изхвърля от организма, а се натрупва в него, което постепенно води до хронично отравяне, наречено сатурнизъм. Сатурнизмът е тежко заболяване и поради това при производството на олово се взимат редица мерки, за да не се допусне отравяне на обслужващия металургичните агрегати персонал.

Употреба на оловото. Благодарение на специфичните си свойства оловото намира широко приложение в най-различни отрасли на промишлеността. В резултат на свойството си да не се разтваря в солна и сярна киселина то се употребява за изработване на киселиноустойчиви облицовки на различни апарати на химическата и металургичната промишленост.

Широко приложение оловото намира за производство на оловни акумулатори, кабелни обвивки и др. Голямо количество олово се употребява за производство на сплави, като най-широко приложение намират оловно-калаените и оловно-антимоновите сплави. Сплави, съдържащи антимо́н, се употребяват в печатарската техника, за производство на киселиноустойчива тръби и др. Оловни калаено-антимонови сплави се употребяват като припои и като композиции и бабити за изработване на плъзгащи лагери в различни механизми и машини.

Военната техника е също един крупен потребител на олово. Напоследък оловото намира нови области на приложение, свър-

зани с развитието на ядрената техника, тъй като то е добър изолатор от радиоактивното лъчение.

Значителни количества олово се преработват до оловни съединения — глеч, минимум, тетраетилолово и др.

II. СУРОВИНИ ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА ОЛОВО

1. ОЛОВНИ МИНЕРАЛИ И РУДИ

Оловото е малко разпространен в земната кора метал. Неговото средно съдържание е само 0,0016%. То обаче образува сравнително големи и богати рудни находища, поради което оловото се добива в значителни количества.

В природата оловото се среща само под формата на химични съединения. Известни са голям брой оловни минерали, но значение за практиката имат малко от тях. Оловните минерали се класифицират в две групи: сулфидни и окисни. От сулфидните минерали най-голямо промишлено значение има галенитът (PbS), а от окисните — церуситът (PbCO_3) и англезитът (PbSO_4). Останалите оловни минерали се срещат в оловните руди в малки количества и нямат съществено значение. В зависимост от вида на минералите оловните руди се делят също на сулфидни и окисни.

Окисните руди се срещат обикновено в горните повърхностни зони на сулфидните находища. Те се получават при изветряването на сулфидните руди под действието на природните агенти. Разпространението на окисните руди не е голямо.

Чисто оловни сулфидни руди се срещат в природата изключително рядко. Обикновено оловото под формата на галенит влиза в състава на сулфидни полиметални руди, които са най-често оловно-цинкови и медно-оловно-цинкови. Освен галенит тези руди съдържат сфалерит (ZnS), халкопирит (CuFeS_2) и други медни минерали. В полиметалните руди се съдържат и значителни количества железни сулфиди — пирит (FeS_2) и пиротин (Fe_7S_8), а почти винаги и сребро под формата на минерала аргентит (Ag_2S). Съпътстващи метали в оловосъдържащите полиметални руди могат да бъдат: кадмий, кобалт, бисмут, арсен, антимон, калай, злато и някои редки метали. Скалната маса на рудите е силикатна или карбонатна.

Оловно-цинковите руди, добивани понастоящем, съдържат най-често 2—8% олово, като понякога съдържанието на цинк в тях е по-високо от това на оловото. При съвременното ниво на развитието на техниката за оловни руди се смятат скалните маси, съдържащи около 1% олово. Преработката на бедни руди е целесъобразна поради комплексния им характер.

Най-големи запаси на оловни руди са открити в СССР, Канада, САЩ, Перу, Австралия и др.

В България са открити и се разработват значителни по големина и запаси оловосъдържащи рудни находища. Те са съсредоточени главно в източната и северната част на Родопите. Нашите руди са оловно-цинкови. Оловни руди са открити и в Стара планина и др. Значително количество олово се съдържа и в рудата на Креиковското железнорудно находище.

2. ОЛОВНИ КОНЦЕНТРАТИ

Пряката металургична обработка на оловните руди е нерентабилна поради ниското съдържание на метал в тях. Ето защо те се подлагат на предварително обогатяване главно чрез флотация. По този метод е възможно от бедните полиметални руди да се получат чисти монометални концентрати — оловни, цинкови, медни и пиритни, при висока степен на извличане на металите. В практиката се използват разнообразни обогатителни схеми, като най-често се употребява селективната флотация.

Оловните концентрати съдържат 40—70% олово. Пълното отделяне на цинка от оловото при флотацията на оловно-цинковите руди е невъзможно поради финото прорастване на сфалерита с галенит. По тази причина оловните концентрати винаги съдържат известно количество цинк, което може да достигне 5—8%. В оловните концентрати преминават по-голямата част от благородните метали, поради което те съдържат 300—3000 g/t сребро и 5—150 g/t злато. Съдържанието на сяра в концентратите е в граници 15—17%, а влагата в тях — между 4 и 10%. Едрината на частиците е 0,06—0,2 mm.

Примерни състави на добиваните у нас оловни концентрати са дадени в табл. 5.

Таблица 5

Състав на оловни концентрати, %

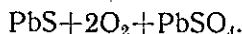
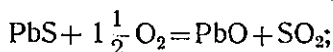
Компонент	1	2	3	4
Олово	65,80	73,20	59,80	72,52
Цинк	3,78	3,49	3,86	1,86
Мед	1,71	0,68	0,61	1,47
Желязо	6,09	2,46	10,60	4,11
Сяра	16,13	15,94	23,21	17,47
Силициев двуокис	1,28	1,30	0,78	1,45
Калциев окис	3,29	1,92	2,03	1,55
Антимон	0,03	следи	0,02	0,10
Бисмут	0,02	0,03	0,04	0,155
Арсен	0,14	0,01	0,02	0,03

III. МЕТОДИ ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА ОЛОВО

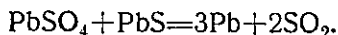
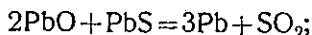
За преработка на оловни руди и концентрати до метално олово понастоящем се използват изключително пирометалургични методи. Приложението на хидрометалургичните методи в оловната металургия е съпроводено със значителни трудности поради малката разтворимост на оловните съединения в различни разтворители. Едва в последното десетилетие бяха намерени органични разтворители (разтвори на амини), които добре разтварят окисните съединения на оловото, но разработените технологии все още не са намерили промишлено приложение.

В съвременната металургия за преработка на сулфидни оловни суровини се използват два основни пирометалургични метода: пържилно-реакционният и пържилно-редукционният.

Пържилно-реакционен метод. Този метод до началото на нашия век е бил главният промишлен метод за получаване на олово. Понастоящем пържилно-реакционният метод има ограничено приложение, като по него се добиват по-малко от 10% от световното производство на олово. Същността на пържилно-реакционния метод се състои в следното. Чрез частично окислително пържене на рудата или концентрата част от оловния сулфид се превръща в окис или сулфат:



Получените при пърженето окислени продукти взаимодействуват с непроменения оловен сулфид, при което се получава метално олово:



Взаимодействия от горния тип в металургията се наричат реакционни взаимодействия, откъдето идва и името на метода. Реакционните взаимодействия между PbS и PbO и PbSO₄ протичат при температури, по високи от 850°С.

Двата стадия на процеса могат да се провеждат в различни агрегати (напр. пържене на агломерационна машина и топене в пламъчни или късобарабани пещи) или да протичат едновременно в една пещ (пещи-огнища).

Пържилно-реакционният метод има редица предимства, като малък разход на гориво, простота на практическото осъществяване, възможност за получаване на много чисто олово и др. Причините за изоставянето му са няколко, но най-важната от тях е, че методът е икономически оправдан само за преработката на

пърженето се извършва и уедряване на шихтата в резултат на спичането ѝ. Такъв процес на окислително пържене се нарича агломериращо пържене, а полученият едрокъсов продукт — агломерат. Агломерацията на оловните концентрати се осъществява на лентови агломерационни машини с просмукване или продухване на въздух.

Уедряването на шихтата е необходимо, тъй като следващата металургична операция — редуccionното топене, се провежда в шахтови пещи, в които могат да се преработват само едрокъсови и достатъчно газопроницаеми материали.

При топенето в шахтови пещи се извършва редуциране на PbO от агломерата за сметка на въглеродния окис, получен при непълното изгаряне на кокса, добавен като редуктор и гориво в пещта.

Газовата атмосфера в шахтовата пещ е така регулирана, че се редуцират до метал оловният окис и някои от окисите на примесите, но не се редуцират фероокисите и цинковият окис. Те заедно с компонентите на скалната маса (SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 и др.) преминават в отделна шлакова фаза, съдържаща минимално количество олово. За регулиране на състава на шлаката още преди агломерацията в шихтата се влагат необходимите количества флюсуващи добавки.

Оловото, получено при редуccionното шахтово топене, съдържа значителни количества примеси и се подлага на рафиниране.

Оловните шлаки съдържат 10—20% Zn и 1—2,5% Pb и не са отпадъчен продукт, а се подлагат на допълнителна преработка, заключаваща се в продухването им в стопено състояние с мазут или въглищен прах за отстраняване на цинка и оловото от тях. След тази операция, наречена фюминговане, шлаките се изхвърлят.

При високо съдържание на мед в преработваните концентрати в агломерата се оставя известно количество сяра. Тя сулфидира медта и я привежда в отделен продукт — сулфидна сплав, която не се смесва с шлаката и суровото олово и се разполага между тях. Този продукт, от който медта може да бъде извлечена впоследствие, се нарича оловно-меден щейн. При високо съдържание на арсен и антимон в шихтата понякога се получава и друг продукт — стопилка от арсениди и антимоениди (шпейза).

При пържилно-редуccionния метод съществуват добри условия за комплексно оползотворяване на всички полезни компоненти на суровината. Това, съчетано с високата производителност на използваните агрегати, възможността за механизирани и автоматизирани процеси и универсалността на метода по отношение на разнообразието в съставите на преработваните суровини, прави пържилно-редуccionния метод основна съвременна технология на оловодобиването.

Рафиниране на оловото. Най-честите примеси в суровото олово са медта, арсенът, антимонът, бисмутът, златото, среброто и по-рядко калаят, които се съдържат в него в различни, понякога значителни количества. Тези примеси влошават съществено свойствата на оловото и затова винаги суровото олово се подлага на рафиниране. Едновременно с получаването на рафинирано олово е възможно извличането на примесите в подходящи полупродукти и следващото им оползотворяване.

Рафинирането на оловото може да се провежда по два вида методи — пирометалургично рафиниране и електролизно рафиниране.

Пирометалургичното рафиниране на олово е продължителен, сложен и многостадийен процес, който се основава на различната разтворимост в степеното олово на примесите или техни съединения, получени при добавянето на различни реагенти. Това дава възможност за отделяне на примесите в твърди или течни продукти, неразтворими в оловото.

Електролизното рафиниране се заключава в подлагане на суровото олово на електролиза, при която то играе ролята на анод. В процеса на електролизата оловото се разтваря в електролита и се отлага на катода. Примесите в анодите преминават в неразтворима форма в анодния шлам.

На фиг. 30 е показана принципната технологична схема на добиване на олово по пържилно-редукционния метод заедно с последователността на операциите на рафиниране на суровото олово по пирометалургичен път.

IV. АГЛОМЕРАЦИОННО ПЪРЖЕНЕ

1. ЦЕЛ И СЪЩНОСТ НА АГЛОМЕРИРАНЕТО

Основните технологични операции при пържилно-редукционния метод са: пържене, редукционно топене и рафиниране на черното олово.

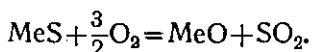
Редукционното топене се осъществява в шахтови пещи. В тях се преработва шихта, състояща се от изпържен концентрат (агломерат) и кокс, наслоена в слой с дебелина няколко метра. За да протича по-пълно редукцията, слойт шихта трябва да бъде с добра газопропускливост. Поради това агломератът трябва да бъде достатъчно здрав, едър и порест. Получаването на годен за шахтово топене агломерат се осигурява чрез подходящи условия при подготвителната операция пържене.

Целта на агломерирането е двойка. От една страна, цели се окисление на сулфидите на оловото и другите метали до окиси, които са по-лесно редуцируеми, и от друга — получаване на здрави късове агломерат.

Ако на агломериране се положат само флотационни концентрати, няма да се получи агломерат с необходимите показатели. Поради това към концентрата се прибавят и други материали (флюси и оборотни материали). Получената смес се нарича шихта.

Агломерационното пържене практически се осъществява по следния начин. Усреднената шихта се наслоява върху решетка в слой с дебелина 150—300 mm. Повърхностният слой се запалва от огнище. Газовете, получени при пърженето, се отвеждат най-често чрез създаване на вакуум под решетката. Те съдържат освен серен двуокис и голямо количество въздух, който ги разреджа.

Физикохимична същност на агломерацията. Основната съставна част на минералната маса на шихтата са сулфидите на оловото и другите метали. Уравнението на окислението им е следното:



Една част от сулфидите могат да се окислят до сулфати. Получаването им е нежелателно, тъй като при топенето те се редуцират до сулфиди и в резултат на това се понижава степента на извличане на оловото. Благоприятно условие за образуване на окиси с високата температура на пърженето (1000—1100° C) и голямата скорост на отвеждане на газовете. Тези условия дават възможност за пълно дисоцииране на образуваните сулфати до метални окиси. Не могат да се дисоциират само калциевият и бариевият сулфат.

За достигане на високата температура на агломерационното пържене е необходимо голямо количество топлина. Източник на топлина са екзотермичните реакции на окисление на сулфидите, които в металургичните процеси на пържене могат да се разглеждат като нискокалорично гориво. Тази топлина в някои случаи може да бъде в голям излишък, а това налага да се вземат допълнителни мерки за понижаване на температурата.

Агломерирането е сложен физикохимичен процес. Едновременно с окислението на сулфидите се променя и физичното състояние на изходните материали. Спичането на шихтата от своя страна е резултат от протичащите химични въздействия. Те се изразяват в следното. [Полученият при агломерационното пържене оловен окис има амфотерни свойства и в присъствие на по-кисели окиси може да се свърже с тях, като образува $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ (ортосиликат) и $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ (метасиликат). С Fe_2O_3 оловният окис образува оловен ферит $n\text{PbO} \cdot m\text{Fe}_2\text{O}_3$. Силикатите и феритите се топят при 700—750° C. Образува се малко течна фаза. Наличността ѝ улеснява спичането между частичките, тъй като тя се охлажда бързо от преминалия през порите студен газ и кристализира, при което свързва отделните частици

в едри порести късове. При бързото отвеждане на газовете силикатната стопилка се преохлажда и тя кристализира в аморфно състояние.]

След като завърши горенето, агломератът се охлажда слабо и се разтоварва от агломерационната машина. Той се сортира и смилва за отделяне на дребната оборотна фракция.

2. СХЕМИ НА АГЛОМЕРИРАНЕ

Съдържанието на сяра в оловните концентрати е най-често 16—18%. С добавянето на флюсите, които не съдържат сяра, то се понижава до 10—14%. За да се получи годеен агломерат, необходима е шихтата, която съдържа 6—8% сяра. В металургичните заводи този въпрос се разрешава по два различни начина и в зависимост от това се оформят и двете основни схеми на агломерация—едностепенно и двустепенно агломериране.

При двустепенното пържене шихтата, съдържаща 10—14% сяра, се пържи предварително в многоподоови пещи или на агломерационна машина. Полуспеченият агломерат се надробява, сортира и едрата фракция след навлажняване се подлага на повторно агломериране. За прилагането на тази схема са необходими два пържилни агрегата. Получава се горещ междинен полупродукт, при чиято обработка санитарно-хигиенните условия в отделението за пържене се влошават.

[По-голямо приложение намира едностепенното пържене, при което съдържанието на сяра се понижава чрез добавяне на голямо количество (100—150% от масата на шихтата) оборотен агломерат. Той е продукт с много ниско съдържание на сяра. Освен това като добавка към шихтата се използва и гранулирана шлака. С използването ѝ се цели и намаляване на разхода на флюси, и подобряване на зърнометричния състав на шихтата. Заводите се стремят да използват по-малко флюси и заменят част от тях с оборотни материали. Много важна характеристика на химичния състав на шихтата е съдържанието на олово. За да не възникнат затруднения при агломерирането, съдържанието му трябва да бъде от 40 до 45%. За да се понижи съдържанието на олово, използват се цинкови и оловни кекове, шлака или други полупродукти, съдържащи някои ценни елементи.] В някои заводи например Порт Пири, Хекулениум и др., съдържанието на олово в шихтата достига 50%, тъй като тя се агломира чрез продухване на въздуха отдолу нагоре.

Примерният процентен състав на шихтата при едностепенното пържене е следният: 55—75% концентрати; 8—17% кекове; 5—8% прахове; 2—5% варовик; 12—18% желязна руда или пиритна угарка; 10% силициев двуокис.

Дозираната шихта се навлажнява до влажност 6—8% и усреднява. В резултат на това газопропускливостта ѝ се подобрява, тъй като прахообразните частички полепват по частичките на оборотния агломерат и гранулираната шлака. Под действието на високата температура в началото на пърженето, когато количеството на сулфидите е голямо, водата се изпарява, като поглъща част от излишната топлина и пречи за прегряването на агломерата. Отделните водни пари образуват каналчета, които се запазват като пори в готовия агломерат.]

3. ПОДГОТОВКА НА ШИХТАТА

Съхраняване на изходните суровини. Съставните части на шихтата могат да се групират в следните три групи: концентрати, флюси и оборотни материали. Количеството на доставяните материали трябва да бъде достатъчно, за да се осигури работа на завода за 10—15 дена. Те постъпват и се съхраняват в складови помещения. Съществуват два вида складове: открити и закрити.

Откритите складове се състоят от бетонирани площадки, снабдени с жп и автотранспорт, а също и със съоръжения за товарене и разтоварване. В тези складове се съхраняват едри материали — варовик, желязна руда, ситен кокс и др. Необходимо е материалите да не променят свойствата си от атмосферните влияния.

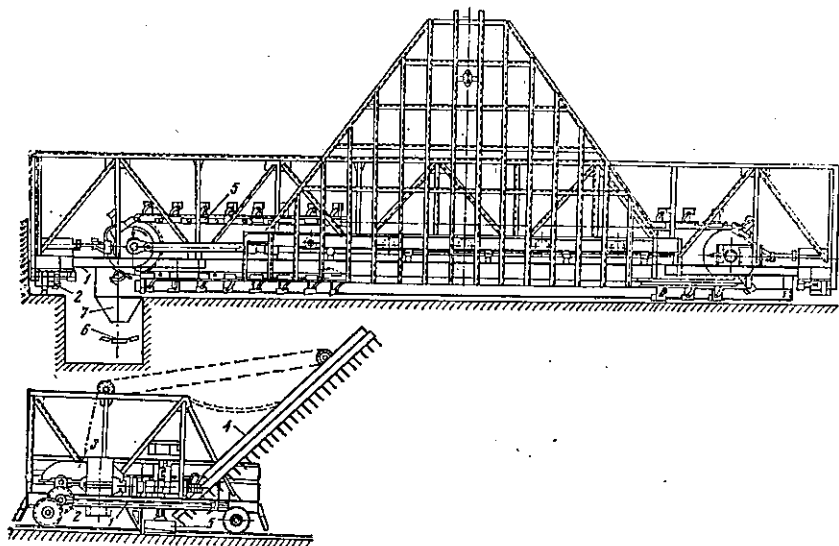
Закритите складове се състоят от бункерни ями, разположени в два реда. Снабдени са с жп линия, която минава между двата реда. Размерите на бункерите са: дълбочина 4—5 m и широчина 5—6 m. В тези складове се съхраняват предимно концентратите. Те също са снабдени със съоръжения за разтоварване (грайферни кранове) и съоръжения за транспортиране на материалите (лентови транспортъори, елеватори и др.). Ако е необходимо някои от съставните части на шихтата (кокс, варовик) да се надробят, това се извършва в трошачно отделение, снабдено с валцови, чукови и други трошачки.

Приготвяне на шихтата. За да протече успешно агломерационното пържене, шихтата трябва да бъде приготвена по данните на предварителните металургични изчисления за състава ѝ.

Шихтата може да се приготви по два начина: чрез бункерно и щабелно шихтоване. Напоследък в някои заводи се прилага и комбинирано шихтоване.

Бункерно шихтоване. При този начин на шихтоване в шихтовото отделение са разположени 15—20 бункера. Във всеки бункер се съхранява определен вид материал (концентрат, желязна руда или пиритна угарка, варовик и т. н.). Зареждането на бункерите с материали се извършва чрез транспортирането им от склада посредством лентов транспортъор и разтоварваща количка.

Бункерите са разположени в два реда, а между тях минава транспортна лента, върху която от всеки бункер посредством дискови захранващи устройства се разтоварва определено количество материал. Материалите се дозират по обем. Приготвената по този начин



Фиг. 31. Машина за изземване на шихта от щабела

шихта постъпва в смесители, където се смесва добре и навлажнява. Най-често използваните смесители са барабанните. В тях се извършва и частично гранулиране на шихтата.

Недостатъците на този начин на шихтоване са следните: не може да се приготвя голямо количество шихта и дозирането ѝ по обем много често води до отклонения в количеството на отделните ѝ съставни части.

Щабелно шихтоване. Шихтата при този метод на шихтоване се дозира по маса. Върху специална площадка се наслояват отделните части в количество, отговарящо на предварителните изчисления. Оформените пресечени пирамиди се наричат „щабели“ и оттам и методът е получил наименованието си. Изземването на шихтата от щабелите и частичното ѝ усредняване се извършва в шихтоусреднителна машина (фиг. 31.).

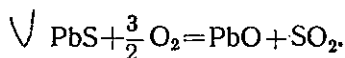
Тя се състои от рамата 1, снабдена с четири колела 2, посредством които машината се придвижва по релси по дължината на щабела. Върху раматата са разположени стоманената конструкция 4 и гребловият транспортьор 5. На стоманената конструкция се намират гребла. Те могат да извършват възвратно-постъпателно движение и разбъркват шихтата. Гребловият транспортьор я раз-

товарва върху лентовия, посредством който тя постъпва в агломерационното отделение. Коригирането на състава на шихтата може да се извърши с материалот бункери. Движението на машината и задвижването на гребловия транспортър се извършва от електродвигателя 3.

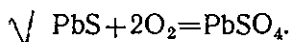
4. ОТНАСЯНЕ НА КОМПОНЕНТИТЕ НА ШИХТАТА ПРИ АГЛОМЕРАЦИОННОТО ПЪРЖЕНЕ

Получаването на годен за шахтово топене агломерат по отношение на химическия състав и физичните свойства е резултат на сложни физикохимични промени.

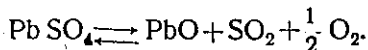
Отнасяне на съединенията на оловото. Основната съставна част на шихтата е оловото, свързано като оловен сулфид. При агломерационното пържене оловният сулфид се окислява до окис по следната сумарна реакция:



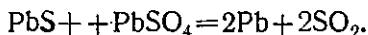
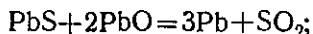
Окислението на оловния сулфид може да протече и до сулфат по реакцията



Оловният сулфат се дисоциира поради високата температура на агломерация и голямата скорост на отбегдане на газовете до оловен окис:



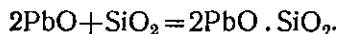
Едни от най-характерните взаимодействия на оловните съединения са следните:



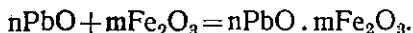
Образуването на течно олово е нежелателно, тъй като при агломерирането то е лесноподвижно и задръства решетките на агломерационната машина.

Вероятността за образуване на течно олово е толкова по-голяма, колкото по-високо е съдържанието на олово в шихтата. Това е причината, поради която съдържанието на олово в нея се ограничава до 40—45%.

Оловният окис има амфотерни свойства, но в присъствие на кисели окиси той проявява способност да се свързва с тях. Протича взаимодействие, което може да се изрази със следната реакция:

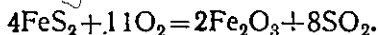


Оловният окис взаимодействува с двужелезния триокис, при което образува ферити:



Образуването на силикатите и феритите благоприятствува агломерацията.

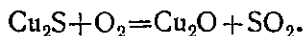
Отнасяне на съединенията на желязото. Желязото е свързано предимно като пирит (FeS_2). При агломерирането той се окислява лесно, тъй като при нагряването частиците му намаляват размерите си (процесът се нарича декрипитиране). Окислението протича до окиси или сулфати. Сулфатите се дисоциират, така че взаимодействието на пирита може да се изрази със следната сумарна реакция:



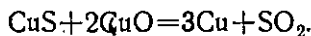
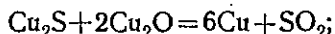
Двужелезният триокис от своя страна също така може да служи като окислител на пирита. Ето защо крайните продукти на окислението са Fe_2O_3 и Fe_3O_4 .

Отнасяне на съединенията на цинка. В шихтата цинкът се съдържа главно като цинков сулфид, който се окислява много трудно. За да протече окислението му докрай, необходими са окислителна атмосфера и висока температура. Неизпърженият цинков сулфид съдържа основното количество от сулфидната сяра на агломерата и създава някои затруднения при шахтовото топене.

Отнасяне на съединенията на медта. В шихтата медта е под формата на CuS , Cu_2S , CuFeS_2 . Висшите и сложните сулфиди се дисоциират до сяра и купросулфид. Купросулфидът се окислява по реакцията

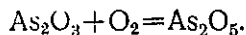


Окислението на медните сулфиди е пълно. Протичат частично и реакции, свързани с получаване на елементарна мед:



Отнасяне на съединенията на арсена и антимона. В концентрата арсенът и антимонът са под формата на As_2S_3 (аурипигмент) и FeAsS (арсенопирит), Sb_2S_3 (стибин), $3\text{PbS} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$ (буланжерит). Арсенопиритът частично се дисоциира, отделяйки елементарен арсен, който излита заедно с двуарсеновия трисулфид.

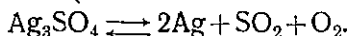
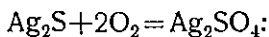
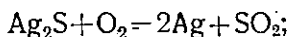
Окислението на неизлетелия арсенопирит и двуарсеновия трисулфид протича до двуарсенов триокис, който също е летлив. Така че по-голямата част от арсена се отстранява с изходящите газове. В излишък на кислород протича реакцията



Двуарсеновият петоокис образува с металните окиси арсенати ($\text{MeO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$).

Аналогично е отнасянето и на съединенията на антимона, но поради по-малката им летливост той се отстранява по-трудно.

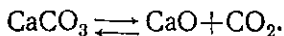
Отнасяне на благородните метали. Среброто в концентрата е като сребърен сулфид. Той участва в следните взаимодействия:



В агломерата среброто остава почти само в елементарно състояние.

Златото също е в елементарно състояние в шихтата и в изпържения агломерат.

Отнасяне на флюсите. Варовикът се дисоциира по реакцията



Реакцията протича с поглъщане на топлина, поради което той играе ролята на терморегулатор. Освободеният калциев окис взаимодействува със силициевия двуокис, образувайки калциев силикат. Калциевият окис взаимодействува и със серния триокис, при което образува стабилен калциев сулфат.

Отнасяне на желязната руда или пиритните угарки. Основната съставна част на тези компоненти е двужелезният триокис който образува леснотопими ферити.

Кварцът съдържа главно силициев двуокис и други силикати. Отнасянето на силициевия двуокис бе разгледано. Присъствието му в големи количества затруднява агломериранието.

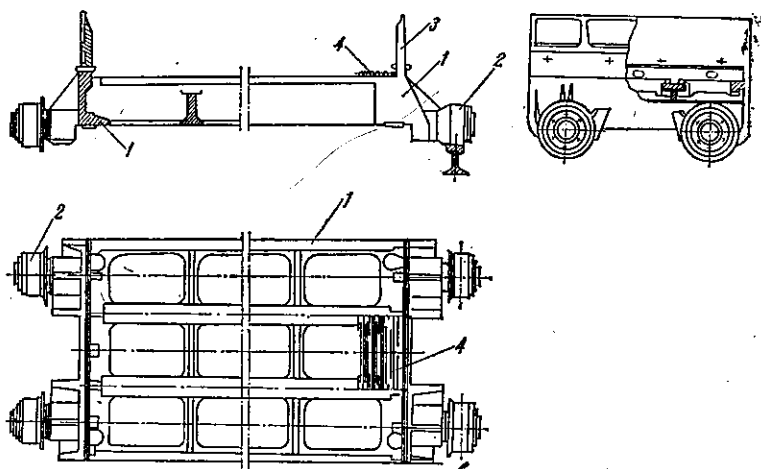
5. ПРАКТИКА НА АГЛОМЕРАЦИЯТА

Устройство на агломерационната машина. Агломерационно пържене на праволинейна машина е осъществено през 1900 г. Използуваните отначало машини са били с малки размери. Усъвършенствуването им е протекло главно по отношение на увеличаване на производителността чрез разширяване и удължаване на машините.

Агломерационната машина, както бе споменато, представлява количков транспортър (вж. фиг. 5). Тя се състои от няколко конструктивни елемента.

Рамата се състои от две успоредни релси. Те са разположени така, че образуват горен хоризонтален релсов път и долен —

наклонен. Рамата е поставена на носещи греди, които са свързани с нея и помежду си и поемат натоварването на машините и шихтата. Към челната стена релсовият път е по-широк. Там се намират две успоредни зъбни колела. Зъбите им са разположе-



Фиг. 32. Палета:

1—чугунена рама; 2—ролки; 3—борд на палетите; 4—чугунени пластини на решетката

ни така, че да дават възможност колелата на количката да навлизат между тях. Зъбните колела се задвижват от електродвигател с мощност 1,5 kW.

Размерите на агломерационните машини са различни. Те варират в широки граници: широчина от 1 до 3 m и дължина от 18 до 75 m. Произведението от широчината и дължината определя ефективната площ за спичане (работната площ).

Количките (палетите) (фиг. 32) се изработват от ковък чугун или стомана. Дъното им е решетесто и дава възможност газът да се просмуква през слоя шихта върху палетите. Дължината им е 1 m и е по-малка от широчината. Една количка има четири ролки (колела), чрез които се осъществява движението на количките. На късите стени се намират ограничители (бордове) с височина 300 mm. Като прилягат плътно една до друга, палетите образуват плитък улей за шихтата. За да се осъществи пълно отвеждане на газовете, палетите се уплътняват към горния борд на смукателните камери. По цялата дължина на агломерационната машина количките са плътно наредени, с изключение на челната тясна страна, където е оставено разстояние 40 cm, осигуряващо падане на количката с удар и разтоварване на агломерата.

Смукателните камери (вакуумкамерите) представляват стоманени заварени кутии с форма на пресечена пирамида. Съе-

динени са помежду си по широчината на долните си основи, като образуват една обща камера, свързана с мощен смукателен вентилатор (ексхаустер) за отвеждане на пържилните газове. С газовете се отвеждат и голямо количество оловни пари, които се отлагат по стените на камерите като налепи. При този начин на агломериране газовете са бедни на серен двуокис. По тези съображения, а също и от гледна точка на получаването на по-богат на олово, агломерат се използват и усъвършенствувани машини с продухване на въздуха отдолу нагоре.

Към конструкцията на агломерационната машина се включват и зареждащото и запалителното устройство.

Устройството за зареждане се състои от няколко отделни елемента и е предназначено да осигурява еднакво уплътнен и еднакво дебел слой шихта. Посредством люлеещо се хранящо устройство от бункера за навлажняване шихтата попада върху барабан с дължина, равна на широчината на машината. Наслоената шихта се изравнява с нож.

Запалителното устройство се разполага след устройството за зареждане. Представява малка пещ, отоплявана с кокс или мазут. При мазутно отопление в пещта се монтират няколко форсунки, чийто факел се насочва към слоя. След запалването на шихтата при температура около 900°C започва и засмукване на въздуха.

Практическо провеждане на агломерационното пържене. За да се получи годен агломерат, необходима е добра организация на пърженето и правилно определяне на оптималните технологични параметри.

Заредената върху машината шихта трябва да има достатъчно добра газопропускливост. Затова в някои случаи се практикува наслойване на по-едри зърна оборотен агломерат върху палетите и след това на слой шихтата. Върху газопропускливостта оказва влияние и дебелината на слоя. При по-тънък слой тя е по-голяма. От друга страна, колкото по-тънък е слой, толкова по-малка е производителността на машината. Ето защо дебелината на слоя е най-често 150—200 mm, а напоследък достига 300 mm.

Непосредствено след като се наслой, шихтата се запалва. Температурата на запалване служи като начален импулс на пърженето и затова трябва да се избере правилно. При много висока температура горният слой може да се стопи и да се намали газопропускливостта, в резултат на което ще се получи лошо изпържен агломерат. Ниската температура на запалване затруднява спичането, тъй като скоростта на окисление на сулфидите е малка и отделената топлина е недостатъчна.

Непосредствено след запалването започва засмукване на газовете и въздуха. Газопропускливостта на шихтата по дължината на машината е различна. Освен това интензивността на окисление отначало е по-голяма, а към края—по-малка. Това налага

да се регулира степента на разреждане на вакуумкамерите. Вакуумът е в границите 0,13—0,4 ат. Поради различната интензивност на окисление съдържанието на серен двуокис в газовете е различно. В първите две-три камери то достига 2,5—3,5%, а след това се понижава до 0,5—1%. По тези причини е изгодно газовете да се отвеждат с два ексхаустера.

Производителността на агломерационната машина зависи и от скоростта, с която се движи машината. Скоростта трябва да се избере така, че агломерирането да завърши 1—2 m преди края, за да може агломератът да се охлади. Продължителността на агломерирането е 10—20 min. Производителността не е достатъчно точен показател за сравняване на работата на различните машини. Ето защо се използва понятието „специфична производителност“, която се дефинира с производителността на 1 m² работна площ. Специфичната производителност е 10—18 t/m² 24 h.

Агломератът се разтоварва в приемния бункер на агломерационната машина. При движението им по наклонения релсов път палетите се почистват ръчно или със специално устройство, след което се варосват.

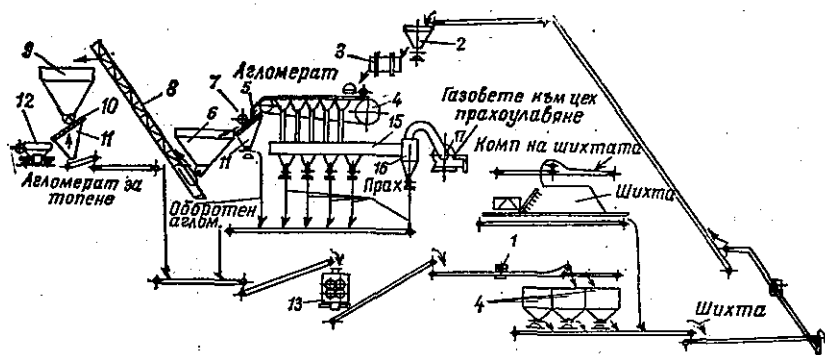
Разтовареният агломерат се надробява и пресява. Раздробеният агломерат с размери 30—50 mm се надробява повторно до едрина 0—6 mm и се използва като оборотен материал.

Агломерационният цех разполага с цяла система допълнителни съоръжения. Схемата на разположението на апаратите в агломерационния цех е показана на фиг. 33.

Състав и свойства на агломерата. Агломератът съдържа обикновено 42—50% олово и 1,5—1,8% сяра.

Механичната якост на агломерата се определя посредством барабанна проба или най-често чрез хвърляне. При втория начин агломератът се пуска от височина 1,5 m върху стоманена плоча. След трикратно пускане частиците с размер да 10 mm се събират и ако количеството им не е по-голямо от 20% от масата на първоначално взетия едър агломерат, той се смята за достатъчно здрав. Порестостта на агломерата (която варира от 40 до 50%) характеризира възможността му за редукция при шахтовото топене. Тя се определя като отношение от обема на порите в къс агломерат и общия му обем.

При провеждането на агломерационния процес се контролират автоматично редица параметри, по-важни от които са количеството на шихтата, количеството на агломерата, температура в запалителната камера, температура на лагерите на ексхаустерите, количество и състав на изходящите газове, вакуум в смукателните камери, налягане на мазута и др. Измервателните и регулиращите уреди са изведени на команден пулт.



Фиг. 33. Схема на веригата апарати в агломерационен цех

V. РЕДУКЦИОННО ТОПЕНЕ НА ОЛОВНИЯ АГЛОМЕРАТ

I. ЦЕЛ И СЪЩНОСТ НА ШАХТОВОТО ТОПЕНЕ

Цел на топенето. Полученият при пърженето едрокъсов агломерат се подлага на редукиционно топене в шахтови пещи. Шахтовата пещ е металургичен агрегат с вертикално работно пространство. В пещта се създават условия, при които металните окиси се редуцират до елементарни метали. Следователно основната цел на шахтовото топене е извличане на металното олово в максимално възможната степен. Агломератът съдържа и други ценни компоненти (мед, кадмий, благородни метали, бисмут, антимон, калай и др.), които при топенето трябва да се концентрират в оловото или някои от продуктите на топенето, откъдето след това могат да се извлекат. За по-пълно протичане на редукцията е необходимо вещество, което да служи като редуктор, а същевременно да осигури и необходимото количество топлина. Най-подходящ за тази цел е коксът. Внасянето на флюси в шахтовата пещ не е необходимо, тъй като агломератът е самотопим. Ако е необходимо да се коригира съставът на получаваната шлака, може да се внесат малки количества флюси. Като такива може да се използват железни стружки, пирит, а също и някои оборотни материали (гранулирана шлака, налепи, медни шликери и др.). Оборотните материали съдържат олово и други ценни компоненти, които при топенето могат да се извлекат от тях.

Продуктите на шахтовото топене най-често са сурово (черно) олово, шлака, газ и прах и в някои случаи шейн и шпейза. Оловото съдържа голямо количество примеси (мед, арсен, антимон, калай, благородни метали и др.) и се нуждае от допълнително рафиниране.

Шлакът е вторият течен продукт, получен в пещта. В нея са концентрирани компонентите на скалната маса. Поради трудната си редуцируемост цинковият окис преминава също в нея и съдържанието му достига от 5 до 20%. Освен него шлаката съдържа 22—28% силициев двуокис, 10—15% калциев окис, 32—36% железен окис, 2—7% двуалуминиев триокис. Освен това в шлаката се съдържа трудноразтворим цинков сулфид, който влошава свойствата ѝ.

Съдържанието на олово в шлаките може да стигне до 3%, но най-често е 0,8—1,5%. За да се осигури по-висока степен на извличане на оловото от концентрата и да се намалят до минимум загубите му, необходимо е топенето да се води така, че шлаката да съдържа колкото е възможно по-малко олово. Оловото в нея е механически увлечено под формата на капки метал или шейн, а също и на разтворен метал и шейн. Немалка част от загубите се пада на химически свързаното олово като силикати. Ето защо при избора на състав на шлаката трябва да се има пред вид възможността за свързване на оловния окис със силициев двуокис. Това налага при топенето да се получават основни шлаки, при които PbO не проявява основни свойства.

Върху съдържанието на олово в шлаките влияе не само режимът на топенето, но и свойствата им. Те трябва да имат ниска температура на топене (нисък температурен интервал на топене), за да се прегряват. Вискозитетът на шлаките трябва да бъде от 3 до 5 Р. За да се разделя добре шлаката от другите течни продукти, плътността ѝ трябва да бъде от 3200 до 3500 kg/m^3 .

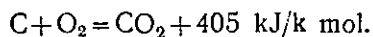
Шейн може да се получи като трети течен продукт на шахтовото топене. Шейните са сулфидни стопилки. Оловно-медните шейни съдържат 20% сяр, 10—15% мед, 10—15% олово, 40% желязо и 10% други елементи. Те са отличен колектор на благородните метали. Не винаги шахтовото топене се води до получаване на шейн. Обикновено върху това влияят режимът на топенето, конструкцията на пещта, избраната технологична схема за рафиниране на черното олово и не на последно място съдържанието на мед в изходния концентрат. Когато концентратът съдържа повече от 1% мед, при топенето се получава шейн. Свойствата и съставът му се подбират така, че да се осигури максимално възможната степен на извличане на оловото. Шейнът се топи при 900—950°C и има относителна плътност от 4,5 до 5,5.

Шпейзата е друг продукт на топенето. Тя представлява сплав от арсениди и антимониди на желязото, никела и кобалта. Получава се при високо съдържание на арсен, антимон, никел и кобалт в концентрата с цел те да се концентрират в нея. Има относителна плътност 6—6,5 и се топи при температура 1200—1250°C. В тигела на шахтовата пещ тя се разполага между шейна и оловото. Най-често шпейзата е под формата на кори и затруднява разделянето на течните продукти в пещта.

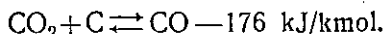
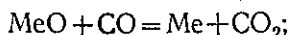
Прах. Напускащите шахтовата пещ газове отнасят със себе си голямо количество прах. В него се съдържат всички компоненти на шихтата, тъй като той е получен в резултат на триенето между частиците ѝ. Прахът може да се обогати на някои леснолетливи компоненти (кадмий, арсен, антимон и др.). След улавянето му от газа прахът се изпраща за преработка, която зависи от състава му.

Получаването на посочените продукти е резултат от протичащите процеси на редукция, щейно- и шлакообразуване в шахтовата пещ.

Пещта работи на принципа на противотока. В основата на шахтата ѝ се подава въздух под налягане. В най-долната част на пещта протичат процесите на горене на въглерода от кокса. В зоната на фокуса се намират нажежените късове кокс. Тук те изгарят по уравнението

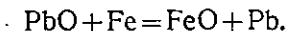


Това определя и най-високата температура в тази зона. Издигащите се нагоре под действие на вакуума в гърлото на пещта газове влизат в контакт с металните окиси на агломерата и осъществяват протичането на редукционни взаимодействия. Практически по-голямо значение в хода на топенето имат процесите на индиректната редукция с въглероден окис, получен по реакцията на Будоар-Бел. Реакциите на редукция могат да се изразят със следните уравнения:



Вероятността металните окиси да се редуцират от твърдия въглерод е по-малка, тъй като контактната повърхност между агломерата и кокса е малка. Освен това твърдофазните реакции протичат при по-висока температура. В зоната на фокуса на пещта могат да се редуцират някои трудноредуцируеми окиси или метални съединения (силикати) от получената вече течна фаза.

Като редуктори в хода на шахтовото топене могат да служат и някои метали, които имат по-голям афинитет към кислорода. Такова е например елементарното желязо. То може да редуцира оловния окис по реакцията

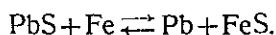
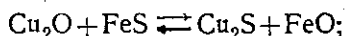
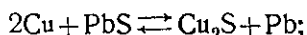
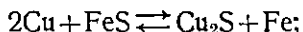


От изложеното следва, че най-голямо значение за редукцията има съставът на газовете, които носят активния редуктор — въглероден окис. Съставът на газовата фаза трябва да се избере така, че да се осъществи пълна редукция на оловния окис и другите негови съединения, но да не протече докрай редукцията на някои метални окиси — на първо място на желязния окис. По-

лучаването на елементарно желязо е нежелателно. Това налага атмосферата в шахтовата пещ да бъде умерено редукионна.

Шлакообразуването е неизбежно протичащ процес при топенето. Процесите на образуването на шлаката започват още при агломерационното пържене. Леснотопимите силикати се стичат към фокуса, разтваряйки в себе си и други силикати, и се разслояват в тигела на пещта. Преминавайки през фокуса, шлаката се прегрява.

Щейнообразуването е процес, изразяващ се в получаване на сулфидни стопилки в резултат на протичащи реакции на сулфидиране предимно на медта:



Реакциите на сулфидиране предшествуват реакциите на шлакообразуване, тъй като щейните имат по-ниска температура на топене.

2. Изменения на шихтата по височината на пещта

Работата на шахтовата пещ на противотоков режим обуславя голямото изменение на температурата по височината ѝ. Както бе посочено, по-важните физикохимични взаимодействия протичат при различни температури. В шахтовата пещ температурата се изменя в интервала от 150 до 1200°C. Това означава, че във всяка зона на пещта протичат различни взаимодействия.

В подготвителната зона температурата е 150—400°C. Тук се извършват процесите на нагриване на шихтата и отделяне на по-голяма част от влагата. Изпаряването на водата е благоприятно условие за поддържане на ниска температура на изходящите газове. В долните части на зоната се топи елементарното олово и започва редукцията на оловения окис.

В горната редукионна зона температурата е 400—700°C. Тук завършват процесите на дехидратация и започва редукцията на най-лесноредуцируемите окиси. Редукцията на двужелезния триокис и трижелезния четириокис протича до железен окис.

В долната редукионна зона температурата е 700—900°C. Концентрацията на въглеродния окис в тази зона е значително по-висока и създава условия за редукция на трудноредуцируемата част от шихтата. Тук започва редукцията на силикатите и феритите. Тя е по-интензивна в долните ѝ части, където протича редукция с твърд въглерод от течна стопилка. Тук протичат и процесите на щейно- и шлакообразуване.

В топилната зона (900—1200°С) завършват напълно започналите процеси на шлако- и щейнообразуване. Високата температура в зоната дава възможност за прегряване на материалите и подобряване на способността им да разтварят някои по-труднотопими компоненти на шихтата. Основна реакция в тази зона е процесът на горенето на кокса.

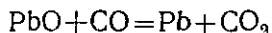
В зоната на тигела (850—950°С) се събират всички течни продукти. Те се разполагат в зависимост от плътността си. Най-отдолу е оловото с плътност 10,68 t/m³, следва шпейзата (6—7,5 t/m³), щейнът (4,5—5,5 t/m³) и шлаката (3,2 до 3,5 t/m³). През тези продукти преминава като тежки капки оловото и събира в себе си по-голяма част от разтворените в шлаката и щейна благородни метали.

Отнасяне на компонентите на агломерата при редукионното топене. Да проследим какви са измененията, които настъпват с отделните химически съединения, съдържащи се в агломерата.

Оловото в него е като елементарно олово, оловен окис, оловен сулфид, оловен сулфат, оловни силикати и ферити. Отнасянето на тези съединения е различно.

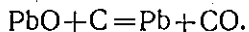
Елементарното олово се топи при ниска температура още в горните части на пещта и бързо се стича към тигела. То се филтрува през порестата шихта и разтваря в себе си значителни количества от редуцираните метали. Една част от него може да се окисли в зоната на фокуса отново до оловен окис, който се редуцира от твърдия въглерод или преминава в шлаката. В зоната на фокуса са налице условия за частично изпарение на оловото и отнасяне на парите от газовия поток. Една част от тях кондензира върху студените късове шихта. Така се осъществява непрекъснат кръговрат на оловото.

Оловният окис е лесно редуцируем. Редукцията му по реакцията

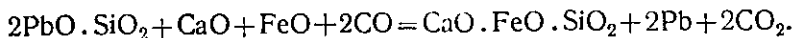


започва при температура 160—185°С. Полученото елементарно олово има отнасяне, аналогично на отнасянето на елементарното олово от агломерата.

Оловният окис може да се редуцира и от твърдия въглерод по реакцията

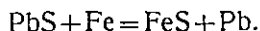


Тя протича едва в топилната зона. Тук се редуцира главно вторичният оловен окис, получен при разлагането на силикатите. Редукцията на феритите протича при значително по-ниски температури до олово и железен окис. Оловният окис от силикатите се редуцира предимно в течно състояние. Благоприятно върху редукцията се отразява присъствието на основни окиси:

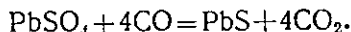


Оловните силикати, преминали в шлаката, могат да се редуцират и от твърдия въглерод при преминаването им през нажежените късове кокс.

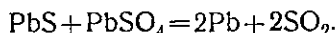
По-голяма част от оловния сулфид преминава в шейна. Една част може да взаимодействува с желязото по реакцията



Оловният сулфат се редуцира предимно от въглеродния окис:



Над 1000° редукцията му може да се осъществи и от твърдия въглерод. Оловният сулфид и оловният сулфат взаимодействуват до елементарно олово по реакцията



При наличност на кисели окиси (силициев двуокис) може да протече термична дисоциация по реакцията



На протичането на изброените реакции се дължи десулфуризацията в шахтовата пещ.

Желязото в агломерата се съдържа като висши железни окиси или железен сулфид. Редукцията на железните окиси трябва да се води до железен окис, който преминава в шлаката. Една част от железния сулфид преминава в шейна.

Медта в агломерата се съдържа като окиси, силикати, ферити и сулфиди. Редукцията на окисите протича до получаване на елементарна мед, която се разтваря в оловото. Силикатите и феритите се редуцират в течно състояние. Елементарната мед и купроокисът в присъствие на сира могат да се сулфидират и да преминат в шейна.

В шахтовата пещ медта се разпределя между оловото и шейна. Разтворената в оловото елементарна мед създава допълнителни затруднения при изпускането му от пещта.

Цинкът е свързан като окиси, ферити, цинков сулфид и цинков сулфат. Редукцията на цинковия окис при температура над 1000°С води до образуване на цинкови пари, които се изнасят с газовете и най-често там се окисляват повторно. Неизлетелият цинков окис се разтваря в шлаката. Цинковият сулфид се разпределя между шлаката и шейна и влошава свойствата и на двата продукта, като създава допълнителни затруднения при топенето.

Кадмният е свързан като кадмиев окис, който е лесноредуцируем. Елементарният кадмий преминава в праха, поради което той може да служи като суровина за добиването му.

Арсенът и антимонът са главно като арсенати и антимонати. Арсенатите могат да се редуцират до елементарен арсен или As_2O_3 , които са летливи. Една част от арсена преминава в черното олово. Антимонът има аналогично отнасяне. При добиването на четвърти течен продукт — шпейза, арсенът и антимонът преминават в нея.

Благородните метали се разтварят в оловото и по-малка част в щейна и шпейзата.

Скалната маса участва в процесите на шлакообразуване.

3. ПРАКТИКА НА РЕДУКЦИОННОТО ТОПЕНЕ

Устройство на шахтовата пещ. Използуваните днес шахтови пещи имат правоъгълно сечение. На фиг. 34 е даден напречен разрез на пещта.

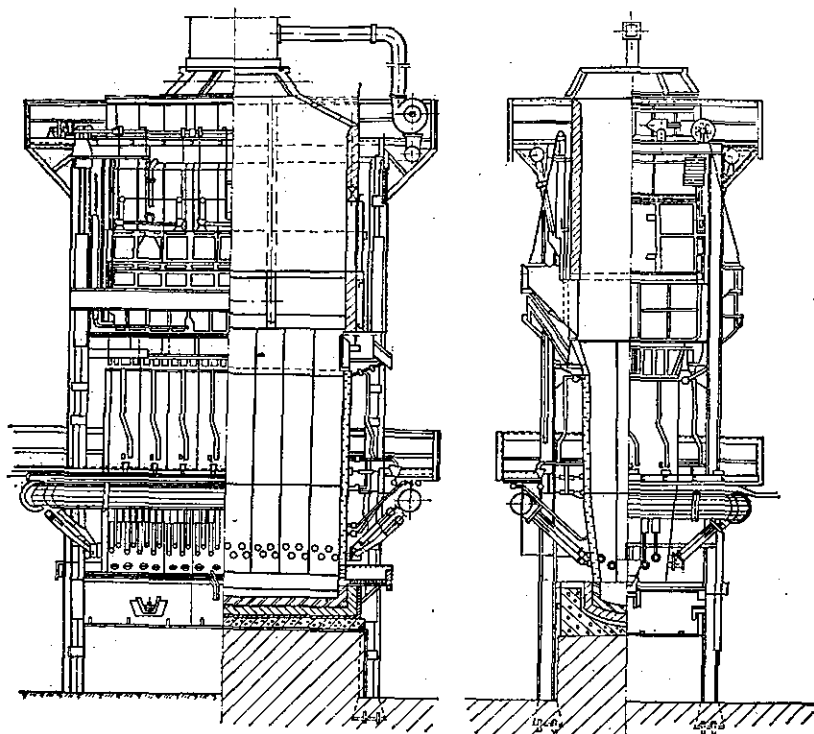
Основните конструктивни елементи на шахтовата пещ са: тигел, шахта и гърло. Масата на получените в пещта течни продукти и стълба шихта е голяма. Това изисква използваният фундамент да може да поеме патоварването им. Най-често фундаментът е стоманобетонен. Височината му зависи от начина на изпускане на течните продукти.

Тигелът на пещта се изгражда непосредствено над фундамента върху дебел лист ламарина. Вътрешно се облицова с два реда шамотни тухли и магнезитова облицовка с форма на обратен свод. Размерите на тигела (дължина и широчина) са равни на размерите на шахтата, а дълбочината му зависи от съдържанието на олово в шихтата и е в границите 0,5—0,9 m. Ако при топенето се получава щейн, той се изпуска заедно с шлаката и се разделя във външен утаител (отстойник).

Шахтата е изградена от един или два реда кесони. Напречното сечение в областта на фурмите се нарича „ефективно“. То има широчина от 1,2 до 1,5 m. Дължината му зависи от производителността на пещта и е най-често 4,5—5,5 m, а площта му е 6—7 m². Ефективната височина (разстоянието от фурмите до площадката за зареждане) е 4—5 m, а общата височина се определя от ефективната. Цялата шахта е кесонирана. Кесоните в надлъжните стени са под наклон 150—300 mm на един метър от височината на пещта. В надлъжните кесони са разположени отворите на фурмите за подаване на въздуха. Те са 2—3 за всеки кесон. Диаметърът на фурмите е 100—125 mm. Въздухът се подава по общ за всички фурми въздухопровод.

Един от конструктивните параметри на пещта е фурменото отношение. То представлява отношение на отворите на фурмите към ефективното сечение на пещта. Най-често то е 2—3%. При зададено фурмено отношение може да се определи общият брой на фурмите.

Гърлото на печта се изгражда от огнеупорни тухли. То лежи на колони. Това позволява при необходимост да се подменят кесоните. В основата му от двете надлъжни стени се намират отворите за зареждане на печта с шихта.



Фиг. 34, Общ вид на шихтова печ за редуционно топене

Някои конструктивни параметри на шахтови пещи са дадени в табл. 6.

Практическо провеждане на шахтовото топене. Редуционното топене се извършва в непрекъснато действащи шахтови пещи. Работата им може да се раздели на следните периоди: пусков, период на нормална експлоатация и период на спиране.

Пусковият период е кратковременен — 10—14 часа. През този период се извършва сушене и нагряване на тигела и постепенно нормализиране на зареждането на печта с шихта.

Периодът на нормална експлоатация обхваща следните операции: зареждане на печта с шихта, изпускане на течните продукти на топенето, подаване на въздух и отвеждане на газовете.

Конструктивни параметри на шахтови пещи

Завод	Размери в областта на фурмите			Ефективна височина, mm	Брой фурми	Диаметър на фурмите, mm	Фурмено отношение, %
	Дължина d, m	Ширина ш, m	сф. сеч., m ²				
Трейл — Канада	6,86	1,88	12,9	5080	78	63	1,89
Херкулениум — САЩ	4,88	1,22	6	6096	24	114	4,08
Сан Гавино — Италия	4,5	1,0	4,5	—	—	—	—
Шопенице — Полша	2	—	3,14	7500	18	70	2,2

Зареждането с шихта се извършва през отворите за зареждане. Подават се на порции отделните съставни части на шихтата (агломерат, кокс и оборотни материали). Те се зареждат на слоеве в пещта. Височината на стълба шихта се поддържа постоянна. Тя най-често е 4—5 m при нормален режим на работа. Отворите за зареждане на агломерат и кокс се сменят периодично. При нормална работа на пещта шихтата образува равномерен слой, по който се наблюдават сини пламъци от доизгаряния въглероден окис.

Изпускането на течните продукти — олово, шлака и щейн, се извършва непрекъснато.

Оловото се изпуска през сифон, разположен в надлъжната стена на пещта. Изпускането на шлаката може да се извършва периодично и непрекъснато. Непрекъснатото изпускане се осъществява през сифон, подобен по устройство на този за изпускане на оловото. За първи път сифонно изпускане на шлаката е въведено в ОЦЗ — Кърджали. То има редица съществени предимства: по-плавен ход на топенето, икономия на ръчен труд за прогаряне на шлаковия отвор, по-нормална работа на оловния сифон. Ако при топенето се е получил щейн, той се изпуска заедно с шлаката.

Подаването на въздуха се извършва през фурми, разположени в основата на шахтата на един или два реда. Налягането му е 50—150 mm Hg. Обогащаването на въздуха с кислород до 25% води до увеличаване на производителността на пещите с 15—20%. Задължение на обслужващия персонал е да следи за изправността на фурмите. Потъмнелите фурми са показател за отлагане на шлака по вътрешните им повърхности.

Газовете напускат шахтовата пещ с температура 150—200° C. Отвеждането им се извършва през газоход, разположен в центъра на гърлото на пещта. След охлаждането им те постъпват в ръкавни филтри за улавяне на праха.

Технологичният контрол при нормална работа на пещта се състои в контрол на температурата на изходящите газове, охлаждащата вода и разхода на въздух, на вакуума в гърлото на пещта, измерване на количеството, температурата и запрашеността на изходящите газове. Измерват се също и количествата на компонентите на шихтата, количеството и съставът на получените продукти и съдържанието на олово в шлаките.

Технологичните показатели за работата на някои шахтови пещи са дадени в табл. 7.

Таблица 7

Заводи	Специфична производител- ност, t/m 24 h	Съдържание на олово в шлаката, %	Разход на кокс по отно- шение на ших- тата, %	Извличане на оловото в ра- финиран ме- тал, %
ОЦЗ Кърджали	64,5	1,8	12—14	92,50
КЦМ—„Д. Благоев“	48,2	1,8	12—14	93,45
Чемкетн—СССР	50,4	1,3	13	94,1
Електроцинк—СССР	41,4	2,2	14	93,6
Шопенице—Полша	37,7	1—3	12—14	93,45
Сан-Гавино—Италия	90	0,8	8	97,0

Неизправностите при работата на шахтовите пещи могат да настъпят в резултат на нарушение на някои от основните техно-
логични показатели. Най-често те са: образуване на налели в гор-
ната част на шахтата, в тигела; студен в горещ ход на пещта;
замръзване на фурми; замръзване на шлаков отвор. Отстранява-
нето им се извършва чрез отстраняване на причината, предизви-
кала нарушението. За отстраняване на някои нарушения е необ-
ходимо временно спиране на пещта. При отстраняване на повре-
ди в конструкцията на пещта тя може да се спре за няколко
часа. Малките шахтови пещи имат топлинен резерв за 8—10 ча-
са, а по-големите — за едно денонощие.

При спирането за по-продължително време или при капитален
ремонт е необходимо да се спазва специален режим на спиране.
Отначало се подават няколко порции шлака. След това, за да се
понижи температурата на изходящите газове, се подава варовик.
Височината на слоя шихта се намалява, а налягането на въздуха
се понижава. След като се разтопи всичката шихта, спира се
въздухът. Предварително трябва да се премине на периодично
изпускане на шлаката. Остатъците в пещта се изгребват ръчно,
след като се демонтират един или няколко кесона.

VI. РАФИНИРАНЕ НА СУРОВО ОЛОВО

1. ЦЕЛ И СЪЩНОСТ НА РАФИНИРАНЕТО

Суровото олово е главният продукт на редукиционното шахтово топене. Голяма част от примесите, съдържащи се в суровината, се разтварят и преминават в него поради това, че окисите им се редуцират заедно с оловния окис при топенето. Най-често срещаните примеси са мед, злато, сребро, бисмут, арсен, антимон, калай и др. Съдържанието им достига 1—4%.

Примесите влошават механичните свойства на оловото и устойчивостта му на действието на някои химични реагенти, възможността за получаване на глец, бои и други оловни съединения. Ето защо във всички случаи суровото олово се подлага на рафиниране.

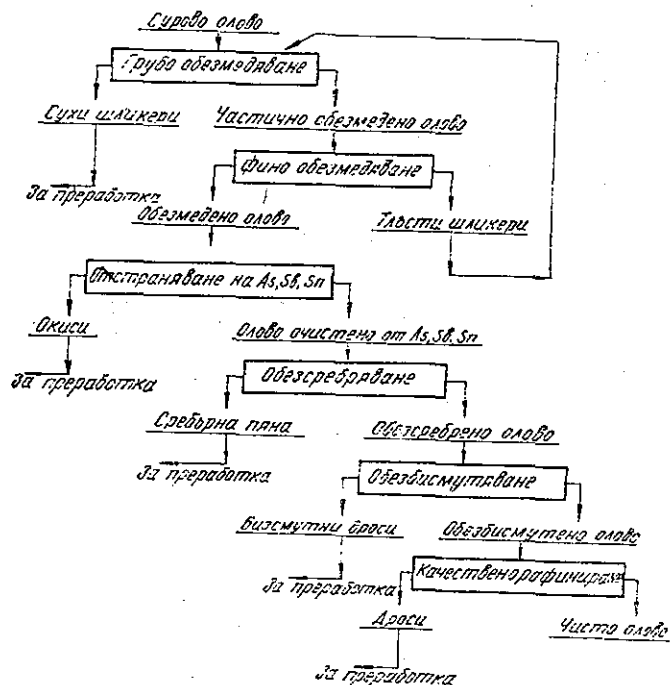
От друга страна, металните примеси имат висока стойност и трябва да се извлекат. Следователно целта на рафинирането е не само да се отстранят примесите, но и да се концентрират в получените полупродукти. При преработката им могат да се получат някои метали — злато, сребро, антимон, бисмут, мед.

Използваните методи за рафиниране на оловото са два: пирометалургичен и електролиза.

Пирометалургичният метод е периодичен. Състои се от няколко последователно провеждани операции. При всяка от тях се отстраняват един или група примеси. За целта се използват ограничената разтворимост на примесите в оловото или способността им да образуват химични съединения (сулфиди, окиси). Най-напред от оловото се отстранява медта. Прилагат се методите ликвация и сулфидиране. След нея се отделят арсенът, антимонът и калаят чрез окисление. Отстраняването на благородните метали се извършва, като към оловото се прибави цинк. Някои технологични схеми предвиждат при следващата операция да се отдели цинкът чрез хлориране, вакуумиране или окисление. Най-накрая се отстранява бисмутът с добавки на калций и магнезий. След обезбисмутяването се провежда качествено рафиниране. С него се цели да се отстрани излишъкът от калций, магнезий и антимон, а когато не е отстранен, предварително се отстранява и цинкът. Схемата на пирометалургичното рафиниране е показана на фиг. 35.

Рафинирането се провежда в рафинационни котли (фиг. 36). Те имат вместимост от 50 до 300 и повече тона олово. Нагряването им се извършва с мазут, твърдо гориво или електрически ток. Рафинационните котли се разполагат в два реда в рафинационния цех и се обслужват с мостов кран. Разбъркването на оловото се извършва с преносими бъркачки, а прехвърлянето му от един котел в друг — с оловни помпи. Продуктите на рафинирането се снемат с перфорирани лъжици или други приспособле-

ния. Пирометалургичното рафиниране позволява да се очисти олово с голямо количество примеси. То има няколко недостатъка, а именно: процесът е периодичен, получават се голямо количество полупродукти, разходът на реагенти и топлина е голям.

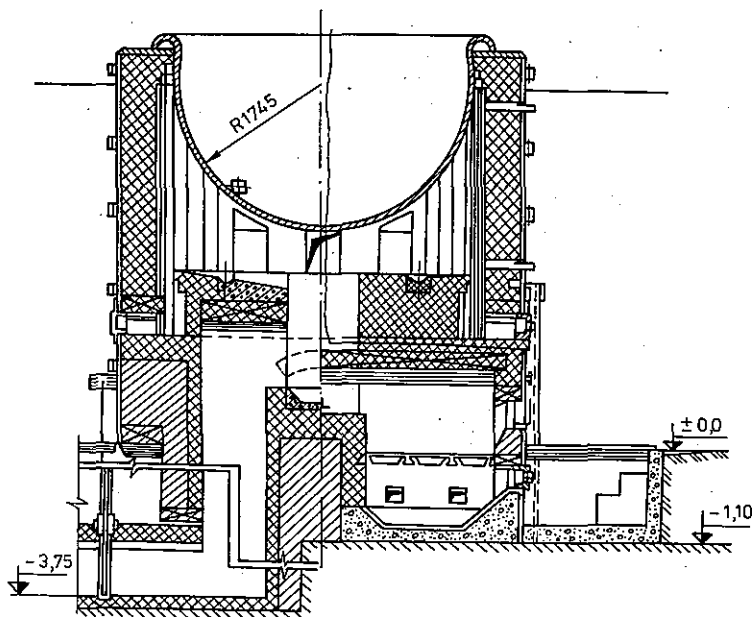


Фиг. 35. Технологична схема на пирометалургично рафиниране на суровото олово

Електролизното рафиниране на оловото в минералните киселини — солна, сярна и азотна, е невъзможно. Като електролит се използва разтвор на силикофлуороводородна или сулфаминова киселина. Основното предимство на метода е отстраняването на всички примеси само с една операция. Полученият шлак е сложна полиметална сплав, от която трудно се извършва разделянето на металите.

2. ОБЕЗМЕДЯВАНЕ НА ЧЕРНОТО ОЛОВО

Изборът на метода за обезмедвяване се извършва въз основа на диаграмата на състоянието на системата олово — мед. Двата метала имат ограничена разтворимост. При понижаване на температурата разтворимостта на медта в оловото се понижава. Така на-

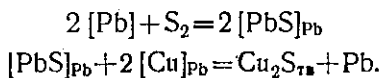


Фиг. 36. Рафинационен котел

пример при $750-800^{\circ}\text{C}$ оловото може да разтвори до 17% мед, но при температура 326°C — само $0,06\%$ мед. Неразтворената при тази температура мед се отделя на повърхността на оловото като шликери. Някои изследователи смятат, че на повърхността изплува твърд разтвор на медта и оловото. От казаното следва, че отделянето на медта се извършва чрез ликвация (разслояване). Това е процес, при който еднородността на стопилката се нарушава при постоянна температура или при понижаване на температурата. Ликвационното отделение може да се осъществи и чрез използване на добавки, които образуват неразтворими в оловото съединения.

Минималното съдържание на мед, определено от разтворимостта ѝ в оловото, на практика трудно се достига. Най-често оловото след грубото обезмедяване съдържа $0,08-0,1\%$ мед. При високо съдържание на арсен и антимон, които образуват с медта интерметални съединения и твърди разтвори, съдържанието на медта може да достигне по-малко от $0,06\%$.

Практически пълното отстраняване на медта се извършва с добавка на сяр, към която медта има по-голямо сродство от оловото. Освен това образуваният купросулфид не се разтваря в оловото. Взаимодействията могат да се изразят с реакциите



Съдържанието на мед след обезмедяването със сяра достига 0,0015—0,0005%.

Практическо провеждане на обезмедяването. То се извършва на два стадия: грубо (ликвационно) обезмедяване и фино обезмедяване (повторна ликвация).

Ликвационното обезмедяване, наречено още грубо, от своя страна се извършва на два периода. При температура 450—500° С се отстраняват сухи шликери. Те съдържат 15—20% мед и се преработват самостоятелно за извличането ѝ. Някои заводи практикуват подсушаване на шликерите с коксов прах. Той спомага за отделянето на увлечените капки олово в тях.

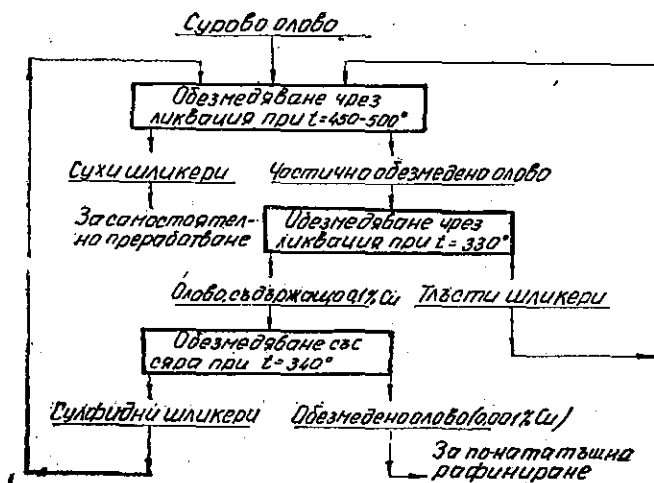
Вторият стадий на ликвация се извършва в друг рафинационен котел. В него температурата се понижава до 330—340° С. Снетите шликери съдържат до 95% олово и се наричат „тлъсти“. Съдържанието на мед в тях е 3—5%. Обикновено те са оборотни.

Финото обезмедяване със сяра се извършва при 330—340° С. Сярата се внася на порции. При разбъркването на оловото на повърхността му изплуват сулфидни, медни шликери. Те съдържат 5—10% мед и 85—90% олово. Преработват се заедно със сухите медни шликери. Схемата на обезмедяването е показана на фиг. 37.

Този метод на обезмедяване е най-често използваният. За отстраняване на основния му недостатък — периодичността, напоследък се разработват методи за непрекъснато обезмедяване. То се извършва в отражателна пещ с дълбочина на ваната 1—1,5 m и с добавка на богат сулфиден оловен концентрат. Рафинираното олово се изпуска посредством сифон, чието ниво е на дъното на пещта, където температурата на оловото е 330—340° С.

Преработването на медните шликери се извършва в отражателни пещи при температура 950—1050° С. При топенето се добавя коксов ситнеж и 3—4% сода. Получават се олово и содов щейн.

Днес за топене на медни шликери се използват късбарабанни пещи. Те представляват хоризонтален цилиндър с диаметър 3100 mm и дължина 4111 mm. В двете основи на цилиндъра се намират отвори за зареждане и за отвеждане на газовете. Вътрешно пещта е изградена с три слоя огнеупорни тухли. Шликерите се топят с добавка на 3% сода и 0,50% коксов ситнеж. Получават се три течни продукта, които след отстояване могат да се отделят самостоятелно. Тези продукти са олово, щейн и шпейза. Отворите за изпускане на течните продукти са най-често три и са разположени в една от основите на цилиндъра.



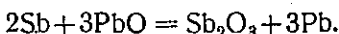
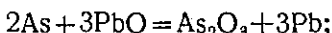
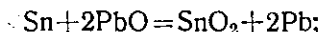
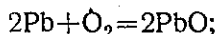
Фиг. 37. Технологична схема на обезмедяване на суровото олово

3. ОМЕКОТЯВАНЕ НА ОЛОВОТО

Антимонът повишава твърдостта на оловото и затова операцията на отстраняването му се нарича омокотяване.

Омокотяването е процес на рафиниране, при който се отделят арсенът, антимонът и калаят. То се основава на по-високото сродство на примесите към кислорода в сравнение с оловото. Получените окиси са неразтворими в оловото и могат да се отстранят от повърхността му. Практически рафинирането се извършва по два начина: пирометалургично (огнево) или алкално.

Огневото рафиниране се провежда при температура 700—900°С в отражателни пещи. Примесите се окисляват предимно от кислорода на въздуха. Това окисление се извършва и от оловния окис, който се образува по следните реакции:



Металните окиси при работните температури образуват с оловния окис следните съединения: оловен станат ($\text{PbO} \cdot \text{SnO}_2$), оловен арсенат ($3\text{PbO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$) и оловен антимонат ($3\text{PbO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$). Те не се разтварят в оловото и могат да се отделят от повърхността му като шлака. При високо съдържание на калай, арсен и антимон в оловото поради различния им афинитет към кислорода

може да се отделят поотделно калаена, арсенова и антимонова шлака.

Отражателните пещи са с производителност 30—300 t олово в денонощие. Дълбочината на ваната на пещите е 30—80 см. Окисляването се затруднява от неразтворимостта на оловния окис в оловото. Ето защо, за да се ускори процесът, то се продухва със състен въздух, водна пара или вода. Може да се внася и глеч в количество 6—7%.

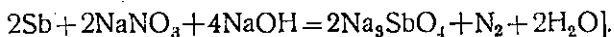
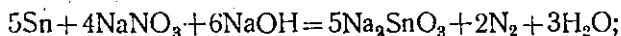
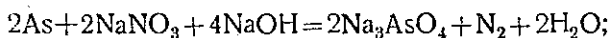
Недостатъци на метода са високата температура, високият разход на гориво, загубите на олово от изпарението му, ниската степен на извличане на оловото. Периодично огнево рафиниране се прилага и днес в някои заводи — Хару — ГФР, Бинсвелдхамер — ГФР, Лаварион — Гърция, и др.

При по-висока производителност се осъществява непрекъснатото рафиниране. За първи път то е внедрено в практиката на завода Порт Пири — Австралия, а след това и в завода Окер — ГФР, и Бункерхил — САЩ.

Алкално-окисителното рафиниране на оловото е предложено за първи път от Г. Харис. Независимо от по-късното му откриване (1919 г.) поради съществения му предимства методът има по-широко приложение и до днес по-голяма част от оловото се рафинира алкално.

Окисляването на примесите тук се извършва при температура 420—450° С. Разтопеното олово се пропуска през стопилка от селитра (NaNO_3), сода каустик (NaOH) и готварска сол. Натриевият нитрат се разлага първоначално на натриев нитрит и атомен кислород, а след това натриевият нитрит се разлага на натриев окис, азот и кислород. Освободеният атомен кислород заедно с кислорода от въздуха окислява примесите. Содата служи като източник на натриев окис, който свързва оловния окис с другите метални окиси до алкални станати, арсенати и антимонати. Окислението при активно участие на Na_2O . PbO .

Сумарно изразени, реакциите на окислението са следните:



Алкалната стопилка може да разтвори определено количество Na_3AsO_4 , Na_3SbO_4 , Na_2SnO_3 . За да се увеличи разтварящата й способност, трябва да се прибавят нови количества селитра. Благоприятно върху поглъщащата способност на стопилката влияе и натриевият хлорид, който понижава вискозитета й. Арсенът се отстранява до съдържание 0,01—0,001%, калаят — до 0,01% и антимонът — до 0,25—0,025%.

Количествата на реагентите се определят по табл. 8 за разходните коефициенти.

Алкалната стопилка съдържа арсенатите; станатите и антимо-ните, а също и излишъка от реагентите.

На практика алкалното рафиниране се провежда посредством харис-апарат. Схемата му е дадена на фиг. 38. Той се мон-

Таблица 8

Разход на реагенти при алкално-окислителното рафиниране

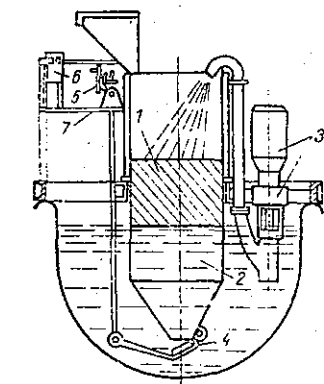
Отстраняван примес	Необходими реагенти за отделяне на 1 kg примеси	
	NaOH, kg	NaHCO ₃ , kg
Арсен	2,90	1,10
Калай	1,92	0,52
Антимон	1,52	0,63

тира над котела, в който е прехвърлено оловото след обезмедяването. Содата и готварската сол се внасят ръчно, а селитрата се подава от бункер и захранващо устройство на порции. Посредством една или две циркуляционни помпи при отворен шибър на реакционния цилиндър оловото преминава през стопилката. При насищането му тя става гъста и рафинирането се затруднява. Ето защо, ако рафинирането не е завършило, стопилката се под-

меня в нова порция. Извеждането на наситената алкална стопилка се осъществява механизировано. При затваряне на шибъра нивото на оловото в цилиндъра се повишава и стопилката изтича.

Преработването на алкалната стопилка се извършва с цел да се регенерира содата и да се извлекат арсенът, антимонът и калаят. Тази преработка най-често представлява неколkokратно хидрометалургично избирателно разтваряне.

При съдържание на един от примесите, какъвто е случаят в нашите заводи, при които стопилката е богата на антимон и бедна на арсен и калай, преработването се извършва в отражателни печи с добавяне на



Фиг. 38. Апарат за алкално окислително рафиниране

1—слой основа; 2—олово; 3—електродвигател и помпа; 4—клапан; 5—маховик; 6—работна площадка

редуктор. При топенето се получава оловно-антимонова сплав и содова шлака, която се добавя при преработването на медните шликери за получаване на содов щейн.

В практиката намира приложение и непрекъснатото омекотяване на оловото. То се провежда в отражателни

печи. Обикновено цехът разполага с две печи, едната от които е резервна. Окислението се извършва от въздух, подаван с налягане 2—2,5 at през стоманени тръби. Шлакът е отделен на повърхността. Тя се преработва най-често чрез редукиционно топене. Оловото изтича непрекъснато по улей и се събира в междинна пещ, откъдето непрекъснато изтича за обезсребряване.

4. ОБЕЗСРЕБРЯВАНЕ НА ОЛОВОТО

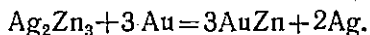
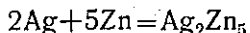
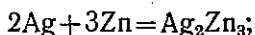
Оловото, получено в шахтовите печи, съдържа значителни количества злато и сребро. Те преминават в него при редукиционното топене поради това, че то притежава добра разтваряща способност спрямо благородните метали. Така например съдържанието на сребро в оловото е 0,3—5 kg/t, а златото—0,5—50 kg/t. Извличането на сребро и злато при редукиционно топене е 75—95% от общото му съдържание в концентрата.

Целта на обезсребряването е да се отделят тези примеси в продукт, който може да се преработи след това за извличането им.

В миналото обезсребряването се е извършвало чрез зайгерование и купелация. И двата метода са напълно изместени от метода на Паркес. Той се основава на способността на златото и среброто да образуват с цинка интерметални съединения, които не се разтварят в оловото и могат да се отделят на повърхността му като сребърна пяна. В табл. 9 са дадени съединенията и техните температури на топене.

Най-стабилно от тези съединения е AuZn . Ето защо първата сребърна пяна е по-богата на злато и ако съдържанието му в оловото е по-високо, тя може да се преработи самостоятелно.

Основните химически взаимодействия са следните:



Върху обезсребряването силно влияят примесите, които се съдържат в оловото. Най-общо те могат да се разделят на две гру-

Таблица 9

Температури на топене на интерметалните съединения

Съединения	Ag_2Zn_3	Ag_2Zn	AuZn_4	Au_5Zn_5	AuZn_3
Температура на топене, °C	685	636	725	644	475

пи. Към едната група се отнасят примесите, които образуват с цинка съединения и увеличават разхода му. Такива са желязото, арсенът и телурът. Това изисква цинкът, който се използва, да не съдържа желязо, а арсенът и телурът да бъдат предварително отстранени. Към другата група се отнасят бисмутът и калаят, които не взаимодействуват с цинка, но остават в оловото.

Разходът на цинк се определя в зависимост от състава на оловото. Съществуват и емпирични формули за определянето му. Най-често използвана от тях е формулата на Мюлденхауер:

$$\text{Zn} = 10,39 + 0,33\text{Ag},$$

където

Zn е разходът на цинк за 1 t олово, kg;

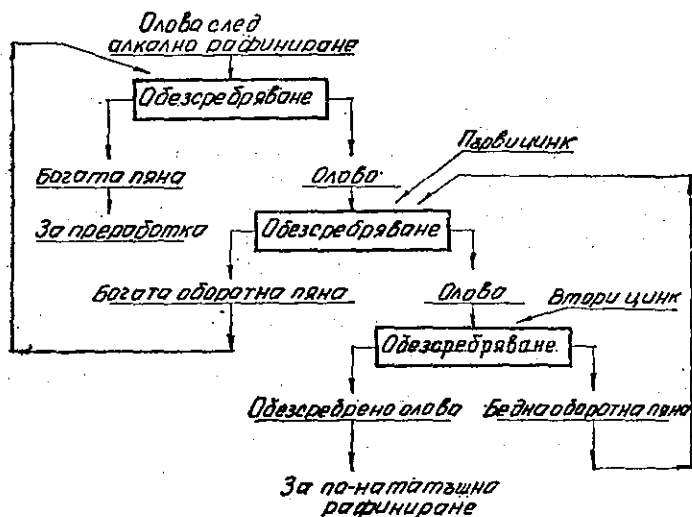
Ag — съдържанието на Ag в 100 kg олово, g.

На практика всеки завод въз основа на температурата и състава на оловото определя разходните норми.

Практическо провеждане на обезсребряването. То се извършва в стоманени рафинационни котли. Рафинирането започва при температура 480°С с внасяне на бедната сребърна пяна от предишната операция и всичкия цинк. След 20—30 min се сема богатата пяна, която се изпраща на преработка за извличане на златото и среброто от нея. Тази пяна съдържа 5—6% сребро, 20—25% цинк и 70—75% олово. Количеството ѝ е 2—3% от количеството на оловото. Обезсребряването продължава, като оловото се охлажда до 330—340°С. През това време от повърхността му се сема бедна пяна, а стените на котела се остъргват непрекъснато. Бедната пяна съдържа 0,51% сребро, 3—5% цинк, 94—96% олово. Количеството ѝ е 7—10% от това на оловото. Обезсребряването продължава 10—14 часа. Снемането на пяната се извършва ръчно с перфорирани лъжици или посредством преса за изцеждане на оловото. В същия рафинационен котел оловото се подготвя за следващата операция и се вземат проби за анализ по следния начин. При 360°С от него се сема проба, която трябва да съдържа сребро 5 g/tPb, а при 420°С се взема друга проба, в която съдържанието на среброто е 10—15 g/tPb. Описаната технология на обезсребряване се прилага в ОЦЗ Кърджали. Освен на една порция цинкът може да се внесе двукратно, но в този случай количествата и броят на междинните продукти са по-големи. Такава технологична схема е дадена на фиг. 39.

По-производителен е методът на непрекъснатото обезсребряване. Той се различава от периодичното по апаратурното оформление. Рафинирането се извършва в котли с бъчвообразна форма и голяма дължина на ваната, която дава възможност да се поддържа температурна разлика от 700°С на повърхността до 330°С на дъното на котела. Цинкът се подава на порция, образуваща слой с дебелина 1 m. Оловото преминава през

цинка непрекъснато, при което се филтрува. По този начин слой цинк се обогатява с благородни метали от преминалите в него интерметални съединения. Съдържанието на сребро в него може да достигне 15—20%. След като се насити, слой цинк се под-



Фиг. 39. Технологична схема на обезсребряване с трикратно снемане на пяна

меня. Оловото се изпуска непрекъснато посредством сифонна тръба, която стига до дъното на котела. Така през нея се отвежда оловото, чиято температура е най-ниска и в което примесите са в най-малко количество. Предимствата на непрекъснатото рафиниране са по-висока производителност, по-нисък разход на цинк и образуване на по-богата сребърна пяна.

Сребърната пяна се преработва с цел да се отделят оловото и цинкът от нея и да се получи сребърно-златна сплав. Преработването се извършва чрез следните операции:

1. Ликвационно топене, което има за цел да се отдели механически увлеченото олово в пяната. То се извършва в барабани пещи под покритие от редуктор.

2. Снетата обогатена пяна се смесва с 3—4% редуктор и се подлага на дестилация за отделяне на цинка като пари. Парите се улавят и втечняват в кондензатор. Цинкът се разлива и използва за обезсребряване.

3. Твърдият остатък от дестилацията съдържа 40—50% благородни метали. Той се подлага на купелиране. В купелационната пещ температурата е 1000—1100° С. Получава се оловен окис, който изтича от пещта под действието на въздух, подаван през

тръбички в задната ѝ част: Течният остатък е сплав „доре“ (сребрно-златна сплав), която се преработва за отделяне на среброто и златото.

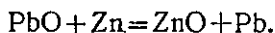
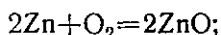
5. ОТСТРАНЯВАНЕ НА ЦИНКА

След обезсребряването оловото съдържа 0,5—0,7% цинк. Той повишава твърдостта и влошава обработваемостта на оловото. Това налага провеждането на операция за пълното му отделяне. Остатъчното съдържание е 0,0016 до 0,0025%.

Отстраняването на цинка се основава на високото му сродство към кислорода и хлора, а също и на ниската му температура на кипене. Ето защо основните методи са: окисление, хлориране и вакуумиране.

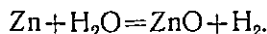
Окислението се извършва по няколко метода: огнево, окисление с водна пара и алкално окисление.

Огневото окисляване на цинка е подобно на огневото омекотяване на оловото. То се извършва в отражателни пещи при температура 800°С. Цинкът се окислява от кислорода или оловния окис по реакциите



За ускоряване на процеса през ваната може да се продухва съгъстен въздух. Процесът се улеснява от неразтворимостта на цинковия окис в оловото. Една част от него излита и се отнася с газовете. Основните недостатъци на процеса са: висок разход на гориво, голяма продължителност, тежки и нехигиенични условия за труд.

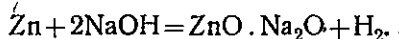
Окисляването с водна пара се извършва при температура 750—800°С в котли. То се основава на реакцията



Водата се подава под налягане и получената пара разбърква оловото, при което участва в химическите взаимодействия. За да се намалят загубите от прахоотнасяне, върху котела се поставя капак и се създава вакуум. В получените шлаки преминава освен цинк голяма част от оловото, което е като оловен окис или механически увлечено.

Този процес е по-интензивен, но не намира голямо приложение поради голямото износване на рафинационните котли.

Алкалното окисление също се провежда в рафинационни котли при температура 400—450°С. Поради по-високото сродство на цинка към кислорода може да не се внася селитра. Основното химическо взаимодействие е

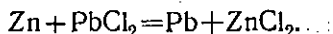


Реакцията е екзотермична, а това дава възможност процесът да се провежда като автотермичен. В ОЦЗ — Кърджали, отделяне на цинка чрез самостоятелна операция не се извършва, тъй като при качествено рафиниране, провеждано след обезбисмутването, за да се отстранят антимоът, калцийт и магнезийт, може да се окисли и цинкът. Така съдържанието му достига 0,001%.

Хлорирането се извършва чрез продухване на разтопеното олово с газообразен хлор. То се провежда при 400°С. Хлорът свързва част от оловото и цинка:



Цинковият и оловният хлорид имат ниски температури на топене. Когато съдържанието на цинк в оловото се понижи, по-голяма част от него се хлорира по реакция (2). Това налага бързо отвеждане на цинковия двухлорид, получен по реакцията



Котлите, в които се извършва рафинирането, са снабдени с реакционен съд. В него се подава определено количество хлор, а оловото посредством помпа циркулира през съда до пълно отделяне на цинка. Основните предимства на метода са малка продължителност, нисък добив на хлориди, нисък разход на хлор. Основният му недостатък е работата с отровния газ хлор.

Вакуумирането се основава на разликата в парния натиск на цинка и оловото. То се извършва при температура 610—630°С в рафинационни котли с херметичен капак, под който се създава вакуум (остатъчно налягане 0,20 mm Hg). Цинкът, който се отделя от ваната, се отлага на вътрешната повърхност на капака. Той съдържа до 40% олово и се връща за обезсребряване. Това е и основното предимство на метода. Дълбоко почистване на цинка без изпарение на по-голяма част от оловото е невъзможно.

Вакуумно обезцинковане е осъществено в много металургични заводи — Порт Пери — Австралия, Рьоншер — ГФР, Селби — Нигерия.

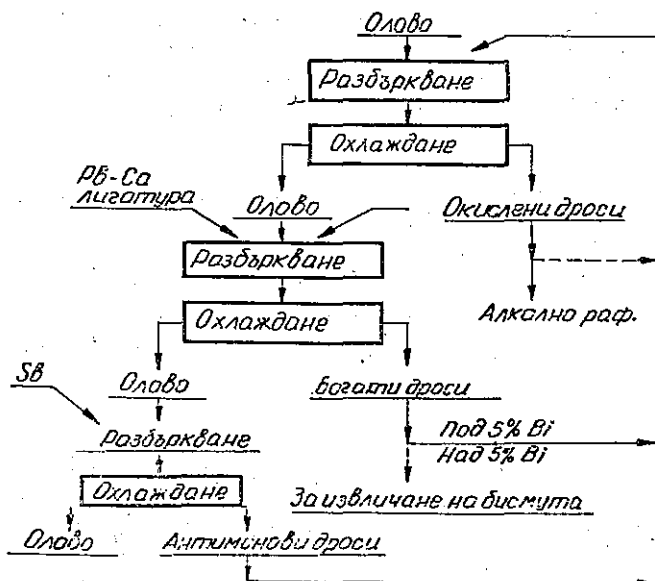
6. ОБЕЗБИСМУТЯВАНЕ НА ОЛОВОТО

Съдържанието на бисмут в оловото зависи от състава на концентрата. Много малки количества от бисмут в оловото влошават корозионната му устойчивост, качествата на оловното белило и го правят негодно за производство на акумулатори.

Най-често прилаган метод за отделяне на бисмута е методът на Крол. При него обезбисмутяването се извършва чрез добавяне на калций и магнезий. Този метод се основава на способността на бисмута да образува с калция и магнезия следните интерметални съединения: Bi_2Ca_3 , Bi_3Ca , Bi_2Mg_3 . Те не се разтварят в оловото и могат да се отделят на повърхността му като бисмутни дроси. Интерметални съединения с калция и магнезия образува и оловото (Pb_3Ca , PbCa , PbCa_2 , PbMg_2). Сродството на бисмута към калция и магнезия е по-голямо и затова той може да измести оловото от неговите съединения.

Изследванията показват, че при самостоятелна употреба на калция съдържанието на бисмута достига 0,05%, а само на магнезия — до 0,05%. При съвместна употреба на двата метала съдържанието му достига 0,007—0,008%. По-дълбокото отчитване при едновременната употреба на калций и магнезий не е достатъчно изяснено. Смята се, че двата вида съединения повишават взаимната си неразтворимост в оловото и образуват тройни интерметални съединения от типа Mg_2CaBi_2 .

Посоченото остатъчно съдържание на бисмут не задоволява изискванията, когато оловото ще се използва за производство на акумулатори. Допустимото съдържание на бисмут е 0,003—0,005%. В тези случаи към оловото се добавя метален антимон. Той образува с калция, магнезия и бисмута интерметални съединения и твърди разтвори, малко разтворими в оловото. На практика обезбисмутяването започва при температура 420—440° С. При тази температура към разтопеното олово се прибавя част от бедните бисмутни дроси. След краткотрайно разбъркване се снемат частично окислени бисмутни дроси. При температура на оловото 400—410° С се прибавят магнезият и калцият. Магнезият се внася на блокчета със специална кошница, за да се усвои по-пълно от ваната. Калцият не може да се получи в елементарно състояние поради високата стабилност на калциевия окис и се внася като оловно-калциева лигатура. Тя се получава в заводите най-често по т. нар. натриево термичен метод. След приблизително 30 минути разбъркване се снемат богати бисмутни дроси. Съдържанието на бисмут в тях не трябва да бъде по-ниско от 5%, за да могат те да се преработят за добиване на бисмути. Количеството на дросите е 3—5% от това на оловото. Обезбисмутяването продължава при бавно понижаване на температурата до 330—340° С. През това време непрекъснато се снемат бедни дроси, които съдържат 1—2% бисмут. Те се връщат като оборотни през следващата операция на обезбисмутяване. Ако оловото ще се използва за производство на акумулатори или други цели, при които допустимото съдържание за бисмут е 0,007—0,008%, при 340° С се внася оловно-антимонова сплав, съдържаща 30% антимон. След 30—40 минути от оловото се снемат антимонов дроси. Технологичната схема на обезбисмутяването е показана на фиг. 40.



Фиг. 40. Технологична схема на обезбисмутяване

7. ЕЛЕКТРОЛИЗНО РАФИНИРАНЕ НА ОЛОВОТО

Електролизното рафиниране на оловото е било въведено в практиката сравнително късно. Причините за това са трудната разтворимост на оловните съединения, малката им електропроводимост и получаването на рохкави катодни утайки. То за първи път е проведено през 1878 г. в електролит от натриев ацетат и оловен сулфат. При тази електролиза са били запазени посочените недостатъци. През 1902 г. Бетс предложил метод за рафиниране в електролит от силикофлуороводородна киселина и оловен силикофлуорид. Този метод се прилага днес в голяма част от оловодобивните заводи. Недостатъкът му е отделянето на флуороводородна киселина в цеха, която е отровна. Отровни вещества се отделят и при електролизата в борфлуороводородна киселина.

Едва през 1938 г. от Камби и Пионтели е била предложена електролиза в електролит от сулфаминова киселина NH_2HSO_3 .

Както бе отбелязано, в оловото най-често срещани и в най-големи количество примеси са медта, арсенът, антимонът, бисмутът, калаят, среброто, златото и др.

Възможността за електролизно рафиниране се определя от изследванията на големината на електродните потенциали на оловото и примесите. Те са дадени в табл. 10.

При електролиза на разтворим оловен анод, в който се съдържат изброените примеси, те ще се разпределят по следния начин. По-електроположителните примеси не се разтварят и остават в шлама на анода. По-електроотрицателните примеси се разтварят

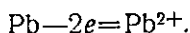
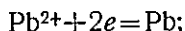
Таблица 10

Нормални електродни потенциали на някои метали

Zu	Fe	Ni	Sn	Pb	H ₂	Sb	As	Bi	Cu	Ag	Au
-0,76	-0,44	-0,25	-0,136	-0,126	0	+0,125	+0,247	+0,32	+0,34	+0,79	+1,5

и остават в разтвора. На катода може да се отдели само калаят, който има близък потенциал до този на оловото. Ето защо калаят трябва да се отстранява предварително. Някои от примесите влияят върху показателите на процеса, а не върху чистотата на катодното олово. Така например антимоът подпомага задържането на шлама върху анода. Ако в оловото не се съдържа антимон, той трябва да се внесе допълнително.

Наличността на мед води до получаване на много плътна структура на шлама, с което се затруднява разтварянето на оловото. Това налага оловото да бъде предварително обезмедено. Основните реакции, които протичат на катода и анода, са



Условия за отлагане на хидроксилния анион няма поради това, че с с по-електроположителен потенциал от оловото. Също така на катода не е възможно да се отдели водород поради много високото му свръхнапрежение върху оловен катод.

Практическо провеждане на електролизното рафиниране. Електролизното рафиниране се провежда в стоманобетонни правоъгълни електролизни вани. Вътрешната им повърхност се облицова с винипласт. Електролизните вани се свързват последователно. В една вана се поставят 20 анода и 21 катода. Анодите са с маса 125—250 kg. Катодите са с 10 mm по-големи от анода, за да се намали дендритообразуването. Те се правят от тънки листово чисто олово с дебелина 1—2 mm.

Показателите на електролизата при използване на силикофлуороводородна киселина са: съдържание на PbSiF_6 80—90 g/l, 90—120 g/l H_2SiF_6 , температура 35—45°C, напрежение на ваната 0,4—0,6 V, плътност на тока 100—120 A/m². Разходът на електрическа енергия е 100—130 kWh/t олово.

Показателите при използване на сулфаминова киселина са: съдържание на олово 120—140 g/l, на сулфаминова киселина 4—6 g/l, 4—6 g фенол, 2—4 g желатин. Плътността на тока е 120—150 A/m², напрежение 0,50—0,55 V, а разходът на електрическа енергия е 190 kWh/t олово.

Добивът на шлам е 1—5% от количеството на оловото, а добивът на олово достига 99%. Съставът на шлама е в следните граници: олово 8—20%, сребро 4—13%, злато 100—500 g/t, антимон 25—45%, арсен 4,5—20%, мед 0,48—1,0%, бисмут 13—22%. Преработката на този шлам е силно затруднена поради сложния му състав. Основните операции на тази преработка включват неколкостепенно окислително топене за последователно окисляване на примесите.

Електролизното рафиниране се провежда в следните заводи: Украинк — СССР (за рафиниране на антимонов олово), Шенян — КНР, Серо де Паско — Перу, и др.

Основните предимства на рафинирането се състоят във възможността за провеждането му само при една технологична операция и концентрирането на примесите само в един продукт, чието количество е малко. Процесът може да се механизира. Недостатъците се свеждат до следното: шламът е със сложен състав, необходимо е предварително обезмеждаване, отделят се вредни газове.

ВІІ. ПРОИЗВОДСТВО НА ГЛЕЧ И МИНИУМ

ІІ. СВОЙСТВА И УПОТРЕБА НА ГЛЕЧТА И МИНИУМА. МЕТОДИ ЗА ПОЛУЧАВАНЕТО ИМ

Свойства на оловните окиси. Оловото образува два прости — PbO и PbO_2 и един смесен окис — Pb_3O_4 .

Оловният окис — PbO , се нарича в техниката глеч и се получава чрез окисляване на стопено олово с въздух. Той се топи при 804°С. При бавно охлаждане на стопения PbO се получава едрокристална ромбична глеч. В производството обикновено се добива прахообразен продукт с жълт цвят, който се нарича масикот.

Оловният окис може да кристализира в две различни структури, имащи различни кристални решетки. Едната от тях е ромбична, има жълт цвят и е стабилна при по-високи температури. Другата форма е с червен цвят и има тетрагонална структура. Червеният оловен окис е стабилен при температури, по-ниски от 489°С, а при по-високи температури преминава в жълт. Превръщането на жълтия оловен окис в червен при обикновени температури протича много бавно.

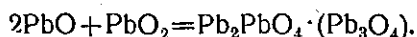
При производството на глетча се получават и двете форми на оловния окис. Затова техническите продукти имат различен цвят, който се променя от светложълт до тъмнокафяв.

Глетча практически не се разтваря във вода. Добре е разтворима в солна, азотна и някои органични киселини (оцетна, винена и др.). Със сярната киселина глетча взаимодействува с образуване на неразтворим оловен сулфат.

Глетча лесно се редуцира до метално олово с различни редутори — водород, въглерод, СО и др.

Плътността на червената глеч е $8-8,5 \text{ t/m}^3$, а на жълтата $9,3-9,4 \text{ t/m}^3$. Насипната (обемната) плътност на техническата глеч, която съдържа $95-99\%$ PbO и $0,1-5\%$ метално олово, е в граници $3,1-3,5 \text{ t/m}^3$.

Триоловният четириокис в техниката се нарича миниум. Той е продукт на взаимодействие на простите оловни окиси (PbO и PbO₂), което протича поради основния характер на PbO и преобладаващия киселинен характер на PbO₂:



Химически чистият миниум съдържа $90,65\%$ Pb и $9,35\%$ O₂ или $34,89\%$ PbO₂ и $65,11\%$ PbO, което точно съответствува на формулата $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ или Pb_3O_4 . Миниумът не е смес на двата окиса, а има собствена кристална решетка.

Оловният миниум е тежък прах със светлооранжев до тъмночервен цвят, който се получава при окисляване на глетча с въздух при температури $450-460^\circ \text{C}$. При нагряване до 485°C миниумът започва да се разлага на глеч и кислород. Миниумът не се разтваря във вода или основи, но се разтваря или разлага в киселини. Под действието на светлината миниумът потъмнява в резултат на образуване върху повърхността му на по-тъмен слой от PbO₂.

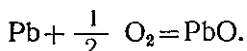
Миниумът има относителна плътност $8,3-9,2$ и насипна плътност в граници от $1,7$ до 3 t/m^3 . Широкият интервал, в който се променя насипаната плътност на миниума, се определя от едрината на частиците, които могат да бъдат в граници от $5-20 \text{ }\mu\text{m}$.

Употреба на глетча и миниума. Глетча и миниумът намират широко приложение в различни области на техниката и строителството.

Глетча е основна суровина, от която се получават други оловни съединения. Тя се употребява също за производство на оловни кристални стъкла. В керамичната промишленост глетча се използва за изготвяне на глазури, емайли и др.

Най-широко приложение миниумът намира в акумулаторната промишленост. В смес с леноно масло миниумът се употребява като маслена боя, която защитава металните повърхнини от корозия. Глетча и миниумът се използват за приготвяне на бързо втвърдяващи се замазки, с които се уплътняват тръбни и други метални конструкции.

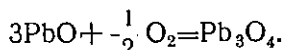
Методи за производство на глеч и минимум. За производство на глеч в съвременната практика се употребява само един метод, който се заключава в окисляване на стопено олово с въздух при температури 450—600° С:



Процесът се провежда в механизирани пещи за окисляване. Като суровина се използва метално олово на блокове. Тъй като изискванията за съдържанието на примеси в глечта са много високи, на окисляване се подлага само рафинирано олово.

При окисляването се получава глеч, съдържаща 0,5—1% метално олово. Ако е необходимо получаването на глеч с по-ниско съдържание на метално олово (под 0,1%), тя се подлага на повторно окисляване при 520—550° С, което се провежда в пещи, отличаващи се по конструкция от тези, използвани за получаване на глечта от стопеното олово.

Минимумът се произвежда главно чрез окисляване на глеч с въздух при температури 402—430° С.



Окислителният процес се осъществява в периодично действащи механизирани пещи, в които се осигуряват добри условия за контактиране на глечта с окислителната газова атмосфера на пещта.

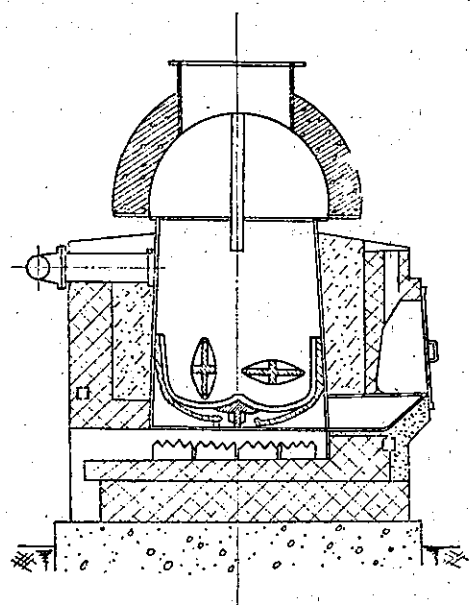
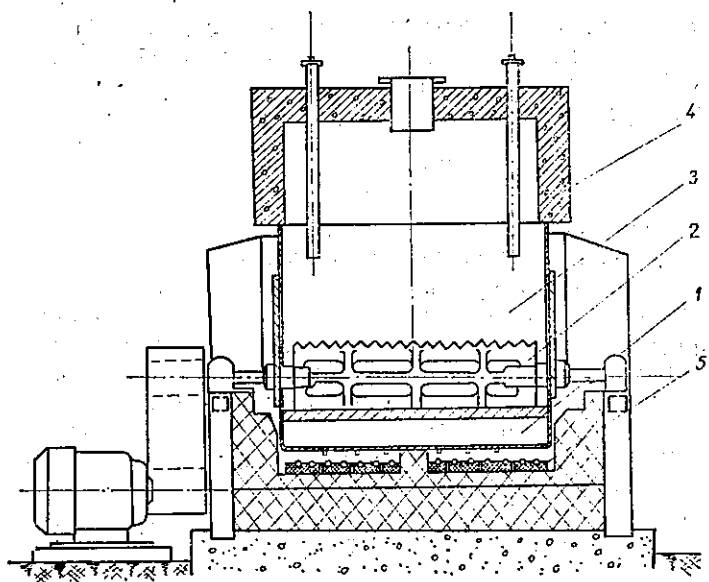
В нашата страна глеч и минимум се произвеждат по описаните методи в ОЦЗ — Кърджали.

2. ТЕХНОЛОГИЯ НА ПРОИЗВОДСТВОТО НА ГЛЕЧ И МИНИМУМ

Производство на глеч. Окисляването на стопеното олово до глеч се осъществява в непрекъснато действащи пещи, нагривани с електрически ток. Принципно устройство на пещите е показано на фиг. 41.

Окислителните пещи се състоят от три основни части — вапа, окислителна камера и свод.

Ваната на пещта има правоъгълно сечение с дължина 1500 mm и ширина 960 mm. Тя е направена от чугунени плочи, които са фасонирани така, че оформяват две полуцилиндрични камери. В тези камери са монтирани две перки, които се задвижват индивидуално с електродвигатели и се въртят с честота 470—480 об/мин. Под дъното на ваната във фасонни огнеупори се намират електрическите нагреватели. Отдолу и отстрани ваната е изолирана топлинно с шамотен огнеупор и шлакова вата. Олово-



Фиг. 41. Устройство на камерна пещ за окисляване на метално олово до глещ:
 1—вина; 2—перка; 3—окислителна камера; 4—свод; 5—нагревател

то се зарежда във ваната през врата, разположена на една от дългите стени на пещта.

При интензивното въртене на перките във ваната оловото се диспергира на фини капчици, които преминават в окислителната камера. В нея посредством тръби се вдухва въздух с дебит около $1000 \text{ m}^3/\text{h}$ и се извършва окисляване на оловните капки до глеч. Окислителната камера е изградена от чугунени плочи и не е свързана неподвижно с ваната. С това се цели да се осигури възможност за вибриране на окислителната камера, за изтръскване на полепналата по стените ѝ глеч. Вибрирането на камерата се осъществява с помощта на два вибратора, разположени на дългите ѝ стени.

Сводът на пещта е изработен от неръждаема стомана и е изолиран с шлакова вата. В централната му част е оформен правоъгълен газоход за отвеждане на пещните газове, които отнасят със себе си и получената глеч. Разделянето на глечта от въздуха (газовете) се осъществява в два последователно работещи циклона, в които се улавя около 70% от глечта, а останалото количество от нея се улавя в ръкавни филтри. Запрашеността на газа след ръкавните филтри не бива да бъде повече от 50—60 mg/m^3 . Получената глеч се транспортира от циклоните и ръкавните филтри с помощта на вертикални и хоризонтални шнекове в сборен бункер, откъдето се отправя за опаковка като готова продукция или се изпраща за производство на минниум.

В пещи с описаната конструкция и начин на работа се произвежда 250—300 kg глеч на час.

При нормална работа на окислителните пещи се получава глеч, съдържаща не повече от 1% метално олово. За да се получи глеч със съдържание на метално олово в границите на 0,1%, необходимо е повторно окисляване на първоначално получения в камерните пещи продукт. Това се извършва в кръгли пещи, устройството на които е показано на фиг. 42.

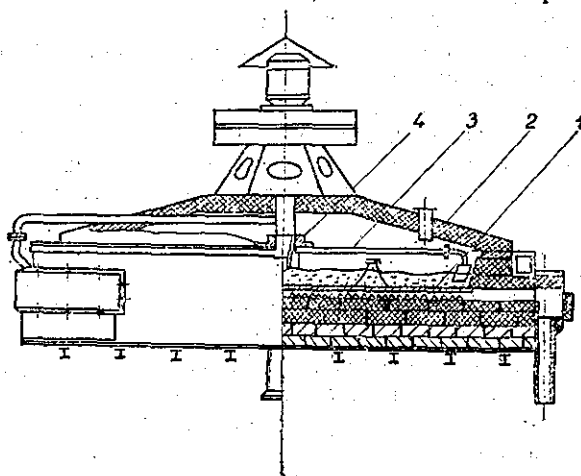
Кръглата пещ за доокисляване на глечта се състои от следните основни елементи: капак, основа, дъно и механизъм за разбъркване.

Капакът на пещта е изработен отвътре от неръждаема ламарина, а отвън от обикновена. Пространството между двата слоя ламарина е запълнено с кизелгур. В капака са оформени люкове за наблюдение и обслужване. През капака преминава валът на механизма за разбъркване и каналът за подаване на топъл въздух в работното пространство на пещта.

Основата на пещта се състои от ламаринен кожух, който обхваща тухлената зидария и оформя работното пещно пространство. Зидарията е изградена от фасонни тухли. На дъното ѝ има канали, в които са монтирани електронагреватели. По периферията на дъното се оставя отвор за изпразване на пещта.

Дъното е изработено от високотемпературен чугун и има диаметър 4200 mm. Повърхността му е обработена и нивелирана.

Разбъркването на материала в пещта се осъществява от механизъм, който се състои от главина, задвижвана посредством спеш-



Фиг. 42. Кръгла пещ за окисляване на глеч до минимум
1—дъно; 2—свод; 3—лъчове 4—механизъм за разбъркване

циален редуктор от електродвигател, шест рамена (лъчове) и рала.

Рамената на механизма за разбъркване са направени от тръби, а ралата са чугунени отливки. Главината е от неръждаема стомана и захваната на вала на редуктора чрез клин. Рамената са закрепени върху главината на специални уши. На всяко рамо е монтирано по едно рало. Механизмът на разбъркване се върти с честота около 5 об/мин.

Кръглите пещи работят периодически. На една операция през отвор в капака на пещта се зареждат 6—8 тона сурова глеч, която образува слой с височина 100—150 mm. В условия на разбъркване в работното пространство на пещта се подава нагрят до 200—300°С въздух. Нагриването на въздуха се извършва в пространството между нагревателите и дъното на пещта.

По време на окисляването чрез регулиране на мощността на електронагревателите се поддържа температура на дъното 600—650°С, а на слоя — 520—550°С. След пълното окисляване, извършващо се за около 12 часа, материалът се разтоварва от пещта през отвора за изпразване.

При повторното окисляване на глечта в резултат на по-високата температура част от нея се спича във вид на гранули. Ето защо глечта се подлага на смилане в дезинтеграторни мелници и след това се изпраща за опаковане като готова продукция.

Производство на минимум. Окисляването на глечта до минимум се осъществява в кръгли периодически работещи пещи, които по

конструкция и начин на работа са аналогични на тези, използвавани при получаването на глеч със съдържание на метално олово под 0,1%. Технологичният режим обаче се отличава по това, че окисляването на глечта до минимум се провежда при по-ниски температури. Температурата на дъното се поддържа в граници 450—460° С, а в слоя не бива да превишава 420—430° С.

Продължителността на процеса на получаване на минимум е значително по-голяма от тази при повторното окисляване на глечта и е в граници 20—48 часа в зависимост от желаното съдържание на оловен двуокис в готовия продукт.

VIII. МЕТАЛУРГИЯ НА БИСМУТА

1. СВОЙСТВА НА БИСМУТА.

РАЗПРОСТРАНЕНИЕ, СУРОВИНИ, УПОТРЕБА

Бисмутът е сребристобял метал с розов оттенък и едрозърнест строеж. Кристализира в хексагоналната система. Температурата на топене на чистия бисмут е 271° С, а на кипене 1560° С. Плътността на твърдия бисмут при 20° С е 9,80 t/m³. Характерно за бисмута е това, че с повишаване на температурата плътността на твърдия метал се повишава, а при преминаване от твърдо в течно състояние стопилката има с около 3% по-голяма плътност от твърдия бисмут и той не потъва в нея (подобно на леда, който не потъва във водата поради същата аномалия).

Бисмутът е един от най-лошите проводници на топлината и електрическия ток сред металите. Теплопроводността му е само 1,93%, а електропроводимостта — 1,37% от стойностите на тези величини за среброто. В стопено състояние електропроводимостта на бисмута е по-висока, отколкото в твърдо, което е аномално в сравнение с другите метали.

Бисмутът е от пета група на периодичната система и има пореден № 83, атомна маса 209 и образува съединения, в които е в следните валентности: 3⁺, 1⁺, 2⁺, 3⁺, 4⁺ и 5⁺. Независимо от това, че е в група от металоиди, бисмутът има типични метални свойства.

При обикновена температура бисмутът е устойчив на въздуха, а при нагряване до червено се запалва и изгаря със синкав пламък, като се образува Bi₂O₃. С хлора и другите халогенни елементи бисмутът взаимодействува енергично, като се образуват BiCl, BiCl₂, BiCl₃ и BiCl₄. Със сярата, селена и телура бисмутът взаимодействува при нагряване, при което се получават съединения, притежаващи полупроводникови свойства.

Бисмутът не се разтваря в киселини, които нямат окислително действие (солна, флуороводородна и др.). Това се дължи на факта, че той се намира надясно от водорода в електроафинитет-

ния ред и не може да го измества от киселините. По същата причина бисмутът не се разтваря на студено и в концентрирана сярна киселина, но при нагряване се разтваря добре в нея с отделяне на SO_2 и получаване на $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$. Най-добър разтворител на металния бисмут е азотната киселина.

Алкалните основи не действуват на бисмута.

Съединенията на бисмута притежават голяма склонност към хидролиза във водни разтвори, която е съпроводена с образуване на малко разтворими основни соли.

С металите бисмутът образува сплави, повечето от които са с много ниска температура на топене.

Бисмутът е много малко разпространен в земната кора, като неговото съдържание е около $1 \cdot 10^{-50}\%$. Среща се в самороден вид и като съединения със сярата, оловото, телура и други елементи. Известни са повече от 50 бисмутови минерали, които обаче много рядко образуват натрупвания на чисто бисмутови руди, а се срещат в полиметалните руди. Поради това 85—90% от бисмута, добиван в света, се получава при преработването на полиметални оловни, медни, медно-молибденови, калаено-волфрамови и други руди и концентрати, а само 10—15% от собствени бисмутови руди. Оловните руди и концентрати са главният източник за получаване на бисмут, тъй като той се съдържа като примес в галенита.

Съдържанието на бисмут в полиметалните руди рядко надвишава стотни от процента. В процеса на обогатяването бисмутът преминава в добивания концентрат, откъдето се извлича впоследствие в цикъла на металургичната преработка.

Употреба на бисмута. Поради специфичните си свойства бисмутът и неговите съединения намират разнообразно приложение в различните отрасли на техниката и живота.

Голямо приложение има бисмутът във фармацевтичната промишленост. Препарати, съдържащи бисмут, се използват за лечение на язвени заболявания, колити, дерматити, екземи и др. Това приложение се основава на дезинфекциращото и адсорбиращото действие на бисмутовите съединения. Поради високата си плътност бисмутовият карбонат се използва като контрастно вещество при рентгенови изследвания на стомаха и червата.

Широко е приложението на бисмута за производство на нискотопими сплави (сплав на Вууд и др.). Както се вижда от табл. 11, на бисмутова основа могат да се произвеждат сплави с много ниска температура на топене. Такива сплави се употребяват в значителни количества за производство на различни детайли на предупреждаващи системи за противопожарна защита, в битовите електроуреди и др.

Стопените бисмутови сплави имат висока течливост и добре запълват форми и с най-сложни конфигурации, като точно ги възпроизвеждат. Поради това бисмутови сплави се използват за изготвяне на прецизни леярски модели.

Таблица 11

Състав и температура на топене на някои леснотопими бисмутови сплави

Състав, %					Температура на топене, °C
Bi	Pb	Sa	Cd	други компоненти	
44,70	22,60	8,20	5,30	19,10	33
50,00	26,70	13,80	10,00	—	55
52,50	32,00	15,50	—	—	87
55,50	44,50	—	—	—	110
60,00	—	—	40	—	130

Бисмутът се употребява като легираща добавка при производството на различни сплави на черни и цветни метали. Той е добър модификатор на чугуните. Като добавка в някои бронзове бисмутът рязко подобрява леярските им свойства и корозиоустойчивостта на изделията.

Напоследък бисмутът се използва и в ядрената енергетика като течен топлоносител.

Някои бисмутови съединения (бисмутово-антимоновите телуриди) намират приложение в полупроводниковата електроника, а Bi_2O_3 се използва за производство на специални стъкла, цветни емайли и глазури.

2. ПОЛУЧАВАНЕ НА БИСМУТ ОТ ПОЛУПРОДУКТИТЕ НА ОЛОВНОТО ПРОИЗВОДСТВО

Получаването на бисмут от собствени суровини — бисмутови руди и концентрати, се извършва по технологични схеми, подобни на тези за добиване на олово от сулфидни концентрати.

За нашата страна като суровина за добиване на бисмут представляват интерес полупродуктите от оловното производство, тъй като нашите оловни концентрати съдържат 0,02—0,04% бисмут.

При металургичната преработка на оловните концентрати основната част от бисмута се концентрира в полученото при редукционното топене сурово олово и както вече бе показано, се извлича от него при обезбисмутяването му в отделен продукт — бисмутови дроси. Ето защо бисмутовите дроси са най-подходящият полупродукт за извличане на бисмута от оловните суровини.

Получаване на бисмут от бисмутови дроси. Дросите съдържат 3—16% Bi, 0,5—0,7% Са, 0,8—1,2% Mg, до 90% Pb и др. Първоначално те се стопяват при 450—600°C в присъствие на натриева основа в окислител натриева селитра. С това се цели отделянето на калция и магнезия. Топенето се провежда в малки рафинационни котли при непрекъснато разбъркване. В резултат на

топенето се получава бисмутово олово, съдържащо около 6% бисмут, и нови дреси, в които преминават калцият и магнезият. Тези дреси съдържат 60—70% олово и 1—5% бисмут и се връщат като оборот в шихтата за агломерация на оловните концентрати.

Бисмутовото олово се преработва чрез електролиза, която по принцип е аналогична на електролизното рафиниране на оловото. Анодите са отлети от бисмутово олово, катодите са изработени от валцован лист рафиниращо олово, а електролитът съдържа 40—45 g/l Pb и 90—100 g/l H_2SiF_6 . Електролизата се провежда при температура на електролита 40—50°С, плътност на тока 200—220 A/m², напрежение 0,7—0,8 V, разстояние между електродите 50 mm и скорост на циркулация на електролита 12—15 l/min. В процеса на електролизата оловото се разтваря от анодите и се отлага върху катодите, които се изваждат през 1—3 денонощия. За регулиране на структурата на катодното олово в електролита се добавя туткал. Полученото катодно олово съдържа 0,06—0,09% бисмут и се връща в процеса на обезбисмутяване на суровото олово.

Анодите престояват във ваните 6 денонощия. През това време се разтваря повече от 80% от оловото, съдържащо се в тях. Бисмутът като по-електроположителен от оловото метал не се разтваря от анода и преминава в анодния (бисмутов) шлам. След изтичане на кампанията отработените аноди се изваждат от ваните и се очистват от шлама.

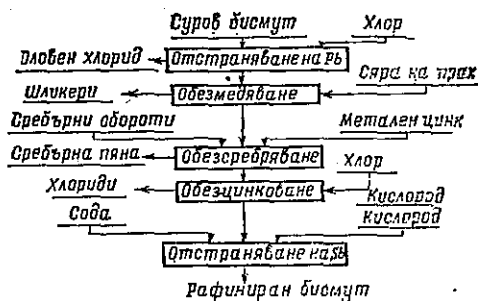
Бисмутовият шлам съдържа 85—90% Bi, 1—5% Pb, 0,1—0,5% Cu, 0,1—0,2% Ag и др. След промиване от електролита и сушене до 5—10% влага шламът се подлага на претопяване при температури до 1100°С в отражателни пещи, отоплявани с мазут. При топенето се добавят редуктор кокс и калцинирана сода като флюс за свързване на някои от компонентите в шлакова фаза. Получават се суров бисмут (94—95% Bi, 2—5% Pb, 0,2—0,5% Cu, 0,1—0,3% Ag, до 0,5% Sb и др.) и шлака (6—14% Pb, 10—30% Bi, 0,5—3% Cu и др.). Шлакът е оборотна и се преработва заедно с други богати бисмутсъдържащи материали за извличане на бисмута от тях.

Рафиниране на бисмут, получен при редукция на шлам от електролиза на бисмутово олово. Рафинирането на суровия бисмут се осъществява по пирометалургични или хидрометалургични методи.

Технологичната схема на пирометалургичното рафиниране на суровия бисмут е показана на фиг. 43. По-голямата част от операциите са подобни на тези при пирометалургичното рафиниране на оловото.

Първоначално суровият бисмут се подлага при 450—480°С на продухване с хлор за отстраняване на оловото, което образува по-стабилен хлорид от бисмута. След извличане на оловото бисмутът се обезмедява при 280—300°С чрез добавка на сяра. Обезмеденият бисмут се обезсребрява с цинк при 420°С. Сребърната

пяна се снима след охлаждане на метала до 280°C . Останалият в бисмута цинк се отстранява чрез хлориране. Последната операция на рафиниционния процес се заключава в продухването на бисмута с въздух под слой NaOH . При това се извършва окисляване на антимона, арсена и сярата. Образуваните окиси на арсена и антимона преминават в алкалната стопилка, а серният двуокис — в газовата фаза. Полученият при пирометалургичното рафиниране бисмут има чистота до 99,99% Bi .



Фиг. 43. Схема на пирометалургично рафиниране на бисмут

Всички операции на пирометалургичното рафиниране на бисмута се провеждат в котли, подобни на тези за рафиниране на оловото, но с по-малки размери.

Подобна на описаната е схемата за рафиниране на суровия бисмут, използвана в ОЦЗ — Кърджали.

Хидрометалургичното рафиниране на бисмута се заключава в разтваряне на суровия метал в азотна киселина. Полученият разтвор се очисти от примеси и от него се утаява чрез хидролиза чист основен бисмутен нитрат, от който може да се получи метален бисмут с висока чистота или чисти бисмутови соли. Бисмутът може да се рафинира и чрез електролиза в солнокисел електролит.

За получаване на бисмут с полупроводникова чистота се използват методите на зонното топене, вакуумната дестилация и др.

IX. МЕТАЛУРГИЯ НА АНТИМОНА

1. СВОЙСТВА НА АНТИМОНА.

РАЗПРОСТРАНЕНИЕ, СУРОВИНИ, УПОТРЕБА

Антимонът е сребристобял метал, със силен блясък и едрокристална структура, която обуславя голямата му крехкост. Относителната плътност на антимона е 6,69, температурата му на топене е $630,5^{\circ}\text{C}$, а на кипене 1640°C .

Антимонът е лош проводник на електрическия ток, като неговата електропроводимост при 0°C е само 3,76% от тази на среброто.

Познати са няколко алотропни форми на антимона (жълта, черна, сива и др.). При обикновени условия съществува сивият или

метален антимон. В периодичната система на елементите антимонът се намира в пета група. Има пореден номер 51 и атомна маса 121,75. Образува два реда съединения, в които е от трета и пета валентност (Sb^{+3} и Sb^{+5}).

На въздух при стайна температура металният антимон не се променя, но при нагряване над температурата на топене се запалва, като при горенето се получава летлив при високи температури Sb_2O_3 . С хлора и другите халогенни елементи антимонът взаимодействува енергично, като се получават петвалентни антимонови халогениди (SbCl_5). Със сярата антимонът реагира при нагряване, като се получат Sb_2S_3 и Sb_2S_5 . С металите при нагряване антимонът образува разнообразни сплави.

Антимонът се разтваря добре в гореща концентрирана сярна киселина с отделяне на SO_2 и образуване на антимонов сулфат. Азотната киселина окислява антимона до Sb_2O_3 или Sb_2O_5 в зависимост от концентрацията на киселината. Антимонът е по-електроположителен от водорода и не може да го измества от киселините, които нямат окислително действие.

Антимонът образува три окиса — Sb_2O_3 , Sb_2O_5 и Sb_2O_4 .

Двуантимоновият триокис е първичният продукт на окисляването на антимона. Топи се при 656°C и е много летлив, което оказва съществено влияние върху поведението на антимона при металургичните процеси. Хидроокисът $\text{Sb}(\text{OH})_3$ има амфотерни свойства с преобладаване на основните.

Двуантимоновият петоокис се образува при окисляване на Sb_2O_3 . Той е значително по-малко летлив от Sb_2O_3 и в химически реакции проявява киселинни свойства. Същото се отнася и до хидроокиса — $\text{Sb}(\text{OH})_5$.

Най-устойчивият окис на антимона е двуантимоновият четириокис, който е смесен окис ($\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$). Получава се при нагряване до $800\text{--}900^\circ\text{C}$ във въздушна атмосфера на Sb_2O_3 или Sb_2O_5 . Двуантимоновият четириокис е нелетлив.

Съдържанието на антимон в земната кора е $3 \cdot 10^{-5}\%$. Въпреки малкото си разпространение антимонът образува богати промишлени рудни находища. Известни са повече от 70 минерали, съдържащи антимон, но най-голямо промишлено значение има минералът стибнит (Sb_2S_3), съдържащ 71,8% антимон. Стибнитът е първичен сулфиден минерал, при окисляването на който се получават редица вторични минерали, съпътстващи го, но нямащи самостоятелно промишлено значение.

Антимоновите руди според съдържанието на антимон в тях биват бедни (1—5% Sb_2S_3), богати (до 60% Sb_2S_3) и много богати (60—90% Sb_2S_3). Наличието на богати на антимон руди дава възможност за директната им преработка без предварително обогатяване. На такова се подлагат бедните руди. За обогатяване се използват комбинирани методи, състоящи се от последователно

гравитационно и флотационно обогатяване. Получените концентрати съдържат 30—60% антимон.

Най-големи запаси на антимон в света има в Китай, Боливия, Мексико и Южна Африка. Със значителни ресурси от антимон разполагат също СССР, САЩ, Алжир, Перу, Югославия и други страни.

Антимоновите минерали често се срещат в полиметалните руди, съдържащи олово, мед, цинк и др. При обогатяването на такива руди антимоновите минерали преминават в основните добивани концентрати. От тях антимонът се извлича при металургичната им преработка. У нас антимон се добива при комплексното преработване на оловните руди.

В метален вид или като сплави, в които той е главният компонент, антимонът не намира приложение в техниката. Широко разпространение обаче имат сплавите на оловна или калаерна основа, съдържащи антимон. Антимонът придава на тези сплави твърдост, износоустойчивост, корозиоустойчивост и други ценни свойства. Антимонено олово със съдържание на 1—12% антимон се използва за производство на акумулаторни пластини, кабелни обвивки, листове и тръби за химическа апаратура и др. Широко употребяваните лагерни сплави—бабите, също винаги съдържат антимон. Използуваните в полиграфичната промишленост печатарски сплави съдържат 10—25% антимон. Антимон се добавя и в калаените или калаено-оловните припой.

В полупроводниковата техника са намерили приложение сплави и интерметални съединения на антимона с цинк, калций, алуминий, галий, индий и други метали.

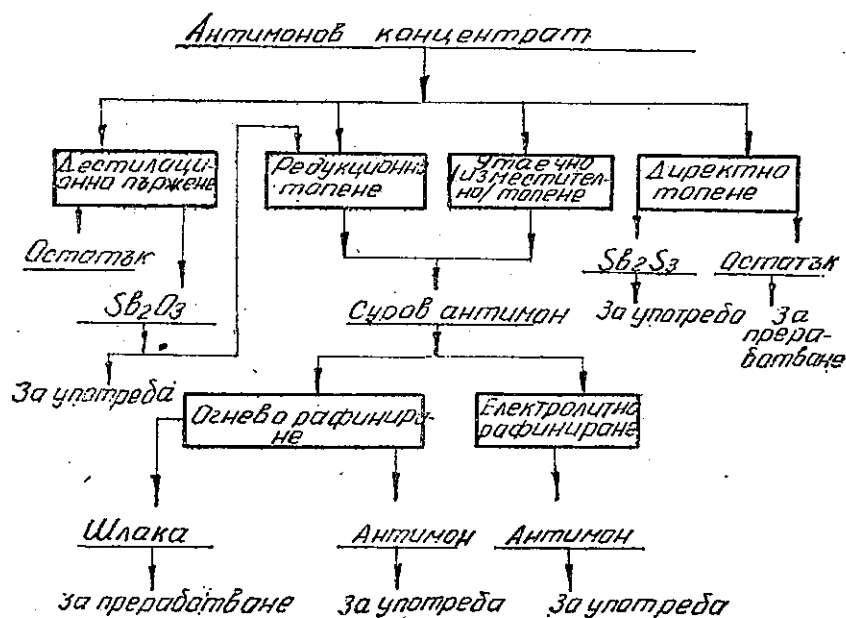
Около три четвърти от световния добив на антимон, възлизаш на около 30 000 тона (за капиталистическите страни), се употребява за производство на сплави. Останалото количество намира приложение във вид на антимонов съединения.

Двуантимоновият триоксид се използва за производство на баг-рила, емайли и др. Sb_2S_3 се използва при производството на кибрит, в пиротехниката и военната промишленост. Sb_2S_6 се употребява в каучукопреработващата промишленост. Съединенията на антимона намират приложение в някои технологии на органичния синтез, фармацевтичната, текстилната и други отрасли на промишлеността.

2. МЕТОДИ ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА АНТИМОН

Получаване на антимон от собствени суровини. За преработка на антимонов руди и концентрати в практиката се използват разнообразни методи. Изборът на даден метод се обуславя от вида и състава на антимоновата суровина. Характерно за антимоновата металургия е, че при нея като краен продукт се по-

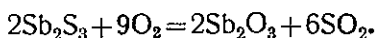
лучава не само метален антимон, а твърде често и антимонов съединения, които се използват направо в промишлеността. Прилаганите в антимоновото производство пирометалургични методи се харак-



Фиг. 44. Технологична схема на пирометалургична преработка на антимонов концентрат

теризират най-общо с представената на фиг. 44 технологична схема.

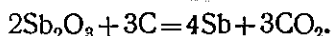
Дестилационното пържене се прилага към по-бедни на антимон суровини. То се заключава в нагряване във въздушна атмосфера на рудата или концентрата при температури до 1000°C в шахтови, муфелни, отражателни и въртящи се пещи. При това стибнитът се окислява до Sb_2O_3 :



Полученият двуантимонов триоксид е много летлив и се отделя с излизашите газове, кондензира се и се улавя в прахоуловителни съоръжения. За да не се допусне преокисляване на Sb_2O_3 до нелетливия Sb_2O_5 , в шихтата се добавя известно количество редуктор — коксов ситнеж.

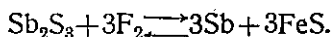
В резултат на дестилационното пържене повече от 90% от съдържащия се в преработваната суровина антимон се концентрира във вид на готов продукт — технически Sb_2O_3 . По-голямата част (над 60%) от него се използва директно в промишлеността, а останалото количество се преработва до метален антимон.

Редукционното топене се използва за преработване на предварително изпържени антимонов суровини, съдържащи над 25% антимон. Редукцията се извършва с дървени въглища или кокс по реакцията



Редукционното топене се провежда в зависимост от мащаба на производството в тигли, отражателни пещи и шахтови пещи. Шихтата, подлагана на топене, освен Sb_2O_3 и редуктор, съдържа още сода, поташ, готварска сол и други добавки, с които се цели получаването на шлага с определен състав. Полученият при редукционното топене суров антимон, съдържащ 94—96% Sb, до 2% Fe, до 2,5% Pb и др., се подлага на рафиниране.

Утаечното (изместителното) топене се заключава в редуцирането с желязо на антимония сулфид от богати антимонов суровини (50—55% Sb) до метален антимон:



Изместителното топене се провежда при температури над 1100°С в тигли или отражателни пещи. В шихтата се добавят сода, оборотни материали, готварска сол и въглища. В процеса на топенето се получават три течни фази — метален антимон, шейнова стопилка и шлакова фаза.

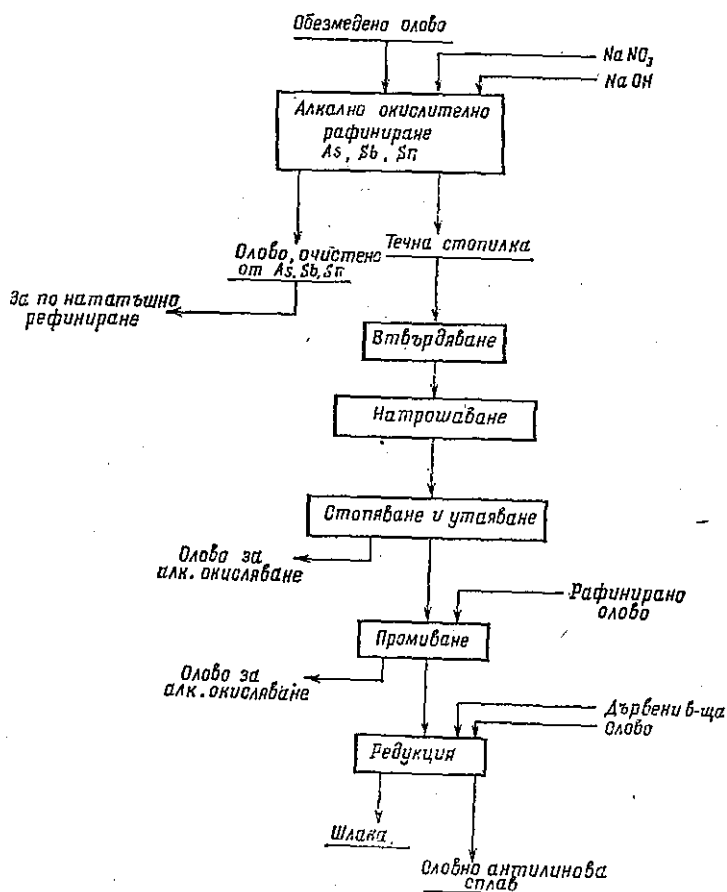
Директното топене на сулфидни антимонов суровини се прилага за получаване на продукт, обогатен на Sb_2S_3 , който намира самостоятелно приложение или се използва като полуфабрикат за получаване на метален антимон чрез изместително или редукционно топене.

Двуантимоният трисулфид се получава чрез нагриване на антимонов руди при 600—800°С в отражателни пещи с наклонен под. Sb_2S_3 се топи при 548°С, докато останалите компоненти на шихтата се топят при много по-високи температури, което дава възможност стопеният Sb_2S_3 да се отдели от останалата маса на рудата. Процеси от този тип в металургията се наричат зайгероване. Зайгероването на антимоновите руди се провежда в редукционна атмосфера, за да се избегне окисляването на сулфида.

Освен описаните пирометалургични методи за преработка на антимонов суровини се употребяват и хидрометалургични методи. Най-широко приложение такива методи намират при преработката на бедни антимонов руди или полупродукти от пирометалургичното производство на антимона. Като разтворители в хидрометалургията на антимона се използват водни разтвори на сулфида (Na_2S , CaS и др.), на NaOH , FeCl_3 , HCl и др. Извличането на антимона от разтворите се извършва чрез електролиза.

Получаване на антимонов сплави от полупродуктите на оловното производство. Антимонът, съдържащ се в оловните

суровини, преминава в основната си част в суровото олово, от което се отстранява при алкално-окислителното рафиниране. Поради това алкалните стопилки, получени при рафинирането на оло-



Фиг. 45. Технологична схема на получаване на оловно-антимонова сплав от алкални стопилки.

вото, са основният полупродукт, откъдето антимонът може да бъде извлечен и оползотворен.

Освен антимон алкалните стопилки съдържат арсен и калай, което усложнява технологичните схеми за извличането на антимон от тях. В нашите оловни суровини обаче се съдържат незначителни количества арсен и калай и получаваните при рафинирането алкални стопилки съдържат практически само антимон. Това дава възможност извличането на антимона в нашите оловни

заводи (ОЦЗ — Кърджали и КЦМ — Пловдив) да се осъществява по сравнително проста технологична схема, която е показана на фиг. 45. При това антимонът се извлича не в чист вид, а като оловно-антимонова сплав (антимоново олово), която е търговски продукт.

Подлаганата на преработка алкална стопилка съдържа до 25% антимон. След изваждането ѝ от апарата за рафиниране тя се разлива на блокове, които се охлаждат и натрошават. Натрошеният материал се шихтова с 1% дребен кокс и се стопява в малка отражателна пещ. С това се цели утаяването на металното олово, съдържащо се в алкалната стопилка, което е главният носител на примеси (бисмут и сребро). За окончателното отстраняване на примесите стопената вана се промива с течено рафинирано олово. Отделеното при утаяването и промиването олово се връща в цикъла на рафинацията, а алкалната стопилка се подлага на редукция в същата пещ. За целта в пещта се добавят 7—8% дървени въглища или коксов ситнеж, а също и рафинирано олово, което образува вана, служеща като колектор на редуцирания антимон. В процеса на редукцията се цели получаването на оловно-антимонова сплав със състав: 20% Sb, 0,02% Ag, 0,001% Cu и под 0,01% Bi, която намира приложение в акумулаторната промишленост и при обезбисмутяването на оловото. При редукцията се получава и шлака, съдържаща под 1% Sb и Pb, която се връща в шихтата за агломерация или се използва при содовото топене на медните шликери.

От оловно-антимоновата сплав може да бъде получен метален антимон, което за нашата промишленост е излишно, тъй като антимонът се употребява предимно за производство на сплави на оловна основа.

Получаването на метален антимон от антимоновото олово се провежда по начин, аналогичен на този, използван за извличане на бисмута от бисмутовото олово. Антимоновото олово се подлага на електролиза в силикофлуороводороден електролит, при което оловото се отделя на катода, а антимонът преминава в шлама. Чрез преработка на шлама се получава антимон, съдържащ до 99,5% Sb.

МЕТАЛУРГИЯ НА МЕДТА

I. СВОЙСТВА И УПОТРЕБА НА МЕДТА

Исторически сведения. Медта е един от първите метали, които човекът се е научил да добива и използва. Тя и нейните сплави са добивани от финикийците и египтяните още преди 6—7 хилядолетия. По-късно медодобивната промишленост се е развила също и в европейската част на Средиземноморието (Гърция, Италия, Испания). С разпадането на робовладелския строй и с упадъка на древната цивилизация западнала и медодобивната промишленост. Нейното възраждане датира в европейските страни едва към XII в. Особено силно добиването и употребата на медта се развиват през втората половина на XIX в. и началото на XX в. Процесът на ускореното развитие на медодобива продължава и в наши дни.

Добиването на мед на територията на България е започнало още в края на новокаменния век и се е засилило през бронзовия период. Най-силно развитие в древността медодобивът е получил по нашите земи около XIII в. поради заселването в Чипровския край на саксонски рудари, но след покоряването на България от турците медодобивът западнал. Неговото възраждане се извършва едва в началото на XX в., а фактическото развитие на медното производство у нас се извършва след победата на социалистическата революция.

Свойства на медта. Медта е елемент от I група на периодичната система. Има пореден номер 29 и атомна маса 63, 57. Кристализира в кубична кристална структура. Плътноста на твърдата мед при 20° C е 8959 kg/m³, а на течната (при температура на топенето ѝ) — 8360 kg/m³. Медта се топи при 1083° C, а кипи при 2360° C.

След среброто медта е най-добрият проводник на топлината и електрическия ток. Якостта на опън на медта е 22—24 kg/mm². Почти всички примеси, съдържащи се в медта, понижават нейната електропроводимост и якост.

На сух въздух при обикновена температура медта се окислява незначително. На влажен въздух медта постепенно се покрива със слой от основни медни соли, който се нарича патина. Този слой предпазва медната повърхност от по-нататъшна корозия.

Атомът на медта има два валентни електрона и поради това тя образува два вида съединения — купро- и купри. Медта се намира найясно от водорода в електроафинитетния ред и не се разтваря в киселини, които нямат окислително действие. В такива киселини тя се разтваря в присъствие на кислород при нагряване. Най-добър разтворител на медта е азотната киселина. С алкалните основи медта реагира слабо, но амонякът я разтваря добре в присъствие на кислород.

При нагряване на въздуха медта се окислява до CuO и Cu_2O . Със сярата медта образува CuS и Cu_2S . При високи температури са стабилни купросъединенията на медта, а при ниски — куприсъединенията. Ето защо взаимодействията при пирометалургичното добиване на медта протичат главно между купросъединения (сулфиди, окиси и др.).

Употреба на медта. Благодарение на високата си електропроводимост чистата електролитна мед намира широко приложение в електротехническата промишленост. Огромни количества мед се употребяват за производство на проводници, кабели, шини, електрически машини и апарати.

В машиностроенето широко приложение намират сплавите, които медта образува с повечето химични елементи. По състав медните сплави могат условно да се разделят на две групи: а) месинги, в които главен легиращ елемент е цинкът, и б) бронзове, в които главните легиращи елементи са други метали освен цинк.

Месингите съдържат от 0 до 50% цинк. Двойните месинги (съдържащи само мед и цинк) се характеризират с висока пластичност и лесно се обработват чрез налягане и рязане. Главният недостатък на тези сплави е сравнително ниската им корозиоустойчивост. Със значително по-добри механични и корозиоустойчиви свойства се характеризират многокомпонентните месинги, които освен мед и цинк съдържат още алуминий, манган, никел и др.

Бронзове. Главни легиращи елементи в тази група сплави се калаят, оловото, алуминият, силицият, берилият, фосфорът и др. В зависимост от основния легиращ компонент бронзовете се означават съответно като „каласни“, „берилиеви“, „фосфорни“ и др.

Бронзовете се характеризират с високи якостни показатели и устойчивост срещу корозия, като добре се обработват под налягане. Употребяват се за изработване на отговорни детайли в машиностроенето.

За някои специални цели се използват и многокомпонентни сплави на медна основа, съдържащи никел. Такива сплави са мелихиорът, новото сребро, монелметалът и др., които се използват за производство на монети, домакински съдове, ювелирни изделия и др.

II. СУРОВИНИ ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА МЕД И ПОДГОТОВКАТА ИМ ЗА МЕТАЛУРГИЧНА ПРЕРАБОТКА

1. ХАРАКТЕРИСТИКА НА МАТЕРИАЛИТЕ, ИЗПОЛЗУВАНИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВОТО НА МЕД

Медни минерали и медни руди. Съдържанието на мед в земната кора възлиза едва на 0,01%. Тя обаче образува сравнително големи и богати рудни находища, достъпни за разработване, поради което медта се добива в големи количества.

Медните руди представляват скални маси, съдържащи минерали, в състава на които влиза мед. Съдържанието на мед в рудата трябва да бъде достатъчно за икономически целесъобразно и извличане, като се отчитат нуждите на народното стопанство. Най-ниското съдържание на мед в рудата, при което е целесъобразно нейното преработване, е различно за различните страни или дори за различните райони на една страна и зависи силно от степента на техническото развитие. В съвременната практика като правило се използват руди, съдържащи не повече от 1—2% мед. Експлоатацията на по-богати руди представлява изключение. Чести обаче са случаите на преработка на руди с много ниско съдържание на мед—0,5% и по-ниско. Използуването на такива руди е целесъобразно при наличност на големи находища, които се разработват открито.

По характер на съставлящите рудата минерали медните руди се делят условно на три основни групи: самородни, сулфидни и окисни.

Самородните руди съдържат медта във вид на самородна мед. Понастоящем такива руди се срещат много рядко и нямат съществено промишлено значение.

Най-голямо значение за медната металургия имат *сулфидните медни руди*, от които понастоящем се добиват над 80% от медта в света. В сулфидните руди медта се съдържа под формата на следните по-главни минерали: халкопирит CuFeS_2 ; халкозин Cu_2S , ковелин CuS , борнит Cu_5FeS_4 .

Окисните медни руди съдържат медта най-често като следните минерали: куприт Cu_2O , мелаконит CuO , малахит $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, азурит $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, хризосола $\text{CuSi}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Тези минерали са получени от сулфидните в резултат на сложни окислителни геохимични процеси. Промисленото значение на окисните руди все още не е твърде голямо независимо от това, че те се срещат в природата доста често. Това се дължи на затрудненията, срещани при тяхното обогатяване. Окислените медни руди обикновено се преработват директно без предварително обогатяване по хидрометалургични методи.

Сулфидните медни руди съдържат винаги различни количества от окисни медни минерали. Същото се отнася и за окисните медни руди, които винаги съдържат сулфидни минерали. Когато количествата на сулфидните и окисните минерали в рудата са съизмерими, тези руди се означават като смесени.

Сулфидните медни минерали се съпътствуват в медните руди винаги от железни сулфида — пирит (FeS_2) и пиротин (Fe_7S_8). Тяхното количество обикновено превишава значително количеството на медните сулфида. Понякога медните руди са комплексни, като съдържат никелови, цинкови и други минерали. Най-голямо промишлено значение имат комплексните медно-никелови руди.

Рудните медни, железни и други минерали са тясно свързани в рудата с нерудни минерали, които съставят скалната ѝ маса. Нерудните минерали в медните руди обикновено представляват силикати, карбонати, алуминати и др.

Освен изброените минерали медните руди съдържат като примеси и малки количества от редица полезни компоненти: злато, сребро, кадмий, олово, арсен, антимон, селен, телур, редки метали и др. Поради това при металургичната преработка на медните руди се цели възможно най-пълното и комплексно оползотворяване на всички полезни компоненти от суровината.

Медните руди са разпространени неравномерно в света. Най-големи запаси от медни руди в капиталистическите страни имат Чили, Северна Родезия, Конго, САЩ и Канада, като общо техните ресурси възлизат на не по-малко от 200—210 милиона тона мед. От социалистическите страни най-крупни запаси има СССР.

Нашата страна разполага също с известни ресурси от медни руди. Характерно за проучените запаси от медни руди в България е това, че те в по-голямата си част са сулфидни по характер. Медни руди у нас има в южната част на Черноморското крайбрежие, в Панагюрско, северозападната част на Стара планина, Осогово и др.

Запасите от медни руди, с които разполага нашата страна, очертават една благоприятна перспектива за развитието на производството на мед у нас. Съгласно прогнозите за неговото развитие през 1990 г. добивът на мед трябва да се удвои спрямо реализирания обем на производство през 1973 г.

Обогатяване на медните руди. Медни концентрати. Поради ниското съдържание на мед в рудите те рядко се подлагат директно на металургична преработка. Изключение в това направление правят само по-богатите меднопиритни руди, които се преработват директно в шахтови пещи. В този случай предварителната подготовка на рудата се свежда само до надробяване до едрина 50—60 mm, с което се осигурява нормален технологичен режим на топене. Във всички останали случаи рудите преди металургичната си преработка се подлагат на сложна подготовка, с

която се цели получаването на по-богати на мед продукти.

Обогатяването на медните руди се извършва чрез флотация. Сулфидните медни минерали се флотират и разделят от скалната маса сравнително лесно и пълно. Преди флотацията рудата се подлага на мокро смилане до едрина на частиците от порядъка на 0,1 mm и по-малко. Колкото рудата е по-бедна на мед, толкова смилането трябва да бъде по-фино, за да се осигури разкриване на медните минерали. Това се налага, тъй като бедните руди се характеризират с по-фино срастване на рудните минерали със скалната маса.

Полученият при смилането пулп се подлага на флотация в слабо алкална среда, като се използват различни флотационни реагенти. Като колектори най-често се използват ксантогенати или аерофлот, а като пенители — различни масла. В зависимост от състава, характера на срастването и съдържанието на пирит в рудата флотацията може да се води по два начина. При ниско съдържание на пирит флотацията се води, като пиритът не се флотира и преминава във флотационния отпадък. По този начин се получават медни концентрати с ниско съдържание на пирит. При високо съдържание на пирит в рудата е по-целесъобразно да се проведе колективна флотация на медните минерали и пирита, а впоследствие колективният концентрат да се подложи на селективна флотация, при която да се получат богат меден концентрат с ниско съдържание на мед. По този начин е възможно да се извлече и пиритът, който е ценна суровина за производство на сярна киселина.

При флотационното обогатяване се получават медни концентрати с различен състав и флотационни отпадъци (опашки), които съдържат по-малко от 0,1—0,2% мед. Сулфидните медни концентрати, съдържащи над 25% мед, са богати концентрати. А тези с под 18% мед се квалифицират като бедни. По-голямата част от добиването и преработването у нас медни концентрати се отнасят към групата на бедните концентрати. Техните състави ще бъдат дадени по-нататък.

Флюси и гориво в металургията на медта. Освен медни концентрати или руди в металургията на медта се употребяват флюси, които се добавят към шихтата за получаване на шлаки с предварително зададен състав. В зависимост от състава на медсодържащите суровини се налага да се добавят като флюси материали, съдържащи SiO_2 и CaO , а по-рядко и такива, съдържащи железни окиси. Общо изискване към всички видове флюси е те да съдържат максимално възможно количество от окиса, който се внася с тях. По този начин недостигащото количество на внасяния с флюса компонент се добавя с най-малко количество флюс, т. е. с най-малки разходи, като едновременно с това се получава и минимално количество шлака.

Флюсите, с които се внася SiO_2 , се наричат кварцови флюси. Като кварцов флюс при топенето се употребява най-често

кварцов пясък със съдържание на SiO_2 90—95%. При конвертирането на медните шейнове се употребяват кварцити, съдържащи 55—90% SiO_2 . За да се подадат в конвертора, те предварително се надробяват до едрина 50—100 mm. Често кварцовите флюси се заменят с медсъдържащи и златосъдържащи материали със скална маса, богата на SiO_2 . По този начин става възможно да се извлекат и оползотворят полезните компоненти на флюса.

Калциевият окис се внася в медните шихти най-често под формата на надробен до желаната едрина варовик. Използуваните като флюси варовици съдържат 37—50% CaO .

При недостиг на железни окиси в шлаките като флюси се употребяват ситни железни руди.

При производството на мед като гориво се употребяват дърва, каменни въглища, кокс, течни горива, природен газ и др. Като енергиен източник в медодобива се използва и топлината на окисляване на сулфидите от медните руди и концентрати. В някои случаи се употребява и електроенергия, която в електротермични пещи се превръща в топлина.

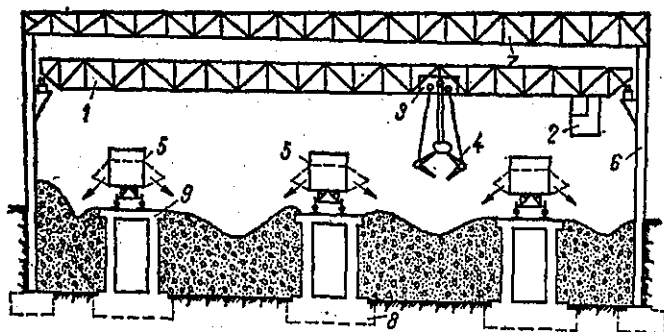
2. ПОДГОТОВКА НА МЕДНАТА ШИХТА ЗА МЕТАЛУРГИЧНА ПЕРЕРАБОТКА

В даден медодобивен завод за преработка обикновено постъпват медни руди или концентрати от различни находища или обогатителни фабрики, които се различават по състав понякога твърде съществено. Поради това смесването и хомогенизирането на различните видове суровини заедно с флюсите в пропорции, намарени чрез металургични изчисления, е основната задача на подготовката на шихтата преди металургичната преработка. Сред металурзите е широко известен изразът, че „добре подготвена шихта — това е вече наполовина стопена шихта“.

Медните концентрати се транспортират от обогатителните фабрики до металургичните заводи във влажно състояние, като количеството на влагата в тях е в граници 10—20%. В някои американски заводи концентратите се транспортират във вид на пулп. Транспортирането на влажните концентрати се осъществява с железопътни вагони или автомашини. За да се избегне разпиляването на концентратите по време на транспорта, напоследък широко се използват контейнери, изработени от стоманена ламарина.

Медните концентрати се съхраняват в закрити складове, в които за всеки концентрат или флюс е предвиден самостоятелен бункер. На фиг. 46 е показана схема на склад за концентрати, който се обслужва от грайферен кран. Разтоварването на материалите от бункерите се осъществява за сметка на собственото им тегло, поради което бункерите са разположени под нивото на железопътното трасе. Сериозни затруднения в разтоварването на ваго-

ните или контейнерите се наблюдават зимно време вследствие на замръзването на концентратите. Ето защо складовете са оборудвани със специални камери за размразяване на концентратите. В условията на нашите заводи замръзването на концентратите е



Фиг. 46. Склад за концентрати, обслужван от грейферен кран:
1—мост на крана; 2—кабина; 3—количка; 4—грейфер; 5—вагони.

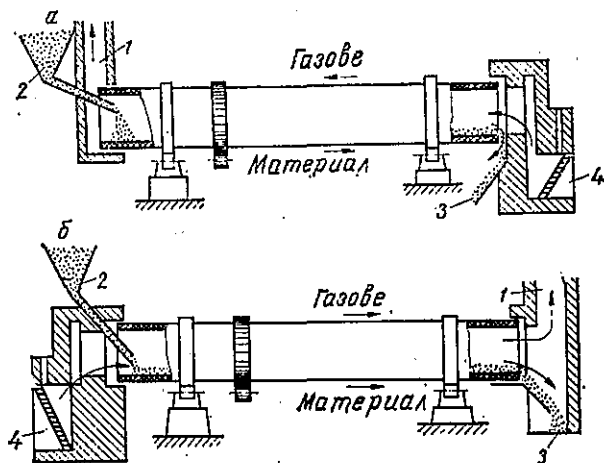
рядко явление и не предизвиква съществени затруднения. Независимо от това са предвидени необходимите съоръжения за размразяване.

Транспортирането, дозирането и доброто смесване на различните видове концентрати и флюси е невъзможно при влажността, с която постъпват те. Ето защо в повечето медодобивни заводи в света суровините се подлагат на предварително сушене преди шихтоването им. За сушене се използват тръбни въртящи се пещи (фиг. 47), отоплявани с мазут, с дължина на 13—15 m и диаметър на барабана около 2 m. Тръбните пещи се въртят на опорни ролки с честота 3—4 об/мин и имат наклон към страната на разтоварване на изсушения материал. Температурата на горещите газове в близост до горелката достига 600—800°С, а температурата на изходящите газове е около 150—200°С. Влажността на изсушената шихта е в граници 5—8%, производителността на такава сушилна пещ варира от 200—400 тона за 24 часа, а разходът на мазут възлиза на 2—7% от количеството на материала. Тръбните въртящи се пещи са снабдени с подходящи прахоуловители съоръжения.

Дозирането на изсушените материали и тяхното смесване се осъществява или чрез шихтоване на щабели, или чрез шихтоване на лента, т. е. по аналогични начини на съставянето на оловната шихта преди агломерацията.

За нормална работа на завода е необходимо в склада за суровини да има запаси от концентрати, флюси, гориво и спомагателни материали, достатъчни за работа в продължение на две денонощия.

Важно значение за правилната подготовка на шихтата имат операциите на дробене и сортиране на флюсите и концентратите по едрина. Ето защо готовата шихта винаги се пресява, като на металургична преработка се подава шихта с определена едрина.



Фиг. 47. Тръбни въртящи се сушилни пещи:
 а) противотокова пещ; б) правокова пещ;
 1—изход на газовете; 2—зареждане; 3—изсушен материал; 4—огнище

В процеса на подготовката на шихтата се изисква внимателен контрол за състава ѝ и точно отчитане на количествата на преработваните материали. Контролът за състава се осъществява чрез често и правилно анализиране на материалите, а количествата им се определят с помощта на непрекъснато или периодически действащи кантари с различна конструкция.

III. ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА МЕТОДИТЕ ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА МЕД

В световната практика се използват разнообразни методи за получаване на мед от медните руди и концентрати. Изборът на даден метод се определя от химическия и минералния състав, а също и от физическите свойства на суровината. Независимо от голямото разнообразие методите за добиване на мед могат да се обединят в две групи: пирометалургични или огнени и хидрометалургични или мокри методи,

Пирометалургични методи. При тези методи за извличане на медта от суровината се използват физико-химични процеси, извършващи се между компонентите на изходния материал при високи температури. Най-често пирометалургичните методи се заключават в стопяване на цялото количество руда или концентрат,

при което се извършва разделяне на медта от скалната маса. Това разделяне се основава на факта, че в стопено състояние взаимната разтворимост на медта и нейните сулфиди, от една страна, и стопената скална маса, от друга, е много малка. Наред с това двете ограничено разтворими течни фази имат различна плътност, поради което се разслояват на два обособени течни слоя, които могат да бъдат отделени един от друг. Компонентите на скалната маса (SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , MgO и др.) образуват при топенето шлакова фаза, която разтваря минимални количества мед и медни съединения. За да има шлаката подходящи за процеса физикохимични свойства, нейният състав се регулира посредством добавянето на определени количества флюси. Във втората течна фаза, получавана при топенето, се концентрира медта. При топене в редукционни условия на окисни медни руди с ниско съдържание на сяра втората фаза е метална мед, съдържаща различно количество примеси. Такива технологии (аналогични на технологията за добиване на олово) понастоящем се срещат много рядко в практиката, тъй като богатите окисни медни руди са практически изчерпани.

При съвременните методи за преработка на сулфидните медни суровини медта се отделя от шлаката не като метална фаза, а като сплав на сулфидите на медта и желязото. Тази обогатена на мед сулфидна сплав, от която чрез подходяща преработка впоследствие се добива металната мед, в металургията се нарича меден шейн.

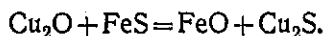
Съдържанието на сяра в шейните е приблизително постоянна величина и се приема средно за 25%. Поради това количеството на шейна, получаван при топенето, се определя от съдържанието на сяра в преработваната суровина. Колкото то е по-голямо, толкова и количеството на шейна ще бъде по-голямо и тъй като в него се концентрира медта, полученият шейн ще бъде по-беден на мед. Това дава възможност за практиката да се регулира съдържанието на мед в шейна посредством регулиране на съдържанието на сяра в шихтата, което се извършва чрез частично отстраняване на сярата (десулфуризация).

При някои технологични процеси, като топене в шахтови пещи, в летящо състояние и др., при които топенето се провежда в силно окислителна атмосфера, частичното отстраняване на сярата се извършва във висока степен непосредствено в топлинния агрегат.

При топене на медни концентрати в отражателни и електропещи, в които атмосферата е неутрална или слабоокислителна, отстраняването на сярата се извършва в малка степен. При преработване на бедни на мед суровини и такива агрегати поради ниската степен на десулфуризация се получават бедни на мед шейни, чиято по-нататъшна преработка е затруднена. В тези случаи медните концентрати се подлагат предварително на окислител-

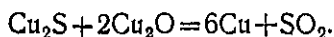
но пържене, с което се цели отстраняването на по-голямата част от сярата на шихтата и при следващото топене на угарката се получават по-богати щейни.

При окислителното пържене се окисляват преди всичко сулфидите на желязото, но могат да се окислят и сулфидите на медта, т. е. в продуктите на пърженето се съдържат както желязни, така и медни окиси (Cu_2O , CuO). Последните обаче не преминават при топенето в шлаковата фаза, тъй като взаимодействуват с неокисления FeS по реакцията



Полученият Cu_2S преминава заедно с неокисления FeS в медния щейн. Горното взаимодействие се нарича реакция на сулфидиране и играе голяма роля в металургията на медта.

Преработката на получените при топенето медни щейни до метална мед се извършва посредством конвертиране. Конвертирането на медните щейни се заключава в продухването им в стопено състояние с въздух. При това FeS се окислява до FeO , който преминава в шлаковата фаза (конверторна шлака) в резултат на добавяне в конвертора на флюси, съдържащи SiO_2 . Окисляването на Cu_2S , съдържащ се в щейна, преди пълното отстраняване на FeS от него е невъзможно поради протичането на реакцията на сулфидиране. След практически пълното отстраняване на FeS от щейна материалът в конвертора представлява почти чист Cu_2S , който в металургията се нарича бял мат. При по-нататъшното продухване на белия мат с въздух се извършва окисляване на Cu_2S и Cu_2O , като купроокисът взаимодействува с неокисления купросулфид по реакцията

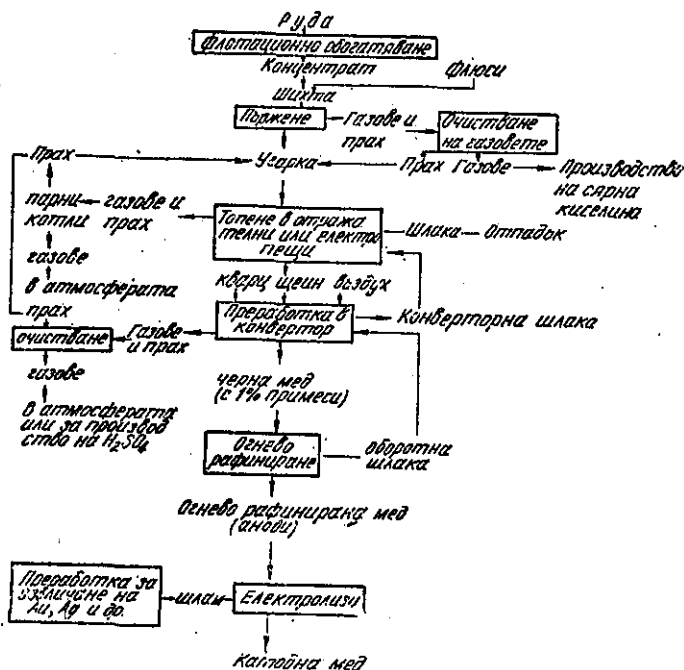


В резултат на горното взаимодействие се получава метална мед, която съдържа примеси и в практиката се нарича черна мед.

Общата принципна технологична схема за преработка на сулфидни медни концентрати е показана на фиг. 48. Кауто се вижда от нея, тя се състои от редица технологични операции, извършвани в различни металургични агрегати. По-големият брой технологични операции при добиването на медта е основната особеност на металургията на медта в сравнение с металургията на цинка и оловото. За да се намали броят на операциите, напоследък успешно се разработват нови технологии, при които черната мед се добива от сулфидната суровина в един процес и един агрегат.

Хидрометалургични методи. Те се заключават в обработката на медните суровини с водни разтвори на различни реагенти при ниски температури. При тази обработка се извършват физикохимични процеси, водещи до преминаване на медните съединения в

разтвор, от който впоследствие медта се извлича в метален вид. Като разтворители в хидрометалургията на медта се употребяват сярна киселина, амониак, разтвори на ферисоли и др. Извличането на медта от разтворите се осъществява или чрез електролиза,



Фиг. 48. Принципна технологична схема на преработване на сулфидни медни руди и концентрати по пирометалургичен път

или посредством циментация с желязо или друг по-отрицателен метал.

Рафиниране на медта. Получената при различните пирометалургични методи черна мед съдържа голямо количество примеси, които я правят негодна за директно използване. Ето защо медта се подлага на рафиниране, провеждано обикновено на два етапа. Първият етап се заключава в продухване на течната мед с въздух, при което се окисляват примесите, притежаващи по-високо сродство към кислорода от медта, и получените окиси се отстраняват като шлака. Този рафинационен процес се нарича огнено рафиниране. Чрез огнено рафиниране е невъзможно да се отстранят благородните и някои редки метали, съдържащи се в медта, и поради това в повечето случаи огневорафинираната мед се подлага на втори етап на рафиниране — електролизно рафиниране. При електролизното рафиниране се получава мед с висока чистота (над 99,9%).

IV. ПЪРЖЕНЕ НА МЕДСЪДЪРЖАЩИ ШИХТИ

В металургията на цинка и оловото сулфидните суровини се подлагат на окислително пържене с цел възможно най-пълното отстраняване на сярата от шихтата (пържене на мъртво). Това е необходимо, за да се приведат сулфидите в окисна форма, която е подходяща за по-нататъшната металургична преработка. Целта на пърженето в металургията на медта е по-друга. С пърженето като подготвителна операция се цели отстраняването от рудите или концентратите на част от съдържащата се в тях сяра, като се остави в угарката такова количество, каквото е необходимо за получаване при следващото топене на шейн със зададен състав. Това ще илюстрираме със следния числов пример.

Нека на металургична преработка се подлага концентрат, съдържащ 20% мед и 20% сяра. Ако този концентрат се подложи директно на топене и се приеме, че цялото количество сяра от концентрата преминава в шейна, количеството на шейна може да се намери с пропорцията:

$$\begin{array}{rcl} 25 \text{ kg сяра се съдържат в } 100 \text{ kg шейн} & & \\ 20 \text{ kg} & \text{---} & x \text{ kg} \\ \hline x = \frac{100 \cdot 20}{25} = 80 \text{ kg шейн} \end{array}$$

(съдържанието на сяра в шейните се приема за 25%).

При предпоставката, че цялото количество мед преминава в шейна, може да се намери съдържанието на мед (в проценти) в него:

$$\begin{array}{rcl} \text{В } 80 \text{ kg шейн се съдържат } 20 \text{ kg мед} & & \\ \text{в } 100 \text{ kg} & \text{---} & x \\ \hline x = \frac{20 \cdot 100}{80} = 25\% \text{ мед в шейна.} \end{array}$$

От приведените данни се вижда, че при директното топене на суровината със зададения състав се получава много голямо количество шейн, което е почти съизмеримо с количеството на изходния концентрат и поради това шейнът е беден на мед.

Ако концентратът с дадения състав се подложи на предварително окислително пържене със степен на десулфуризация 50%, в процеса на пърженето ще се отстрани: $20 \cdot 0,50 = 10 \text{ kg}$ сяра, а в шейна ще премине $20 - 10 = 10 \text{ kg}$ сяра. Количеството на шейна, получен при топенето на угарката, ще бъде: $(10 : 25) \cdot 100 = 40 \text{ kg}$ шейн, а съдържанието на мед в него: $(20 : 40) \cdot 100 = 50\% \text{ мед}$, т. е. резултат на предварителното пържене е възможно при топенето да се получи два пъти по-богат на мед шейн.

Приведените изчисления показват, че посредством отстраняване на сярата при пърженето става възможно да се намалява количеството на шейна, получаван при топенето на угарката, и по този начин в зависимост от степента на десулфуризация при пърженето да се регулира съдържанието на мед в шейна. Степента на десулфуризация при окислителното пържене на медните концентрати е в граници 40—70%.

С пърженето на медните концентрати се преследват и други цели освен описаната вече главна цел. По-важните са следните: а) в процеса на пърженето се получават богати на SO_2 газове, което дава възможност да се оползотворява икономически изгодно за производството на H_2SO_4 значителна част от съдържащата се в суровината сяра; б) при пърженето е възможно частично или пълно да бъдат отстранени в прахове някои примеси на концентрата; в) при пърженето се осъществява предварителна механична, химична и топлинна подготовка на шихтата, която се отразява много благоприятно върху следващия топлинен процес.

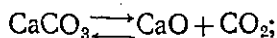
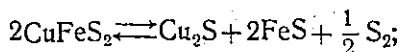
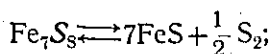
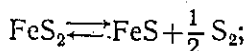
Предварителното пържене на медните концентрати не е задължителна технологична операция и въвеждането му в производствената схема на даден завод се решава въз основа на редица технологични и икономически съображения. Обикновено предварително пържене на концентрата се провежда, когато той е беден на мед и богат на сяра, а също и когато се цели най-пълно оползотворяване на сярата и опазване на околната среда.

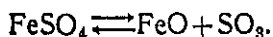
Пърженето на медните концентрати се заключава в нагряването им в окислителната (въздушна) атмосфера при температури $700\text{--}800^\circ\text{C}$ (по-ниски от температурата на стапяне на компонентите на концентрата или угарките). Този вид пържене се нарича окислително пържене, тъй като при него сулфидите на шихтата се окисляват до окиси. При провеждане на пърженето при температури $600\text{--}650^\circ\text{C}$ окисляването на сулфидите протича предимно до сулфати и затова този вид пържене се нарича сулфатизиращо.

Окислителното и сулфатизиращото пържене на медните концентрати се осъществяват в практиката без спичане. Само в редки случаи с оглед уедряване на флотационни концентрати преди топенето им в шахтови пещи се прилага агломерационно пържене.

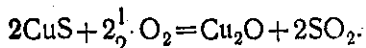
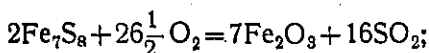
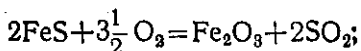
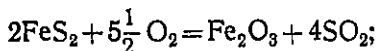
Процесите, протичащи в пържилните пещи при окислително пържене на сулфидни медни концентрати, могат да бъдат представени най-общо със следните основни реакции:

1. Термична дисоциация на висшите сулфиди, карбонати и други термично нестабилни съединения под действието на високата температура. Повечето от реакциите на дисоциация започват при температури над 630°C и завършват напълно при $850\text{--}1000^\circ\text{C}$. По-важни от тези реакции са следните:

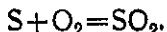




2. Окисляване на сулфидите от кислорода на въздуха:



Сярата, отделена при дисоциацията на висшите сулфиди, също се окислява до SO_2 :



Процесите на термична дисоциация протичат с поглъщане на топлина, а всички окислителни реакции — с отделяне на топлина. Общо процесът на пържене на медните концентрати протича с отделяне на топлина, поради което при провеждането му не е необходимо да се изразходва допълнителна енергия и дори напротив, налага се да се извежда излишната топлина от пържилната пещ, за да не се допусне затопяне на материала. Такива технологични процеси, за протичането на които не е необходимо използването на външна енергия, в металургията се наричат авто-термични или автогенни.

За протичане на процеса на окислителното пържене в пържилната пещ се подава въздух в излишък 10—15% спрямо теоретично необходимото количество за окисляване на сулфидите.

Температурният режим на пърженето се регулира чрез променяне на съотношението на количествата на шихтата и въздуха, а също и чрез охлаждане на пещта, когато пърженето се провежда в пещи „кипящ слой“. За разлика от пърженето на цинкови концентрати, при които температурата в пещта се повишава при увеличаване на количеството, подаден в нея концентрат (при постоянен разход на въздух), при пърженето на медни концентрати се наблюдава обратното, т. е. температурата се понижава при увеличаване на количеството на концентрата. Този факт се обяснява с по-високото съдържание на висши сулфиди в медните суровини, които поглъщат топлина при дисоциацията си и с частичния характер на пърженето, при което се отделя сравнително малко топлина, отколкото при пърженето на цинковите концентрати.

Пърженето на медните концентрати се осъществява практически по аналогичен начин с пърженето на цинкови концентрати — в многоподови пещи с механично разбъркване и в пещи за пържене в „кипящ“ слой.

V. ОСНОВИ НА ТЕХНОЛОГИЯТА НА ТОПИЛНИТЕ ПРОЦЕСИ В МЕТАЛУРГИЯТА НА МЕДТА

Както вече бе показано, целта на топилните процеси на сулфидни медсъдържащи суровини се заключава в концентрирането на основната част (над 95%) от медта в меден щейн, подлаган на по-нататъшна металургична преработка, и в отделяне на компонентите на скалния примес в отпадъчен продукт — шлака. Процесите на топене на суровините могат да се извършват в отражателни пещи, електропещи, шахтови пещи и други агрегати. Всяка от изброените разновидности на топилни процеси има свои характерни физикохимически и топлотехнически особености, поради което някои от тези процеси ще бъдат разгледани поотделно, като преди това ще бъде направена кратка характеристика на шлаките и щейните, получавани в медната металургия.

1. ШЛАКИ В МЕДОДОБИВНИТЕ ПРОЦЕСИ

При всички пирометалургични процеси в медодобиването, свързани със стопяване на преработваната суровина, се получават неизбежно различни по състав шлаки, които винаги съдържат известно количество мед и други ценни компоненти. Когато съдържанието на мед и такива компоненти е минимално, получените шлаки се наричат отпадъчни, тъй като в повечето случаи те се изхвърлят. Отпадъчни шлаки се получават при първичната преработка на медсъдържащи суровини. При конвертирането на медните щейни, а също така и при огневото рафиниране на черната мед се получават шлаки, твърде богати на мед, и тяхното изхвърляне е нецелесъобразно. Такива шлаки се връщат отново в цикъла на преработката за доизвличане на полезните компоненти от тях и се наричат оборотни шлаки.

Количеството на получаваната при даден топилен процес шлака е различно в зависимост от състава на подлаганите на топене изходни материали. Добивът на шлака при топене на медни руди и концентрати може да достигне 80 и повече процента от количеството на изходната шихта. Ето защо от шлаковия режим се определят в значителна степен крайните технико-икономически показатели на провеждания топилен процес.

Технологични функции на шлаките. При различните топилни процеси шлаките изпълняват следните по-важни функции:

1. Шлаквата играе ролята на събирател на компонентите на скалната маса, вредните примеси и желязото, което не преминава в щейна.

2. Шлаквата е терморегулатор на пещта, в която се извършва топенето. Като правило тя е най-труднотопимият продукт на про-

цеса и при непрекъснатите топлинни процеси е невъзможно да се повиши температурата в пещта над температурата на топене на шлаката. Тази функция на шлаката става ясна, като се припомни, че е невъзможно да се повиши температурата в един съд с вода, съдържаща лед, над 0°C преди пълното стопяване на леда.

3. Шлакът е среда, в която се извършват повечето от най-важните за процеса физикохимични взаимодействия.

За да изпълнява пълноценно своите функции и да осигурява най-високи технико-икономически показатели на топлинния процес, шлаката трябва да има оптимални за него физикохимични свойства. Свойствата на шлаката се определят от нейния състав. Поради това задачата на металурга се свежда до избора на най-подходящ шлаков състав, като се спазва едно основно технико-икономическо изискване — шлаката да бъде евтина. Това означава, че шлаката трябва да се получава с минимален разход на флюси, да изнася от пещта минимално количество енергия (топлина) и да съдържа минимално количество мед и други цевни компоненти.

Състав и свойства на отпадъчните медни шлаки. Главни шлакообразуващи компоненти в отпадъчните шлаки на медодобивното производство са FeO , SiO_2 , CaO и Al_2O_3 , като сумата от процентните им съдържания обикновено достига 90% от общото количество на шлаката. Освен тези основни компоненти в шлаките се съдържат също Fe_3O_4 , MgO , BaO , ZnO , Na_2O , разтворени метални сулфиди, благородни метали, разтворени газове и др. В табл. 12 е даден примерният състав на отпадъчните медни шлаки, получавани при преработката на руди и концентрати в различни агрегати.

В стопено състояние компонентите на шлаката са дисоциирани на йони. В тях металите се намират главно под формата на прости катиони (Fe^{+2} , Ca^{2+} , Mg^{2+} и др.), а някои от тях като Al , Si и др. образуват комплексни аниони от типа $\text{Si}_x\text{O}_y^{z-}$, $\text{Al}_x\text{O}_y^{z-}$ и др. Сярата и кислородът, които не са свързани в комплексни аниони, се намират в шлаката като прости аниони (S^{2-}). Йонният строеж на шлаките оказва съществено влияние върху свойствата им, по-важните от които ще бъдат разгледани по-долу.

Температура на топене. Шлаките нямат точно фиксирана температура на топене и се топят в определен температурен интервал. Прието е за температура на топене на шлаките да се смятат тези температури, при които те се превръщат в хомогенни течности, т. е. в тях не се съдържат нестопени компоненти.

Обикновено температурата на топене на отпадъчните медни шлаки е в граници $1050\text{--}1150^{\circ}\text{C}$, като зависи съществено от състава им. Силициевият двуокис до съдържание около 50% понижава температурата на топене, а след това я повишава; FeO и CaO до съдържание около 10% понижава температурата на топене, а MgO и Al_2O_3 я повишават.

Таблица 12

Състав на отпадъчните медни шлаки %

Компонент	Отражателно и електротопене	Пиритно топене	Полупиритно топене	Топене в деля- що състояние
FeO	20—55	49—53	22—45	50—54
SiO ₂	30—50	30—3	35—45	29—32
CaO	2—18	4—7	7—28	2—4
Al ₂ O ₃	до 12	5—7	10—12	—
Fe ₃ O ₄	до 6	3—5	2—3	—
Cu	0,3—0,6	0,3—0,5	0,2—0,4	0,8—1,2
S	0,2—1,5	0,8—2,5	1,2—2,5	—

Вискозитет. Вискозитетът на шлаките е мярка за тяхната течливост. Колкото вискозитетът е по-висок, толкова по-малка е течливостта на шлаката и обратно. От вискозитета до голяма степен зависят загубите на мед с шлаките, разпределението на температурите в топлинните агрегати, начинът на изпускане на шлаката и др. Вискозитетът на течностите се измерва в поази, като $1P=0,1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$. В практиката се смята, че нормална течливост имат шлаки с вискозитет до 10 P. Вискозитетът на шлаките се повишава при повишаване на съдържанието на SiO₂, Al₂O₃, Fe₃O₄ и др., а се понижава от по-високите концентрации на FeO, CaO, ZnO и др. Вискозитетът зависи също и от температурата, като при повишаването ѝ той намалява, т. е. шлаките стават по-течливи.

Плътност. От плътността на шлаката в значителна степен зависи скоростта и пълнотата на отделянето на по-тежките щейнови капчици, диспергирани в нея. За да бъде по-пълно разделянето на щейна от шлаката, необходимо е разликата в плътностите на двата продукта да бъде по-голяма от 1 t/m^3 , което показва, че трябва да се работи при шлаки с по-малка плътност. Плътността на отпадъчните медни шлаки варира в граници 2,8—3,3 t/m^3 , като расте с повишаване на съдържанието на FeO, Fe₃O₄, ZnO и др. и намалява при повишаване на съдържанието на SiO₂, CaO, Al₂O₃ и др. С повишаване на температурата плътността на шлаките намалява с 0,2—0,3 t/m^3 за всеки 100°.

Електропроводимост. Поради йонния си строеж шлаките са сравнително добър проводник на електрическия ток. От електропроводимостта на шлаките се определя възможността за приложение на електротопилни процеси. Отпадъчните шлаки притежават електропроводимост в граници 30—200 S, като тя се повишава с увеличаване на съдържанието на FeO, Fe₃O₄, ZnO и др. С повишаване на температурата електропроводимостта се повишава.

Загуби на мед с шлаките. Съдържанието на мед в отпадъчните шлаки е сравнително ниско—0,3—0,6%, но поради сравнително големия добив на шлака абсолютното количество загубен ме-

тал с нея е значително. Средно от 2—40% от вложената с шихтата мед се изхвърля в отпадък с шлаките, което се отразява съществено на икономиката на медодобива.

Медта се съдържа в шлаките в две форми:

1. Като фини щейнови или метални капчици с размери от порядъка на микрометри, които не са успели да се утаят в щейновия слой поради малката скорост на утаяването им и ограниченото време на престояване на шлаката в топилната пещ. Този вид загуби се наричат механични загуби и са преобладаващи в шлаките, като съставят 50—80% от общите загуби.

2. Като хомогенно разтворен в шлаката купросулфид. Този вид загуби се наричат електрехимични и възлизат на 20—50% от общите загуби.

Големината на загубите на мед с шлаките е в сложна зависимост от свойствата и състава на шлаката, състава на щейна, температурата и др.

За да бъдат загубите на мед минимални, необходимо е шлаката да има възможно най-ниска плътност и вискозитет и да взаимодействува малко с контактиращия с нея щейн. На тези изисквания най-добре съответствуват шлаките, съдържащи 35—40% SiO_2 . Особено вреден компонент в шлаките, който повишава както механичните, така и електрохимичните загуби, е магнетитът.

Загубите на мед с шлаките се намаляват с повишаване на температурата и растат с увеличаване на съдържанието на мед в щейна и на кислород в пещната газова атмосфера.

2. МЕДНИ ЩЕЙНИ

Щейнът е вторият продукт, който се получава при топенето на сулфидни медни руди и концентрати. Медните щейни представляват сплави на Cu_2S и FeS , които са неограничено взаимно разтворими в течно състояние, като сумата от тези два компонента достига 90—95%. Освен тези основни компоненти медните щейни винаги съдържат разтворени мед и желязо, сулфиди на други цветни метали (ZnS , PbS , Ni_3S_2 , CoS и др.), благородни и редки метали и др. Постоянен компонент на щейните е и кислородът, който се съдържа в тях (2—7%) под формата на FeO и Fe_3O_4 . Установено е, че колкото по-беден е на мед щейнът, толкова по-голяма е разтворимостта на железните окиси в него.

Съдържанието на мед в щейните обикновено се движи в граници 10—50%. Получаването и преработката на по-бедни щейни е нецелесъобразно, а при работа с много богати щейни (над 45—50% мед) се увеличават съществено загубите на мед с шлаката. Съдържанието на сяра в щейните при промяна на съдържанието на мед в посочените граници остава практически постоянно и е около 25%. Този твърде важен факт е известен в металургията

като правило на В. Я. Мостович и лежи в основата на всички технологични изчисления в пирометалургията на медта.

Температурата на топене на щейните е обикновено в граници 950—1050° С, т. е. те са по-нискотопими от шлаките.

Плътността на стопените щейни зависи от съдържанието на мед в тях и се променя от 4,8 t/m³ при щейни с 10—12% мед до 5,2 t/m³ за щейни с 50% мед.

Вискозитетът на медните щейни е повече от 10 пъти по-малък от този на шлаките. Поради голямата си течливост щейните лесно проникват през тесни фуги и пукнатини в огнеупорната зидария на топилните пещи, за което трябва да се държи сметка при строителството и експлоатацията им.

Електропроводимостта на щейните е около 1000 пъти по-висока от тази на шлаките.

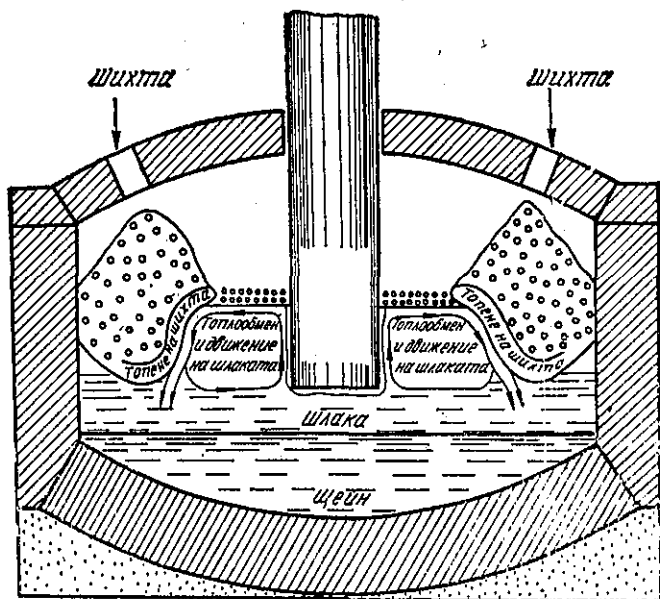
3. ДОБИВАНЕ НА МЕДЕН ШЕЙН В ЕЛЕКТРОПЕЩИ

Принципът на работа на електропещите, използвани в медната металургия, се заключава в превръщане на електроенергия в необходимата за топенето на шихтата топлина. За тази цел посредством потопени в шлаковия слой електроди от въглеродна маса в шлаковата фаза се подвежда електрически ток, при което в резултат на електросъпротивлението на шлаката се отделя топлина. Тази генерирана в шлаковия слой топлина се предава на материала, който се зарежда на повърхността на шлаката и при достигане на температурата на топенето му той се стопява. Принципът на работа на електропещите се вижда от фиг. 49.

Електропещите, работещи по описания принцип, т. е. при които ролята на нагревателен (съпротивителен) елемент играе шихтата или продукт на топенето ѝ, се наричат руднотермични пещи. В руднотермичните пещи за топене на медна шихта най-подходяща по електропроводимост среда за превръщане на електроенергията в топлина е шлаката, тъй като твърдата шихта е практически непроводима, а електропроводимостта на стопения щейн е твърде висока и ако електродите се топят в него, веригата ще се затвори „накъсо“.

Топлообмен и топене в руднотермични електропещи. В течната шлакова вана основната част от тока протича между електродите през шлаковия слой, а само известна част и през щейновия. При това около 50—80% от топлината се генерира в мястото на контакта електрод — шлака, което води до значително прегревяне (над 1600° С) на слоя от шлака, намиращ се в непосредствена близост до електрода, докато температурата в останалия обем не превишава 1200—1300° С. Повишаването на температурата на шлаката в близост с електрода се съпровожда с на-

маляване на плътността ѝ, което обуславя възходящи конвективни потоци (шлаката изплува към повърхността). При достигането на повърхността прегретият шлаков поток се разтича концентрично към стените на пещта, отдава топлината си на шихтата и тя



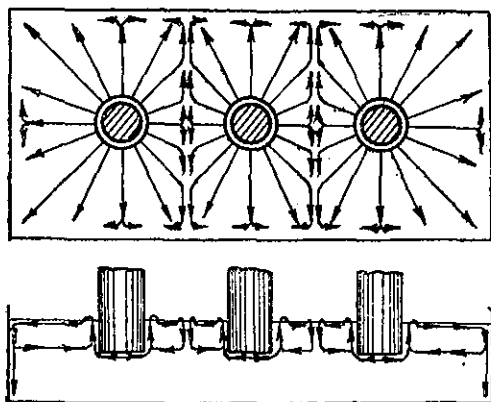
Фиг. 49. Схема на топене в рудотермична пещ

се стопява. Естествено поради отдаване на топлината си конвективният шлаков поток се охлажда, неговата плътност нараства и на известно разстояние от електрода шлаката като по-плътна потъва, т. е. осъществява се низходящ конвективен поток. В резултат на описания механизъм в рудотермичните пещи се осъществява непрекъсната циркулация на шлаката, която е схематично илюстрирана с фиг. 50. Тази циркулация обуславя топлообмена в рудотермичните пещи.

Генерирането на топлината непосредствено в шлаката и интензивният конвективен топлообмен в рудотермичните пещи определят високия топлинен коефициент на полезно действие на електропещите, който достига 70—80%. От друга страна, в тях е възможно да се локализира голямо количество енергия в малък обем на пещта, което позволява значително да се повиши температурата в нея и да се преработват високотопими шихти.

Физикохимични процеси, извършващи се при електротопенето. В електропещите е възможно да се подлагат на топене както едрокъсови материали (руди, агломерати, кори, гранули), така и праховидни (концентрати или угарки).

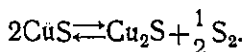
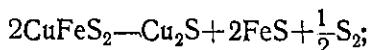
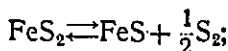
Заредената в пещта шихта в резултат на нагряването претърпява сложни физикохимични промени, завършващи с получаването на течни продукти — шлака и щейн, и неголямо количество газове. Характерът на физикохимичните процеси в електропещта се



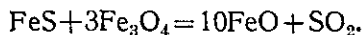
Фиг. 50. Конвекция на шлаката в електропещта

различава в зависимост от това, дали на топене се подлага сурова шихта (без предварително пържене) или угарка.

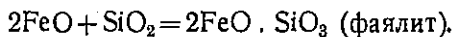
Топене на сурова шихта. Характерно за топенето на сурови шихти е това, че поради високото съдържание на висши сулфиди в тях при нагряването им в електропещта се извършва дисоциация на тези сулфиди още в твърдо състояние:



Отделената при дисоциацията сяра се окислява от кислорода на въздуха до SO_2 , а получените прости сулфиди взаимодействуват при температури над 1100°C с висшите окиси на желязото (Fe_2O_3 и Fe_3O_4), внесени в пещта главно с оборотната конверторна шлака



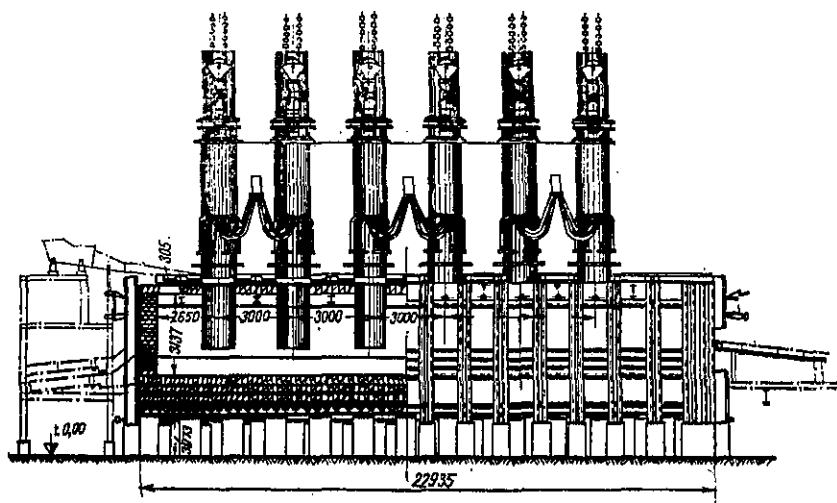
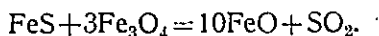
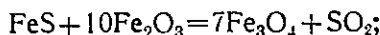
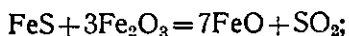
Полученият по реакции от този тип FeO взаимодействува със SiO_2 и преминава в шлаката



В резултат на разгледаните реакции в процеса на електротопенето на сурова шихта се отстраняват 30—50% от съдържащата се в нея сяра, като десулфуризацията се дължи предимно на дисоциацията на висшите сулфиди.

Топене на предварително изпържена шихта. В угарките, подлагани на топене, се съдържат малко висши сулфиди, но значителна част от желязото е окислена до Fe_2O_3 и Fe_3O_4 .

Поради това десулфуризацията при топенето се осъществява почти изключително чрез взаимодействието на тези окиси с FeS :



Фиг. 51. Надлъжен разрез на електропещ

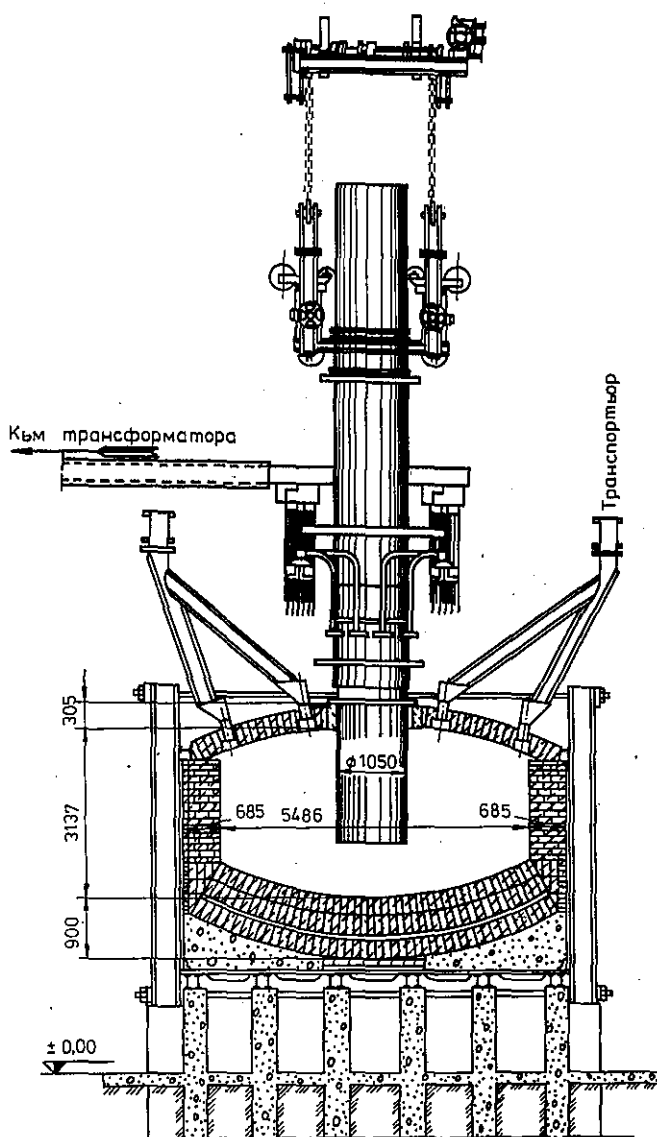
Съдържащите се в угарката медни окиси се сулфидират в процеса на топенето и преминават в щейновата фаза.

Десулфуризацията при топене на угарка е по-ниска от тази при топене на сурова шихта и е в граници 12—20%.

Ролята на газовата фаза на пещта при окислителните процеси в условията на електротопенето е незначителна, тъй като количеството на електропещните газове е малко.

Шлакообразуване и щейнообразуване при топенето в електропещи. В процеса на конвективния топлообмен в електропещите се извършва стапяне на материала, съпроводено с образуване на първична шлако-щейнова стопилка, която се стича във ваната. Процесите на шлакообразуване протичат едновременно с топенето, а разслояването на двата продукта се извършва в зоната под електродите. Поради интензивната конвективна циркулация на шлаката условията за утаяване на диспергираните в нея капки щейн са сравнително неблагоприятни и електропещните шлаки съдържат 0,4—0,6% мед.

В електропещите се връщат за преработка оборотни конверторни шлаки, съдържащи 2—4% мед. В резултат на редукция на



Фиг. 52. Напречен разрез на електропещ

магнетита и утаяване на диспергирания в тях меден щейн 70—80% от съдържащата се в конверторните шлаки мед се извлича и преминава в щейна, получаван при електротопенето.

Практическо провеждане на електротопенето. Руднотермичните пещи за топене на медни суровини представляват (фиг. 51, 52) камери с формата на паралелепипед с дължина 2—25 m, ширина 4—6 m и височина 2,8—3,5 m, изградени в областта на ваната от магнезитови или хроммагнезитови огнеупорни тухли.

Електрическият ток се подава от пещен трансформатор в пещта посредством електроди от въглеродна маса. Тъй като съвременните електропещи са трифазни, броят на електродите е 3 или 6. В повечето случаи се използват електроди, които се формират от електродна маса в процеса на работата на пещта. Тези електроди се наричат самоспичащи електроди и представляват цилиндричен ламаринен кожух с диаметър 800—1200 mm със заварени отвътре ребра, в които се насипва периодично електродна маса. В резултат на нагряването на пещта електродната маса се спича, коксува и се превръща в монолитен електрод. Към електродите с помощта на устройство, наречено електрододържател, се подвежда електрическият ток. Електродите са окачени на лебедки, посредством които могат да се вдигат и спускат надолу.

Шихтата се зарежда в електропещта през улеи, снабдени с шибъри, монтирани в свода на пещта. Течните продукти на топенето се изпускат през щейнов и шлаков отвор, разположени на различна височина на срещуположните челни стени на пещта.

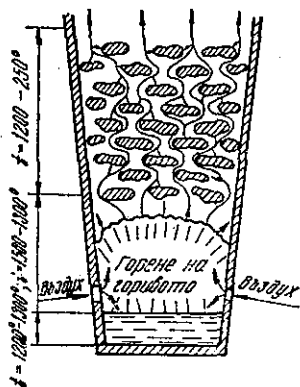
Обслужването на електропещите се заключава в редица операции, по-важни от които са: зареждане на шихтата, изпускане на шлаката и щейна, обслужване на електродите, регулиране на топлинния и електрическият режим на пещта и др.

Съвременните електропещи се строят с площ на пода, обикновено по-голяма от 100 m², и мощност над 10 000 kVA. Такива пещи могат да преработят за 24 часа повече от 800—1000 тона шихта. Специфичната производителност на електропещите (производителност, отнесена към 1 m² от площта на пода за 24 часа) е в границите 3—6 t/m² 24 h при топене на сурова шихта и 5—10 t/m² 24 h — при топене на угарка. Разходът на електроенергия при електротопенето е 500—600 kWh/t за сурова шихта и 300—500 kWh/t за угарка.

4. ТОПЕНЕ НА МЕДНИ СУРОВИНИ В ШАХТОВИ ПЕЩИ

Шахтовата пещ се използва за топене на едрокъсови руди (20—100 mm) или предварително уедрени чрез брикетиране или агломерация праховидни материали (концентрати). Шихтата, флюсите и горивото (кокс) се зареждат на слоеве в горната част на пещта. Топенето се осъществява за сметка на топлината, отделена

при горенето на кокса, и тази, отделена при окисляване на сулфидите на шихтата. В долната част на пещта през фурми се вдухва въздух и поради локализиране на горенето във фокуса се реализира най-високата температура в пещта, която достига 1450—1500°С. В тази зона се осъществява

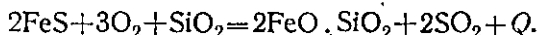


Фиг. 53. Схема на топенето в шахтова пещ

на температура и в зависимост от нея в шихтата се извършват различни физикохимични процеси.

Сулфидните медни суровини се подлагат в шахтовите пещи на окислително топене, което означава, че газовата фаза в пещта има окислителен характер. Известни са три разновидности на окислителното шахтово топене на медни суровини: пиритно топене, полупиритно топене и усъвършенствувано пиритно топене.

Пиритно топене. Главната особеност на пиритното топене се заключава в това, че то може да протича автогенно, т. е. без разход на кокс, като цялото количество необходима за процеса топлина се получава в резултат на окисляване на стопения феросульфид във фурмената зона на шахтовата пещ по реакцията



Автогенно протичане на топлиния процес е възможно, ако преработваната суровина съдържа повече от 37% сяра под формата на пирит (65—75% пирит) и халкопирит (10—15%). На практика обаче пиритното топене се осъществява с добавката на кокс в количество 2—3% от количеството на шихтата. Освен медно-пиритна руда в шихтата се подават флюси в количество, което осигурява получаването на шлага със зададения състав. Разходът на въздух при пиритното топене е близък до стехиометрично необходимия за окисляване на сулфидите.

Десулфуризацията при пиритното топене достига 80—95%.

Високата степен на десулфуризация позволява да се получават сравнително богати шейнове от бедни на мед суровини.

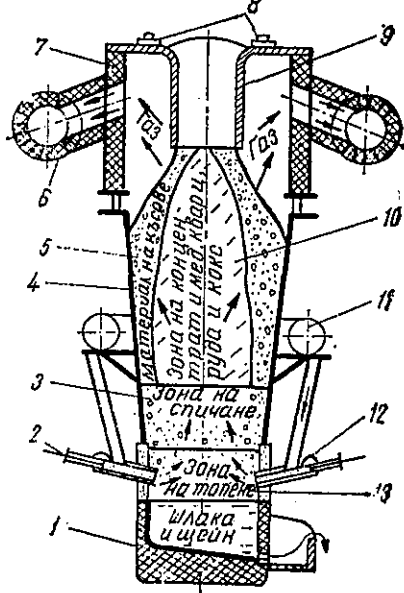
Усвършенствувано пиритно топене (медно-сярно топене). Значителна част от отстранената при пиритното топене сяра е в елементарна форма. Това дава възможност при херметизиране на газоотводната система на пещта да се избегне окисляването на парите от елементарна сяра и тя да се кондензира и отдели от газовете като стоков продукт. Такова изпълнение на пиритния процес, при което сярата се улавя в елементарно състояние, се нарича усвършенствувано пиритно топене.

Полупиритно топене. Полу-пиритният процес е най-често срещаната в практиката технология на шахтово топене, тъй като богати на пирит медни руди, отговарящи на изискванията на пиритния процес, се срещат сравнително рядко. По-често се разработват находища с по-ниско съдържание на пирит, които също могат да бъдат преработени в шахтови пещи, като се добави повече кокс — 5—12% от количеството на шихтата. Такъв процес на преработване на медно-пиритни руди се нарича полу-пиритен.

При полу-пиритното топене основен топлинен източник на процеса е коксът, като изгарянето му се осъществява в зоната на фокуса, а окисляването на феросулфида протича в по-голяма степен в твърда фаза, отколкото в стопено състояние.

Количеството на въздуха, подаван в пещта, при полу-пиритното топене е до 100% по-високо от количеството, необходимо за окисляване на сулфидите и кокса. Поради тази причина атмосферата в пещта е силно окислителна, което осигурява висока степен на десулфуризация, която е в граници 50—75%.

Шаховите пещи за топене на медни суровини са аналогични по конструкция с шахтовите пещи за редукиционно топене на оловни агломерати с тази разлика, че дълбочината на тиглите им е по-малка. Специфичната производителност на шахтовите пещи варира в широки граници — 50—120 t/m². 24 h.



Фиг. 54. Схема на шахтова пещ за топене на навлажнен меден концентрат: 1—тигел; 2—фурми; 3—зона на спичане; 4—кесон; 5—зона на сдвояване на материал; 6—димоход; 7—шахта; 8—люкове; 9—устройство за разпределяне на шихтата при зареждане; 10—зона на кондензиране на парите; 11—колектор; 12—фурма; 13—зона на топене; 14—шлака и шейн.

Напоследък се правят успешни опити за директна преработка на флотационни концентрати в шахтови пещи без предварителното им уедряване. Начинът, по който е решен този въпрос в завода Сисакадзима — Япония, е показан на фиг. 54. Чрез особена конструкция на гърлото на пещта, през което се зарежда шихтата от праховиден навлажнен концентрат, надробена конверторна шлака, флюси и кокс, е възможна сегрегацията по едрина, като по-едрият кърсове се разполагат предимно към периферията, а дребният материал формира централния стълб шихта и не се изнася с газовете. По тази причина прахоотнасянето не превишава 3,5%. Преработката на флотационните концентрати в шахтова пещ от показания тип протича с високи технико-икономически показатели.

5. АВТОГЕННИ МЕТОДИ ЗА ТОПЕНЕ НА МЕДНИ КОНЦЕНТРАТИ

През последните две десетилетия бяха създадени някои нови методи за топене на флотационни медни концентрати, при които подобно на пиритния процес се използва топлината на окисляване на сулфидите за автогенно (автотермично) протичане на топлинния процес. Това е възможно, тъй като медните концентрати по същество представляват гориво с калоричност 3700—4200 kJ/kg. Такива са толенето в летящо състояние, в кислороден факел, циклонното топене и др. От тези процеси засега е намерил сравнително широко промишлено приложение само процесът на топене в летящо състояние.

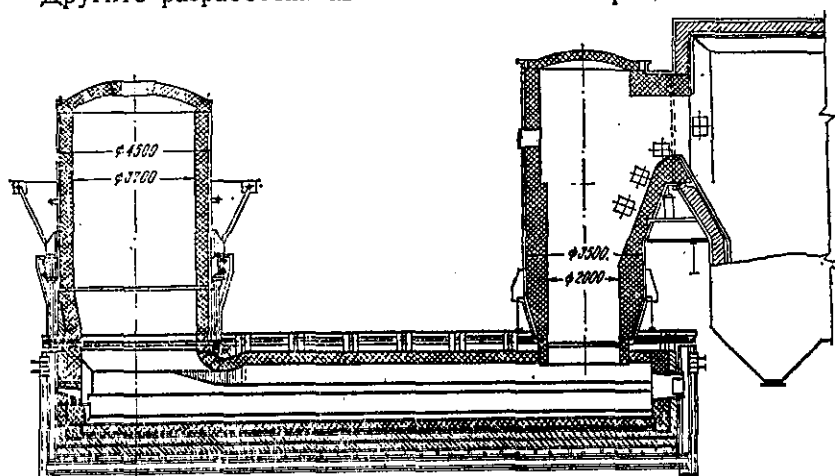
Топенето в летящо състояние се провежда в агрегат, чиято принципна конструкция е показана на фиг. 55.

Предварително подсушената медна шихта от концентрат и флюси се вдухва заедно с подгрят до 500°С въздух в шахтата на пещта през специална горелка, разположена на свода на шахтата. Поради финия си дисперзитет и добрия контакт с въздуха частиците на концентрата изгарят и се стопяват с голяма скорост още по време на движението си в шахтата. Получената шлакощейнова стопилка се разслоява в утаителната камера на агрегата, откъдето двата продукта на топенето се изпускат отделно.

Десулфуризацията при топенето достига 90%, което води до получаване на много богати щейни, съдържащи 65—75% мед. Характерно за процеса е високото съдържание на мед в шлаките — 0,8—1,5%, поради което те се преработват чрез флотация (като медни руди) за извличане на медта в концентрат и връщането ѝ в процеса. Отделената сяра се концентрира в течните газове, които съдържат 12—15% SO_2 и се употребяват за производство на H_2SO_4 . Топлината на изходящите газове се оползотворява за нагряване на въздуха и за производство на електроенергия.

Описаният процес на топене в летящо състояние твърде често в практиката се нарича „фински процес“.

Другите разработени автогенни топлилни процеси се заключа-



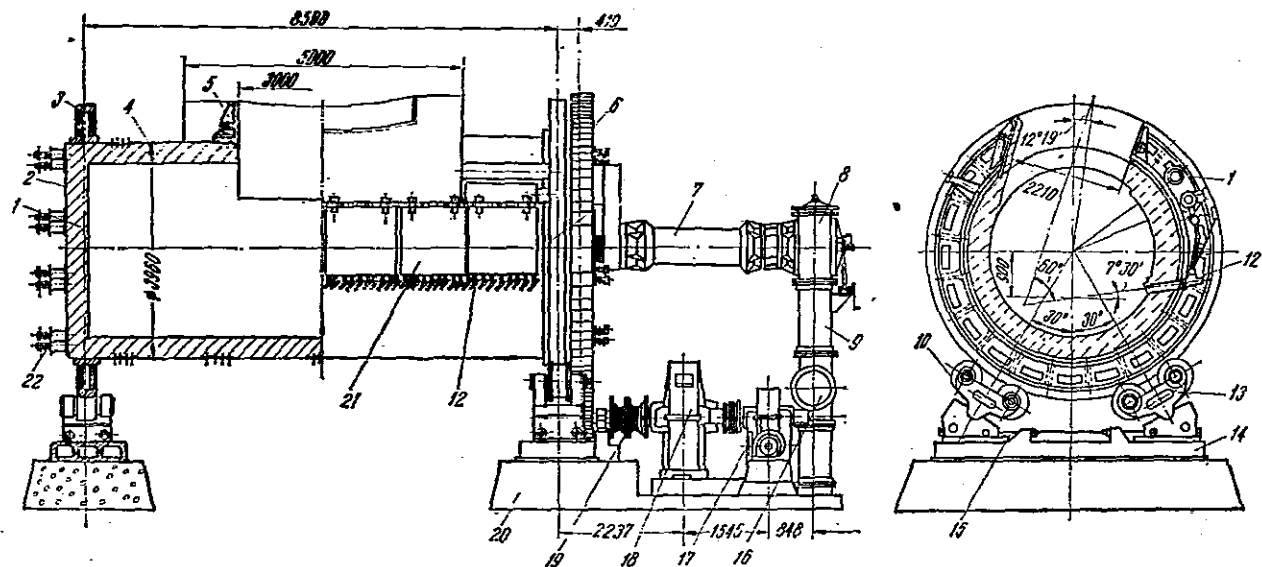
Фиг. 55. Схематично устройство на пещ за топене на медни концентрати в летящо състояние

ват също в изгаряне и стопяване на праховидния сулфиден материал във въздушна или кислородна струя и се различават главно един от друг по апаратурното си оформление.

VI. ПРЕРАБОТВАНЕ НА ЩЕЙНА ДО ЧЕРНА МЕД В КОНВЕРТОРИ

Конвертирането на медните щейни се заключава в продухването им в стопено състояние с въздух в присъствие на кварц при температури $1200\text{--}1300^{\circ}\text{C}$.

Конвертирането се провежда в металургични агрегати, наречени конвертори, представляващи хоризонтално разположени цилиндрични барабани с дължини $4\text{--}10\text{ m}$ и диаметър $2\text{--}4\text{ m}$, иззидани отвътре с магнезитови или хроммагнезитови огнеупорни тухли (фиг. 56). Посредством бандажни пръстени конверторите лежат на ролки, което позволява тяхното завъртане около надлъжната им ос. Това е необходимо за изливане на конверторната шлака и черната мед. По образувателната на цилиндъра са разположени фурми, които представляват стоманени тръби с диаметър $30\text{--}55\text{ mm}$, преминаващи през огнеупорната зидария. Посредством завъртане на конвертора е възможно регулиране на дълбочината на потопяване на фурмите в стопилката, подлагана на продухване. През фурмите се духа въздух с налягане около 1 at .



Фиг. 56. Устройство на хоризонтален конвертор:

1—знаврия; 2—дъно; 3—бавдаж; 4—корпус; 5—гърловина; 6—зъбен венец; 7—соединителен въздухопровод; 8—салинково устройство; 9—възд ухопровод; 10—ролковз опора; 11—въздушен колектор; 12—фурма; 13—траверса; 14—фундаментна плоча; 15—обтегачи; 16—под-
вешдаче на въздух; 17—червячен редуктор; 18—зъбен редуктор

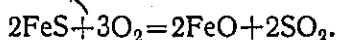
и разход около 0,8—1 m³/min на всеки квадратен сантиметър от сечението на фурмите. Газовете, получени при окисляването на сулфидите, напускат конвертора през широк отвор (гърловина), разположен в горната част на конвертора, и се улавят в стоманена газоотводна фуния, която в практиката се нарича напилник. През гърловината в конвертора се зареждат щейнът и кварцовият флюс, а също през нея се изливат и продуктите на процеса — конверторната шлака и черната мед.

1. ТЕОРЕТИЧНИ ОСНОВИ НА КОНВЕРТИРАНЕТО НА МЕДНИТЕ ЩЕЙНИ

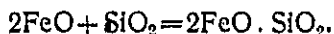
Процесът на конвертирането протича на два периода, които се различават съществено по характера на извършващите се химически взаимодействия.

Първи период на конвертирането. Този период се заключава в практически пълното отстраняване на желязото от щейна и привеждането му в конверторната шлака. В резултат на това се получава стопилка от почти чист Cu₂S — бял мат.

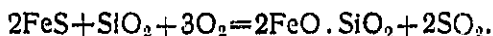
Стопеният щейн се влива в конвертора с температура 1100—1150° и при духването му с въздух протича реакцията



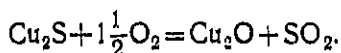
Полученият от горната реакция FeO взаимодействува със зареден в конвертора едрокъсов кварцов флюс и под формата на фаялит преминава в шлаката



Сумарно процесите през първия период на конвертиране могат да се изразят с реакцията

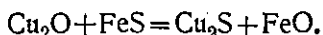


През първия период се окислява и част от Cu₂S, съдържащ се в щейна:



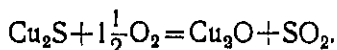
Тази реакция обаче е застъпена при конвертирането в значителна степен по следната причина. Процесът на конвертиране протича при голям недостиг на кислород, тъй като подаденото в конвертора за единица време количество въздух е недостатъчно на окисляване на сулфидите и поради това ще се окислява предимно феросулфидът, който, от една страна, е по-нестабилен от купросулфида, а от друга страна, образува по-стабилен окис (фероокисът е значително по-стабилен при високи температури от

купроокиса). Трябва да се има пред вид също, че дори и да протече реакция на окисляване на Cu_2S , в присъствие на неоокислен FeS ще протече реакцията на сулфидиране, която при температурите на конверторния процес е изтеглена напълно надясно:



Ето защо при първия период на конвертиране се окислява практически само феросульфидът, а купросулфидът, съдържащ се в шейна, остава в белия мат.

Втори период на конвертирането. При по-нататъшното продухване на белия мат се извършва частично окисляване на Cu_2S до Cu_2O :



Полученият Cu_2O реагира с неоокисления Cu_2S :

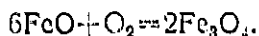


Горното равновесие в конвертора е изтеглено напълно надясно. Продухрането на белия мат се води до пълното изразходване на Cu_2S и превръщането му в метална мед. През втория период на конвертирането не се образува шлака.

Получената при конвертирането черна мед съдържа 98,5–99,2% мед и 0,8–1,5% примеси.

Шлакообразуване в конвертора. Полученият през първия период на конвертирането FeO в отсъствие на SiO_2 се разтваря неограничено в шейна. В присъствие на SiO_2 обаче системата се разделя, като се отделя шлака. Процесът на шлакообразуване в конвертора протича във всяка точка от обема му, където кварцовият флюс контактира с шейна, съдържащ разтворен FeO .

Скоростта на разтваряне на кварцовия флюс е значително по-малка от тази на окисляване на FeS . По тази причина и особено при недостиг на SiO_2 в конвертора съществуват условия за преокисяване на фероокиса до магнетит:



Степента на протичане на горната реакция зависи най-силно от съдържанието на SiO_2 в конверторната шлака, като зависимостта е обратно пропорционална. От практиката е установено, че сумата от $\% \text{Fe}_3\text{O}_4 + \% \text{SiO}_2$ в конверторните шлаки е сравнително постоянна и се променя в граници 40–43%.

Конверторните шлаки теоретично трябва да представляват фаялит ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$), който съдържа 29,2% SiO_2 и 70,8% FeO . На практика обаче конверторните шлаки съдържат 15–30% SiO_2 , 50–65% $\text{FeO} + \text{Fe}_3\text{O}_4$, 1,5–3% Cu , примеси от Al_2O_3 , CaO , MgO и др. Поради високото съдържание на мед в тях те са оборотни

шлаки и се връщат в топилната пещ или се преработват самостоятелно чрез флотация в твърдо състояние или по други методи.

Освен черна мед и шлака при конвертирането се получават и конверторни газове. Непосредствено над гърлото на конвертора те съдържат 13—14% SO_2 през първия период и около 16% — през втория. Тъй като газовете се засмукват през неуплътнен газоход, те се разреждат с въздух и съдържанието на SO_2 в тях се понижава до 4—7%.

Топлинна работа на конвертора. Химичните реакции през първия период на процеса на конвертирането са екзотермични и отделената топлина е достатъчна за автогенно протичане на процеса и дори е в излишък, което се изразява в повишаване на температурата на стопилката по време на продухването с 2—3°C за минута. За да се избегне прегряване на зидарията на конвертора, температурата в него се регулира чрез периодично спиране на въздуха или чрез топене на твърди материали, наричани в практиката студени добавки. Студените добавки обикновено са щейнови или шлакови кори, каквито неминуемо се получават в производствения процес, а напоследък излишната в конвертора топлина се оползотворява за топене на предварително гранулирана шихта.

Реакциите на втория период на конвертирането също са екзотермични, но отделената топлина е чувствително по-малко, отколкото през първия период. Тази топлина е едва достатъчна за поддържане на топлинния баланс на процеса, поради което спиране на въздуха и преработване на студени добавки през втория период не се допуска.

2. ПРАКТИЧЕСКО ПРОВЕЖДАНЕ НА КОНВЕРТИРАНЕТО

Конвертирането на медените щейни е периодичен процес. То се осъществява практически по следния начин. Първоначално в конвертора се налива щейн до запълване на половината от обема му и се започва продухването. По време на продухването в конвертора се добавя кварцов флюс. В резултат на това се образува конверторна шлака, която периодически се излива чрез накланяне на конвертора. На мястото на освободения обем се долива нов щейн и продухването продължава, но при конверторна маса, по-богата на мед. По този начин чрез редуване на продухване с добавяне на кварц, отливане на шлаката и добиване на нов щейн се провежда първият период на процеса, който продължава до запълване на две трети от обема на конвертора с бял мат.

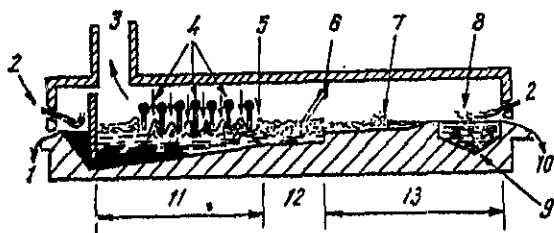
Вторият период на процеса се заключава в продухване на белия мат с въздух до пълното му превръщане в черна мед.

Продължителността на конверторната операция се определя от размерите на конвертора и съдържанието на мед в щейна. Така например за конвертор с диаметър 4 m и дължина 9 m (с вместимост 65 t черна мед) продължителността на операцията при преработка на щейни със съдържание на 30—40% мед варира в граници 12—18 часа. Същите фактори определят и часовата производителност на конвертора по мед, която за 40-тонни конвертори нараства от 4,9 t за щейнове с 30% мед на 7,37 t за щейни с 40% мед. Производителността по отношение на преработен щейн на 40-тонен конвертор при съдържание на 30—40% мед в щейна е в границите 150—180 t за денонощие.

3. МЕТОДИ ЗА ДИРЕКТНО АВТОГЕННО ДОБИВАНЕ НА ЧЕРНА МЕД

Екзотермичният характер на процесите при конвертирането на медните щейни, а също и възможността за протичане на автогенно-топене на сулфидните медни концентрати до щейн показват, че е принципно възможно получаването на черната мед да се осъществи без или с минимален разход на енергия отвън, като необходимата топлина се получава само за сметка на окисляването на сулфидите. Това може да доведе до голяма икономия на гориво

или други видове енергия в медното производство. Най-целесъобразно и с най-малки загуби на топлина в околното пространство това може да се реализира, ако топлиният и конверторният процес се провеждат в един металургичен агрегат. Едновременно с това се избягва многогодишната дейността на класическата технологична

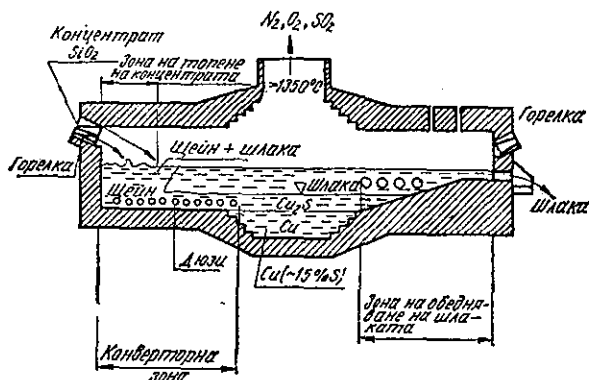


Фиг. 57. Схема на пещта за провеждане на Уоркран процес:

1—черна мед; 2—горелки за гориво; 3—горелки за газове; 4—фурми за вдухване на въздух; 5—кварцов флюс; 6—концентрат на флюс; 7—пирит; 8—редукционен пламък; 9—периодично изпускане на щейна; 10—изпускане на шлаката; 11—конверторна зона; 12—топлинна зона; 13—зона за обезмедяване на шлаката с пирит в редукционна атмосфера.

схема и сърата на сулфидната суровина се концентрира в един единствен технологичен газ, който с много малки затруднения се улавя, очиства и преработва, като околната среда се замърсява в минимална степен. Такъв вид процеси са намерили вече промишлено приложение и се наричат директни автогенни методи за добиване на черна мед.

Процесите на топене и конвертиране в агрегатите за директно автогенно получаване на мед протичат в пространствено обособени зони — топилна и конверторна. Принципната схема на агрегата, в който се провежда един такъв процес (процес Уоркра), е пока-



Фиг. 58. Схема на пещ за провеждане на Норанда-процес

зана на фиг. 57. Предварително подсушеният концентрат се вдух-ва заедно с въздух и смлени флюиси в средната част на пещта — б, където се извършва автогенното му топене. Тази зона 12 е то-пилната зона на пещта. Образуваният се при топенето щейн се стича в лявата (к о н в е р т о р н а т а) зона на пещта, където се продухва с въздух до получаване на черната мед. Последната се изпуска непрекъснато през сифона 1. Получената при топенето и конвертирането шлака се събира в дясната част на агрегата. В тази зона 13, наречена у т а и т е л н а, се извършва обезмедяване на шлаката до отпадъчно съдържание на мед посредством доба-вяне на пирит, въглища и др. Обезмедената шлака се изпуска не-прекъснато през сифона 10. Полученият при обезмедяването бе-ден щейн се връща периодично в конверторната зона.

В описания агрегат се извършва противотоково движение на шлаката и щейна, което осигурява висока степен на извличане на медта.

По принципно аналогичен начин работи и показаната на фиг. 58 пещ, в която се провежда процесът Норанда. Агрегатът обаче се различава по конструкция и твърде прилича на хоризонтален кон-вертор. Материалът, подлаган на топене, се зарежда в него след предварителна гранулация. В пещта няма обособена утаителна зо-на, а богатите на мед шлаки се обезмедяват чрез флотация след предварително охлаждане и кристализиране.

Поради безспорните технико-икономически преимущества, за-ключаващи се в малките капиталовложения и добрите технологич-ни показатели, директните автогенни методи за добиване на чер-на мед са бъдещото развитие на медната пирометалургия.

VII. ОКИСЛИТЕЛНО (ОГНЕВО) РАФИНИРАНЕ НА МЕДТА

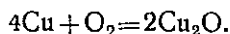
Черната мед, получена при конвертирането на медни шейни, съдържа примеси, които варират в следните граници (%): S—0,03—0,30; Fe—0,01—0,10; Ni—0,10—0,50; Pb—0,05—0,26; As—до 0,12; Sb—до 0,30; Sn—до 0,10; Zn—до 0,03; Bi—до 0,05; Se и Te—до 0,10; O₂—до 0,10; Au—1—400 g/t; Ag—15—2750 g/t. Мед с такова високо съдържание на примеси не е годна за практическа употреба и затова се подлага на рафиниране.

Първият етап на рафинирането на черната мед — окислителното рафиниране, се състои в продухването ѝ във ванни пламъчни пещи при температури 1150—1180°С с въздух и налягане 1—1,5 ат. При това основната част от примесите, съдържащи се в медта, се окисляват и преминават под формата на окиси в шлакова фаза или ако окисите са летливи — в газовата фаза на пещта

1. ТЕОРЕТИЧНИ ОСНОВИ НА ОКИСЛИТЕЛНОТО РАФИНИРАНЕ НА МЕДТА

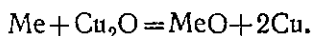
Процесът на рафинирането се състои от две фази, при които се извършват различни физикохимични процеси — окисляване и дразнене.

Окисляване на примесите. При вдухване на въздух в стопената черна мед първоначално се окислява медта, тъй като тя е в най-голямо количество в металната ванна:



Полученият Cu₂O се разтваря сравнително добре в течната мед като при температурите на окисляването (1150—1200°) в нея се разтварят 7—8% Cu₂O.

Разтвореният в стопената мед Cu₂O е основният преносител на кислорода във ваната и окислява примесите по реакции от типа



В такива реакции могат да встъпват само тези примеси, съдържащи се в черната мед, които имат по-високо химическо сродство към кислорода от това на медта към него, т. е. тези, които образуват по-стабилни окиси от Cu₂O. В зависимост от сродството си към кислорода примесите в черната мед трябва да се окисляват по следния ред, характеризиращ намаляването на сродството на металите към кислорода: Al, Mn, Sn, Fe, Ni, Sb, Pb, As, Bi. Телурът, селенът, златото и среброто не могат да бъдат окислени при огневото рафиниране, тъй като техните окиси са по-нестабилни от купроокиса, и затова те остават в огневорафинираната мед.

Дълбочината на отстраняването на примесите освен от пълнотата на окисляването им зависи и от разтворимостта на получените окиси в медта. По тази причина никелът, арсенът и антимонът независимо от това, че се окисляват сравнително пълно и лесно, не се отстраняват пълно, тъй като техните окиси образуват помежду си и с Cu_2O разтворими в течната мед съединения. Пълното отстраняване на примесите зависи и от плътността на окисите, получени при окисляването, което определя възможността за тяхното използване на повърхността на ваната и разтварянето им в шлаката. Оловният окис например е по-тежък от стопената мед и поради това трудно се отстранява от нея.

Съществена роля върху отстраняването на примесите в процеса на окисляването оказва и присъствието на други окиси — SiO_2 , Na_2O , CaO , Fe_2O_3 и др., които участвуват във формирането на шлаката. При огневото рафиниране не се добавят флюси, а необходимите количества флюсуващи окиси се разтварят от зидарията на пещта. Поради това съставът на шлаките, получавани при окислителното рафиниране на медта, зависи от вида на огнеупорите, с които е иззидан подът на рафинационната пещ. Подът може да бъде изграден от динасови тухли — кисел под, или от магнезитови тухли — основен под. Количеството на получените шлаки не превишава 50% от количеството на медта, подлагана на рафиниране. Рафинационните шлаки са оборотен продукт, тъй като съдържат 60—70% мед и се връщат за преработка в процеса на конвертирането.

В газовата фаза на пещта преминават сяратата под формата на SO_2 и значителна част от окисите и цинка, които са летливи.

Дразнене. По време на окисляването на примесите в медта се разтварят значителни количества газове, най-вече серен двуокис, а освен това тя е наситена на Cu_2O . За да се завърши рафинационният процес, необходимо е да се отстранят от окислената мед газовете и кислородът, което се осъществява с втората фаза на рафинирането, наречена дразнене.

Дразненето на медта се заключава в разбъркване на стопилката със сурови дървета. При термичната дисоциация на дървесината се отделят големи количества газообразни продукти — водни пари, въглероден окис, водород и въглеводороди, които разбъркват интензивно металната ваната и способствуват за отделяне на разтворените газове и редуциране на Cu_2O . Дразненето се провежда на два периода.

Първият период, наречен дразнене на плътност, се провежда при 1120—1130° С при слабо окислителна атмосфера на газовете в пещта. В резултат на разбъркването от стопилката се отделя разтвореният в нея серен двуокис и се получава плътна мед без шупли. Тя обаче е крехка, тъй като съдържа разтворен Cu_2O .

Вторият период на дразненето, наречен дразнене на ковкаост, се провежда в редукционна атмосфера, като за целта по-

върхността на металната ванa се покрива с дървени въглища. При тези условия разтвореният във ваната Si_2O се редуцира практически пълно и медта придобива пластичност (ковкост). Дразненето на ковкост трябва да се извършва след пълното отстраняване на разтворения в медта SO_2 , тъй като в редукционна атмосфера серният двуокис се редуцира и получената сяра отново замърсява медта.

Напоследък вместо със сурови дървета в някои заводи дразненето се провежда, като стопилката се продухва с природен газ или мазут.

След дразненето рафинираната мед, която съдържа 99,5—99,7% мед, се разлива на механизирани разливъчни машини на аноди, предназначени за следващо електролизно рафиниране (анодна мед). При ниско съдържание на благородни метали огневорафинираната мед може да се употребява за различни цели и без да се подлага на електролизно рафиниране.

2. ПРАКТИЧЕСКО ПРОВЕЖДАНЕ НА ОГНЕВОТО РАФИНИРАНЕ

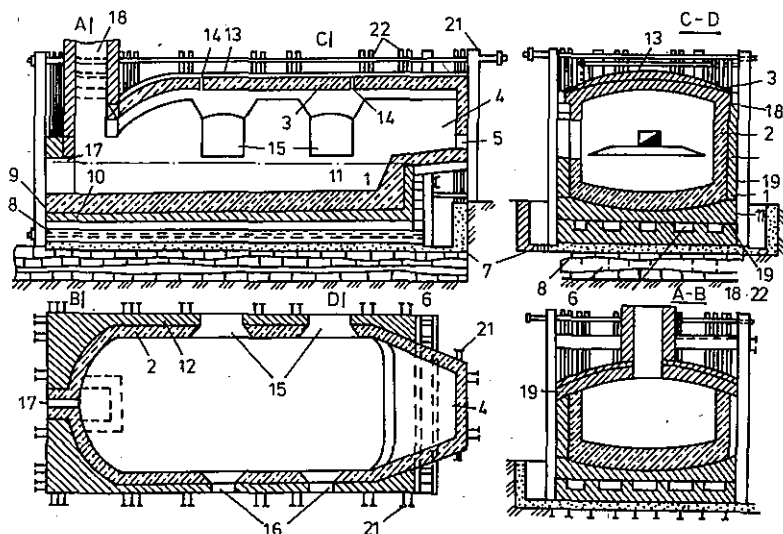
Окислителното рафиниране се провежда в стационарни или наклонящи се ванни пламъчни пещи, отоплявани чрез изгаряне на газообразно, течно или твърдо гориво, с ниско съдържание на сяра (до 1%). При по-високо съдържание на сяра е възможно замърсяване на рафинираната мед с този компонент от пещните газове.

Схематично устройството на една стационарна пещ за окислително рафиниране на мед е показано на фиг. 59. Работното пространство на пещта представлява правоъгълна камера, изградена от огнеупорни тухли, с дължина 10—15 m, ширина 3—5 m и дълбочина на ваната 0,5—1 m. Вместимостта на ваната на съвременните рафинационни пещи е в границите 20—400 t мед.

Горивото се изгаря напълно в предната челна част на пещта в специално пространство, наречено предкамера, с дължина 1,5—2 m, като с това се цели със степения метал да контактират само газообразни продукти на горенето. Това е необходимо, тъй като ако горивото се изгаря непосредствено над стопения метал, съществува опасност от разтваряне в него на водород, получен при разлагане на горивото, което е нежелателно.

Зареждането на черната мед в пещта за рафиниране се извършва в стопено или твърдо състояние през прозорци, разположени на дългата стена на пещта. За окисляване на метала през един от тях се потопява в металната ванa обмазана с огнеупорна замазка стоманена тръба, по която се продухва въздух под налягане. През същите прозорци се изгребва и образуваната шлака. Су-

ровите дървета, с които се разбърква ваната при дразненето, се подават в пещта през прозорец в нейната челна част. Рафинираният метал се изпуска през отвор, разположен на дългата стена на пещта, който представлява тесен процец (10—15 cm). Преди



Фиг. 59. Устройство на неподвижна пещ за рафиниране на мед

зареждането на пещта процепът се затваря с огнеупорна маса, която при разливането постепенно се сменя, така че металът изтича от повърхността на ваната.

Рафинационният процес е периодичен и се осъществява чрез последователно редуване на следните операции: зареждане на пещта с течна или твърда мед, топене, окисляване, дразнене на плътност, дразнене на ковкост, разливане. Общо един рафинационен цикъл продължава обикновено около 24 часа.

Производителността на пещите за окислително рафиниране при работа само на твърда мед е 4,5—6 t/m² за 24 часа, а когато черната мед се зарежда в стопено състояние — 10—12 t/m² 24 h. Разходът на условно гориво при рафиниране на твърда мед е 10—15% от количеството на медта, а при течна мед — 6—10%. Разходът на дърва при дразненето е 3,5—3,7 kg за 1 тон рафинирана мед.

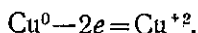
VIII. РАФИНИРАНЕ НА МЕДТА ЧРЕЗ ЕЛЕКТРОЛИЗА

Огневорафинираната мед съдържа 0,3—0,5% примеси, които не могат да бъдат извлечени при окислителното рафиниране. Тези примеси силно понижават електропроводимостта, механичните свойства на медта и нейната корозионоустойчивост. Ето защо огневорафинираната мед се подлага на повторно рафиниране чрез електролиза, с което се цели получаването на продукт, съдържащ повече от 99,9% мед, който отговаря на всички изисквания, предявявани от потребителите на медта. Едновременно с това при електролизното рафиниране се извличат съдържащите се в огневорафинираната мед благородни и редки метали — злато, сребро, селен, телур и др. Печалбата, реализирана от извличането на тези метали, обикновено изцяло покрива разходите по електролизното рафиниране.

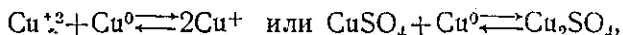
1. ТЕОРЕТИЧНИ ОСНОВИ НА ПРОЦЕСА

Електролизното рафиниране на медта се заключава в провеждане на електролизен процес, при който аноди са плочи, отлети от огневорафинирана мед, а катоди — листове, изработени от електролиза мед. Електролизният процес се провежда в киселиноустойчиви вани (фиг. 60), които са запълнени с електролит, представляващ воден разтвор на меден сулфат и сярна киселина. При пропускане на постоянен ток с плътност 150—500 А/м² медта от анодите се разтваря и под формата на медни йони преминава в електролита, откъдето се извлича на катода. Примесите, съдържащи се в анодната мед, в зависимост от мястото, което заемат в електроафинитетния ред, преминават в електролита или не се разтварят на анода, като се концентрират в утайка на дъното на ваната, която се нарича аноден шлам. На катода попадат минимално количество примеси, което осигурява получаването на катодна мед с висока чистота. Полученият при електролизата аноден шлам се преработва за извличане на благородните и редките метали от него.

Анодни процеси. Главният процес, който се извършва на анода, е електрохимичното разтваряне на медта, съпроводено с образуване на медни катиони, преминаващи в електролита:

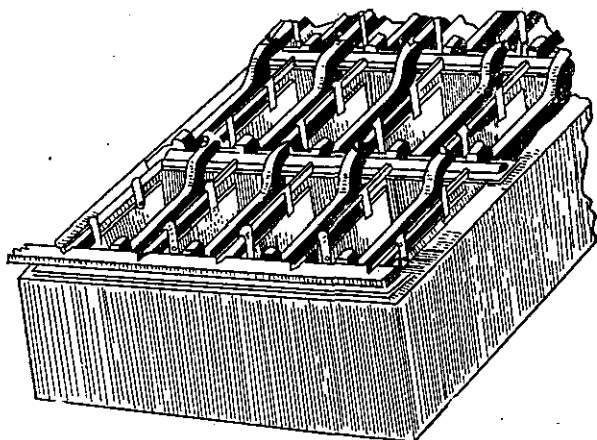
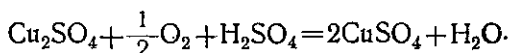


В контакта електролит — анод се установява равновесие:



вследствие на което в електролита се появяват едновалентни медни йони, които при условията на електролизата са нестабилни. Ед-

на част от тях се разпадат отново в обема на електролита на двувалентни йони и метална мед (протича обратната реакция), а друга част се окисляват от въздуха на повърхността на ваната

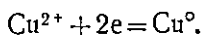


Фиг. 60. Разположение на анодите и катодите във ваната

В резултат на протичането на тези процеси на анода се разтваря по-голямо количество мед, отколкото съответствува по закона на Фарадей на пропуснатото през ваната количество електричество. Това води до постепенно обогатяване на електролита на CuSO_4 и обедняването му на H_2SO_4 .

Аналогично на медта от анода се разтварят и преминават в електролита и всички примеси, които са по-електроотрицателни от нея, т. е. тези, които се намират наляво от медта в електроафинитетния ред (Al, Zn, Fe, Co; Ni, Sn, Pb, Sb, Bi, As). По-електроположителните примеси, каквито са благородните метали, не се разтварят на анода и остават на повърхността му в елементарно състояние. Постепенно по хода на разтваряне на анода те се изронват и в праховидно състояние се утаяват в анодния шлам. В шлама могат да преминат освен благородните метали също и някои от примесите, които се разтварят на анода, но образуват неразтворими в електролита утайки. Такива са оловото, антимонът и арсенът.

Катодни процеси. Основният процес, извършващ се върху катода, е разйонизирането на медни катиони от електролита и получаването на елементарна мед върху катодната подложка:

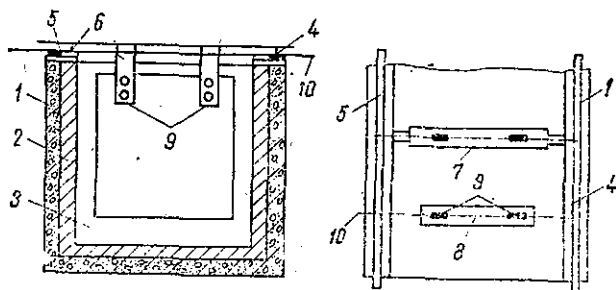


Примесите, а също и водородните йони, съдържащи се в електролита, не могат да се отделят на катода, тъй като те са по-електроотрицателни от медта (по-електроположителните примеси не се разтварят от анода). Колкото даден примес е по-близо до медта в електроафинитетния ред, толкова по-голяма е вероятността той да се отдели на катода. Поради ниските концентрации на примеси в електролита обаче практически е невъзможно да се отделят върху катода други метали освен мед. Независимо от това катодната мед винаги е замърсена с по-малки или по-големи количества примеси. Това се дължи на включване на електролит или шламови частици в катодната утайка, което води до замърсяването ѝ. За да се намали до минимум този нежелателен процес, при провеждане на електролизата се взимат мерки, от една страна, за почистване на електролита от примеси и диспергирани шламови частици, а от друга — за получаване на възможно най-плътна и гладка, а поради това и с най-малко включения катодна мед. Почистването на електролита от разтворени примеси се осъществява чрез изваждане на част от него от циркулация и заместването му с пресен, а от диспергирани частици посредством филтруването му. За получаване на плътни и гладки католи в процеса на електролизата се добавят в електролита т. нар. колонидни добавки, каквито са туткалът, желатинът, тиокарбамидът и др., които регулират процеса на електрокристализация и не допускат получаването на груба катодна повърхност. За избягване на преминаването на сребро от шлама в катодите, което е възможно, тъй като среброто се разтваря в H_2SO_4 и е по-електроположително от медта, в електролита винаги се добавя NaCl , който утаява сребърните йони отново в шлама под формата на неразтворим AgCl .

За нормалното протичане на катодния и анодния процес не бива да се допуска пресищане на прианодния слой на електролита на медни йони, както и обедняването на прикатодния слой на такива. В първия случай може да се стигне до пасивиране на анода, т. е. в резултат от покритието му с малко проводим слой от CuSO_4 анодът да престане да се разтваря, което се съпровожда с повишаване на разхода на електроенергия. Във втория случай поради недостига на медни йони в близост до катода може да се влоши съществено качеството на катодната мед. И двете явления са твърде нежелателни и за тяхното избягване електролизният процес се провежда в условия на непрекъсната циркулация на електролита, което спомага за изравняване на концентрацията му в целия обем на ваната. В същото направление действа и повишаването на температурата и затова електролизата се провежда при $50\text{--}65^\circ\text{C}$, което води до намаляване на разхода на електроенергия, тъй като електропроводимостта на електролита се повишава при повишаване на температурата.

2. ПРАКТИЧЕСКО ПРОВЕЖДАНЕ НА ЕЛЕКТРОЛИЗНОТО РАФИНИРАНЕ

Електролизните вани обикновено се изработват от стоманобетон, като от вътрешната страна се покриват с плътна киселиноустойчива изолация, изработена от оловни листове или винипласт. Ваните имат размери в следните граници: широчина 1—1,2 м, дъл-



Фиг. 61. Катод за медна електролиза

жина — 3—5 м и дълбочина — 1,2—1,3 м. При монтажа им ваните се изолират електрически от земята, като се поставят на стъклени или порцеланови изолятори. В цеха ваните се групират в серии от по 20—30 вани.

Във всяка вана в зависимост от дължината ѝ се зареждат от 30—40 анода и толкова плюс 1 катода.

Анодите имат квадратна или правоъгълна форма с размери широчина и дължина 800—900 mm и дебелина 30—40 mm и са отлети от огневорафинирана мед. Анодите престояват в електролизната вана до разтваряне на 80—90% от масата им, което в зависимост от работната плътност на тока се извършва за 22—28 денонощия (аноден период). Анодните остатъци след кампанията на анодите в количество 10—20% от началната им маса се връщат за престопяване в пещта за окислително рафиниране.

Катодите (катодните основи) (фиг. 61) представляват листове от електролизна мед с дебелина 0,4—0,5 mm и размери, малко по-големи от тези на анодите. Катодните основи се произвеждат в отделни вани, наречени матрични, при параметри на електролизния процес, различни от тези на основното производство. В матричните вани медта се отлага върху катода, изработени от валцована мед, неръждаема стомана или титан. По време на електролизата, която продължава едно денонощие, върху катодите на матричните вани се отлагат тънки листове. Те се снемат (сдират) от катодите, обрязват до желаните размери и на една от страните им се занитват уши също от електролизна мед. През тези уши се прекарва меден пръст (щанга), на която катодната основа се

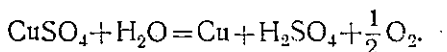
окачва във ваната и посредством която се подвежда електрическият ток към катода.

Катодните основи престояват във ваните 8—14 денонощия (катоден период), като върху тях под действието на електрическия ток се отделя мед и в края на периода масата на катодите може да стигне до 100 kg.

Електролитът, с който са запълнени ваните, съдържа 130—160 g/l CuSO_4 и 180—220 g/l H_2SO_4 . Сярната киселина се добавя в електролита за повишаване на електропроводимостта му. В електролита се съдържат известни количества примеси от Fe, As, Sb, Ni и др., а също и хлорни йони и колоидни добавки. Разходът на колоидните добавки и хлорни йони е нисък — 50—100 g/t рафинирана мед.

Електролитът се подава във ваните, като предварително се подгрява в резервоари с непряка пара до 50—60° C. Циркулацията му се осъществява, като на известна дълбочина от повърхността в единия край на ваната се подава пресен загрят електролит, а от другата страна се отвежда равен обем отработен електролит. Скоростта на циркулация обикновено е в границите 12—20 l/min, като времето на еднократен обмен на електролита във ваните е около 3 часа.

В процеса на електролизата електролитът постепенно се обогатява на мед и примеси и поради това, за да се поддържа постоянен неговият състав, периодично или непрекъснато част от електролита се изважда от циркулация и се подлага на регенериране. На мястото на извадения електролит се добавя регенериран. Най-често регенерирането на електролита се заключава само в отстраняването на част от метала от него посредством електролиза с неразтворими (оловни) аноди, т. е. по аналогичен начин на получаването на цинк от разтворите на цинков сулфат. При това се извършва следната сумарна реакция:

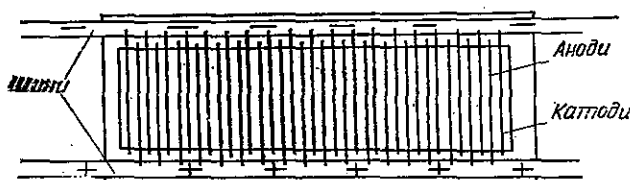


При високо съдържание на примеси електролитът се подлага на регенериране по сложни технологични схеми.

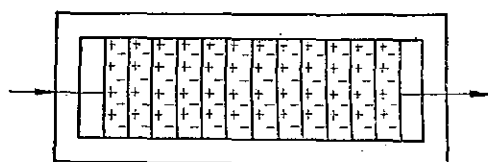
Електрически режим и технологични показатели на електролизното рафиниране. В практиката се използват две системи за електрическо свързване на електродите във ваната. При първата система (фиг. 62) едноименните електроди в една ванна са свързани паралелно. По тази причина напрежението между всеки два разноименни електрода е еднакво и равно на напрежението на ваната. Ваните в този случай, както е показано на фиг. 62, са свързани последователно.

При втората система (фиг. 63) с токозахранващите шини са свързани само двата крайни електрода на ваната и в нея няма отделни аноди и катоди, а едната страна на всеки електрод иг-

рае ролята на анод, а другата — на катод. При тази система на последователно свързване на електродите напрежението на ваната е равно на произведението от напрежението между два електрода и броя на междуелектродните междини. В съвременна-



Фиг. 62. Паралелно свързване на електродите



Фиг. 63. Последователно свързване на електродите

та практика се използва почти изключително паралелното свързване на електродите.

Напрежението на ваната при паралелно свързване на електродите е в граници 0,3—0,4 V и зависи най-силно от разстоянието между електродите и от електропроводимостта на електролита. Поради това разстоянието между електродите трябва да бъде минимално — не повече от 20—40 mm.

Като източник на постоянен ток за захранване на електролизните вани се използват мотор-генератори, а напоследък и полупроводникови (силициеви) токоизправители. Напрежението на източниците на постоянен ток е в граници 150—200 V, което позволява да се свържат последователно до 500 вани (при напрежение 0,3—0,4 V на вана).

Производителността на електролизните вани зависи от плътността на тока, при която се провежда процесът. В повечето заводи се работи при плътности на тока до 250 A/m², но са известни и случаи на работа до 500 A/m².

Коефициентът на използване на тока при електрорафинирането на медта е в граници 92—96%, а разходът на електроенергия, зависещ най-силно от напрежението на ваната, се колебае от 200—400 kWh/t.

IX. ТЕХНОЛОГИЧНА СХЕМА НА ПРОИЗВОДСТВОТО НА МЕД В МДК „Г. ДАМЯНОВ“

Медодобивният комбинат „Г. Дамянов“ в Пирдоп е построен по съветски проекти и е пуснат в експлоатация през 1958 г. През 1966 г. заводът е основно реконструиран, като производствените му мощности са разширени. Технологичната схема на МДК „Г. Дамянов“ се характеризира с някои особености в сравнение с другите медодобивни заводи в света. На първо място трябва да се отбележи, че в МДК „Г. Дамянов“ за първи път в световната практика е промишлено усвоено пърженето на медни концентрати в „кипящ слой“. Получената угарка се подлага на топене в руднотермични електропечи. Комбинацията между пържене в кипящ слой и руднотермично топене също е промишлено реализирана в МДК „Г. Дамянов“ за първи път в света. Това прави технологичната схема на комбината нестандартна и уникална.

През последните години в металургичната практика се появява още няколко завода, работещи по схеми, аналогични на тази в МДК „Г. Дамянов“.

Суровини, използвани в МДК „Г. Дамянов“, и подготовката им за металургична преработка. На преработка в МДК „Г. Дамянов“ постъпват медни концентрати от няколко обогатителни фабрики, разположени в различни меднорудни находища.

Всеки вид концентрат се съхранява в отделен бункер.

В комбината като флюси се използват кварцов пясък от с. Сеново (Разградско), който съдържа 97% SiO_2 и кварцов камък от Маджарево, съдържащ около 85% SiO_2 .

Преди металургичната преработка концентратите се подлагат на сушене, тъй като съдържат 8—12% влага. Сушенето се провежда в две барабани сушилни печи. За да се избегне гранулирането на материала, вътре в барабаните са монтирани вериги, които раздробяват гранулите. Пещите работят на правотоков принцип, т. е. влажният концентрат се зарежда от страна на огнището, което представлява правоъгълна камера. Пещите се отопляват с мазут, който се изгаря в огнището, и димните газове с температура около 700°C постъпват в барабана. В изсушения материал се съдържа 5—6% влага.

Изсушените концентрати постъпват на шихтоване. Шихтоването се извършва на лента, над която са разположени бункери за концентрати и кварцов пясък. Бункерите са снабдени с дискови хранящи устройства и посредством регулиране на производителността им се извършва дозиране на концентратите и кварцовия пясък в желаното съотношение.

Постъпващият в завода кварцов камък (конвенторен флюс) се подготвя за преработка чрез натрошаване в челюстни и конусни

трошачки до едрина 60—80 mm. По същия начин се подготвят и оборотните материали — кори и др.

Пържене на медната шихта. Окислителното пържене на шихтата в комбината се провежда в пещи „кипящ слой“. Всяка пещ е снабдена с по 877 дюзи, от които въздухът излиза със скорост около 22 m/s. Стените на пещите са изградени от шамотни тухли, а подът — от огнеупорен бетон.

Шихтата постъпва във форкамерата на пещта, в която се подава въздух с дебит 1100—1400 m³/h, а след това преминава в основното работно пространство, където разходът на въздух е 11000—15000 m³/h. Налягането на въздуха е в границите 1000—2000 mm H₂O.

Пърженето на шихтата се провежда при температури 720—790°С, като температурата се поддържа автоматично посредством регулиране на подаването на шихтата. Охлаждането на слоя се осъществява посредством тръбни кесони, които в зависимост от желаната производителност и степен на десулфуризация са 4—6 броя.

Угарката, съдържаща 14—15% S, напуска пържилната пещ през преливник, разположен на 1200 mm от нивото на пода. С газовете се отнасят 30—40% от количеството на угарката. Отнесенният прах се улавя във вертикални газоходки с диаметър 1800 mm и височина 9 m, а след това в циклони за грубо прахоулавяне. Окончателното почистване на газа се извършва в две двойки по 4 циклона и 4 броя електрофилтри тип ОГ-4-16. Пържилните газове съдържат 12—13% SO₂ и се използват за производство на сярна киселина.

Електротопене на угарката. Горещата угарка се транспортира до топилната пещ посредством система от редлери и чрез тежки се зарежда в електропещта. В зоната на ваната пещта е изградена от хроммагnezитови тухли с обща дебелина на зида — 805 mm за надлъжните стени и 1035 mm на челните стени. Горната част и сводът на пещта са изградени от шамотни тухли.

Пещта е трифазна и нейните самоспичащи се електроди се запазват от три трансформатора.

При топенето на пещта се поддържа шейнов слой с дебелина 0,6—0,8 m и шлаков слой с дебелина около 1,5 m, в който са потопени електродите. Продуктите на топенето се изпускат през отвори, разположени на срещуположните челни стени на пещта. Шейновите отвори (3 броя) са на височина 0,380 и 400 mm от нивото на пода, а шлаковите (3 броя) на височина 1100 mm.

Топенето протича с десулфуризация 20—23%. Освен течни продукти при топенето се получават и газове (около 25 000 m³/h), които съдържат около 2,5% SO₂. След почистване газовете се изпускат в атмосферата.

Конвентиране на медните шейни. Преработката на медните шейни до черна мед се осъществява в МДК „Г. Дамянов“ в кон-

вертори. Конверторите са изсидани с хроммагnezитова зидария с дебелина 460 mm в областта на формите и дъната и 380 mm в останалата част на конвертора.

Конверторите имат по 32 фурми с диаметър 41 mm, по които се духа въздух с дебит 18000—24000 m³/h. Газовете се отвеждат пред водоохлаждаем газоуловител (напилник). Кварцовият флюс се зарежда от бункер посредством два вибратора и две течки през гърлото на конвертора.

Конверторните операции продължават 12—18 часа в зависимост от състава на шейна. Получената черна мед се разлива на блокове или се зарежда в течнo състояние в пещите за огнево рафиниране.

Окислителното рафиниране на медта се провежда в МДК „Г. Дамянов“ в стационарни рафинационни пещи, отоплявани с мазут. Операциите на рафиниране продължават 24 часа. Огнево-рафинираната мед се разлива на аноди на механизирана разливъчна машина.

Електролизно рафиниране на медта. В МДК „Г. Дамянов“ за първи път в световната практика процесът на електролизното рафиниране на медта се провежда с реверсивен ток. Това изобретение на български специалисти се заключава в периодично променяне за кратко време на посоката на тока (катодът за кратко време става анод и обратно). В резултат на това става възможно да се повиши работната плътност на тока, без да се влоши качеството на катодната мед. По този начин се интензифицира процесът и в МДК „Г. Дамянов“ електролизата се провежда при плътност 350—400 A/m², докато в повечето заводи на света плътността на тока не превишава 200 A/m². Това означава, че в МДК „Г. Дамянов“ се рафинира в една вана почти два пъти повече мед, отколкото в другите заводи.

Към процеса на реверсивната електролиза се проявява голям интерес и неговата технология досега е закупена от редица заводи от много страни, между които и някои заводи на САЩ, Япония, Испания и др.

Постъпващите в МДК „Г. Дамянов“ суровини се използват комплексно. Повече от 70% от сярата, постъпила в концентратите, се оползотворява за производство на сярна киселина. На територията на МДК „Г. Дамянов“ е организирано и производство на син камък.

Х. ХИДРОМЕТАЛУРГИЧНИ МЕТОДИ ЗА ДОБИВАНЕ НА МЕД

Хидрометалургичните методи за добиване на мед се заключават в последователно провеждане на две металургични операции, протичащи във водни разтвори при ниски температури. Първата

операция се състои в обработката на суровината с подходящ разтворител, в който се разтварят медните съединения, а втората — в извличането на медта в метален вид от получените разтвори.

Хидрометалургичните методи най-често се прилагат при обработката на бедни на мед и труднообогатими окисни медни руди или отпадъци (опашки) от флотационното обогатяване. В сравнение с пирометалургичните методи те притежават някои сериозни предимства, като простота на технологичната схема и използваните съоръжения, малък разход на енергия, по-малък обем на капиталните вложения и др. Едновременно с това те притежават и редица недостатъци, най-съществен от които е този, че при хидрометалургичните методи не се извличат благородните метали. Това е главната причина за по-малкото разпространение на тези методи в сравнение с пирометалургичните, като относителният дял на медта, добивана по хидрометалургичен път, в общия световен добив на мед е само около 10—12%.

1. ТЕОРЕТИЧНИ ОСНОВИ НА ХИДРОМЕТАЛУРГИЧНОТО ДОБИВАНЕ НА МЕД

Разтворители в хидрометалургията на медта. В хидрометалургията на медта се използват различни разтворители, които трябва да отговарят на следните изисквания:

1. Да взаимодействуват лесно с медните минерали, като образуват добре разтворими във вода медни съединения.

2. Да действуват селективно, т. е. да разтварят по възможност само медните съединения, без да разтварят другите компоненти на рудата.

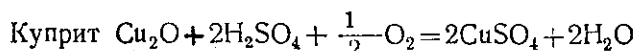
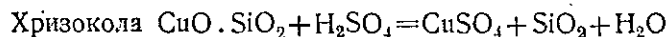
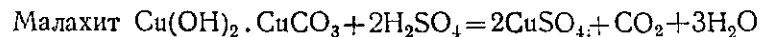
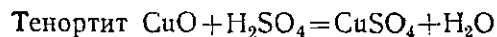
3. Да бъдат евтини и недефицитни и да могат да се регенерират в определен стадий на технологията и по този начин да се използват многократно.

4. Да могат лесно да се отмиват от остатъка след извличането.

5. Да не са силно токсични, корозиондействащи и летливи.

На изброените условия отговарят в по-голяма или по-малка степен следните разтворители: вода, сярна киселина, солна киселина, сериста киселина, разтвори на ферисоли и разтвори на амонак.

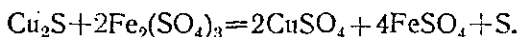
Сярна га киселина в присъствие на кислород разтваря добре всички окисни медни минерали, а също и самородната мед:





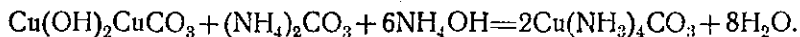
Сярната киселина е сравнително евтин и достъпен разтворител, лесно се транспортира и може да се регенерира, ако медта се извлича от разтворите чрез електролиза. По тези причини във вид на разтвори, съдържащи 50—70 g/l H_2SO_4 , тя се използва най-масово в хидрометалургията на медта. Недостатъците на сярната киселина като разтворител са два: медните сулфиди са неразтворими в нея и тя не може да се използва при преработката на окисни руди с основна скална маса (варовици, доломити), тъй като се образуват неразтворими сулфати и се изразходват големи количества киселина.

Ферисулфатът в подкиселени със сярна киселина водни разтвори разтваря добре окисните медни минерали, самородната мед и простите медни сулфиди



Регенерацията на ферисулфата се осъществява чрез продухване с въздух, при което феросулфатът се окислява. Ферисулфатът съвместно със сярна киселина е най-широко разпространеният в практиката разтворител.

Амонячни разтвори, съдържащи амониев карбонат, се използват за извличане на мед от окисни медни руди с основна скална маса. Използуването им като разтворител се основава на образуването на разтворими комплексни съединения на медта. Така например малахитът се разтваря в амонячни разтвори, съдържащи $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ по реакцията



Бактериално извличане на медта. През последните 10—15 години намериха промишлено приложение и нови хидрометалургични методи, при които разтварянето на медните минерали се извършва във вода с участието на бактерии. Това са т. нар. тиобактерии, които имат способността да катализират при ниски температури окисляването с кислорода от въздуха на двувалентното желязо от минералите до тривалентно и на сулфидната сяра, съдържаща се в тях — до сулфатна. При директното окисляване на медните сулфиди се получава разтворим меден сулфат. При окисляване на железните сулфиди се получава $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, който както вече бе показано, разтваря добре медните сулфиди. Всичко това дава възможност при осигуряване на нормални условия за живот и развитие на тиобактериите да се използва тяхното катализиращо действие и като разтворител на медните минерали да служи само водата.

Извличане на медта от разтворите. То може да се осъществи по различен начин в зависимост от състава на разтворите. При провеждане на разтварянето със сярна киселина най-често

медта се извлича чрез циментация с железни отпадъци (аналогично на очистването на мед от разтворите на хидрометалургията на цинка) или чрез електролиза с неразтворими аноди. Напоследък се практикува и редукция на медта от разтвора до метал с водород в автоклави, а също и извличане чрез екстракция с органични разтворители.

От амонячни разтвори медта се извлича под формата на CuO , който впоследствие се преработва по пирометалургичен път.

2. ПРАКТИЧЕСКО ПРОВЕЖДАНЕ НА ХИДРОМЕТАЛУРГИЧНИТЕ ПРОЦЕСИ ЗА ДОБИВАНЕ НА МЕД

В зависимост от състава на суровината в практиката се използват различни хидрометалургични технологии и апаратура.

Извличане на мед от окисни и смесени руди. Преди хидрометалургичната преработка рудите се надробяват до едрина 10—20 mm, с което се цели да се осигурят най-благоприятни условия за контакт на рудните минерали с разтворителя. Надробената руда се класифицира, като едрата фракция се подлага на извличане чрез процеждане (перколация) в резервоари, а дребната се преработва чрез разбъркване в агитатори с различна конструкция.

Перколационното извличане се провежда в стоманобетонни, облицовани от вътрешната страна с киселиноустойчиви материали, резервоари с дължина 50 m, широчина 20—30 m и дълбочина 5—6 m. На височина 200—300 mm от дъното на резервоарите има второ лъжливо дъно, представляващо решетка от дървени греди, покрита със зебло, върху която се зарежда рудата.

Като разтворител се използва разреден разтвор на H_2SO_4 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, който се вкарва в резервоара под лъжливото дъно, а изтича отгоре през улен.

Извличането се провежда периодически или противоточно. При периодичното извличане през резервоара циркулира един и същи разтвор до пълното извличане на медта от рудата. При противоточното извличане разтворът преминава последователно през няколко резервоара, като пресният разтворител се подава в резервоара, в който рудата е почти извлечена, а най-бедните на разтворител разтвори се подават в резервоара с прясна руда.

Противоточното извличане е намерило по-широко приложение поради възможността за по-бързо и по-пълно извличане на медта от рудата. Продължителността на процеса при него е около 10 денонощия. За това време се получават разтвори, съдържащи 40—42 g/l мед и 14—15 g/l H_2SO_4 , които се подлагат на електролиза с неразтворими аноди. Полученият при електролизата отра-

ботен електролит съдържа около 70 g/l H_2SO_4 и до 10 g/l мед и се връща за обработване на нови порции руда.

Ситната фракция се подлага на периодично извличане в агитатори, като получените разтвори се присъединяват към разтворите от перколационното извличане.

Купно извличане на бедни окисни и сулфидни руди. При този хидрометалургичен метод преработваният материал се натрупва на открито на купове (щабели) с височина 5—10 m върху предварително подготвена площадка с канали за събиране и извеждане на разтворите. Разтварянето на медните минерали се осъществява чрез многократна циркулация през слоя руда на обикновени или руднични води. При това в присъствие на въздух се извършва бавно окисляване и разтваряне на сулфидите, като в разтворите се образуват $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и H_2SO_4 . Това интензифицира процесите на разтваряне на медните минерали. Когато концентрацията на мед в разтворите достигне 5—10 g/l, те се извеждат от циркулация, като металът от тях се извлича чрез циментация.

Процесът на купното извличане на медта е много евтин, но твърде бавен. Неговото ускоряване напоследък се осъществява чрез бактериално извличане.

Подземно извличане. То се заключава в пробиване на отвори в рудното тяло, по които се подава разтворителят. По този начин е възможно да се извлече значителна част от медта, без рудата да се изважда на повърхността на земята. Съществуват проекти за подземно разтваряне на медта от бедни сулфидни руди чрез предварителното им надробяване в недрата на земята с помощта на подземен ядрен взрив.

XI. ПРОИЗВОДСТВО НА СИН КАМЪК

1. СВОЙСТВА И УПОТРЕБА НА СИНИЯ КАМЪК. ТЕОРЕТИЧНИ ОСНОВИ НА ТЕХНОЛОГИЯТА НА ПОЛУЧАВАНЕТО МУ

Свойства и употреба на синия камък. Синият камък представлява меден сулфат, който кристализира обикновено с 5 молекули вода в добре оформени кристали с яркосин цвят и отговаря на формулата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Плътността му е 2290 kg/m³. При нагряване на въздуха при температура около 30° C синият камък частично се обезводнява и преминава в $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, имащ небесносин цвят. При нагряване при 93—99° C процесът на обезводняване протича до получаване на $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, който има бледосин цвят, а при температури над 150° C се получава безводен меден сулфат (CuSO_4) с бял цвят. Безводната сол силно поглъща вода и при обикновена температура на влажен въздух отново се превръща в $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Тазн способност на медния сулфат

да поглъща влагата се използва в техниката за обезводняване на други вещества. При нагриване на безводната сол при високи температури тя се разлага с образуване на продукти с различен състав, а при температури над 740°C дисоциира напълно с получаване на CuO и SO_3 .

Синият камък е добре разтворим във вода и почти неразтворим в етилов алкохол. Разтворимостта му зависи силно от температурата, като при 25°C в 100 g вода се разтварят 34,9 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, докато при 70°C разтворимостта е 71,6 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Синият камък намира широко приложение в промишлеността и селското стопанство. Той е изходният материал за производство на други медни съединения. Употребява се също в галванотехниката, текстилната, кожарската и други промишлености. В селското стопанство синият камък се използва за предпазване на растенията от вредители и някои заболявания, като влиза в състава на много средства за растителна защита. Най-широко приложение в лозарството и овощарството намира бордолезовият разтвор, който представлява водна суспензия, получена при смесването на 0,5—1%-ен разтвор на син камък с 0,5—1%-ен разтвор на варно мляко.

Техническият меден сулфат се произвежда в две качества, които се отличават едно от друго главно по количеството на съдържащия се в тях меден сулфат. Първото качество съдържа повече от 98% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а второто 96—98% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Теоретични основи на технологията на производство на синия камък. Като суровини за производство на син камък могат да се използват разнообразни медсъдържащи материали—медни отпадъци, окисни медни руди, руднични води, бял мат, електролит от рафинирането на медта и др. Съставът на изходната суровина определя метода за получаване на синия камък, поради което в производството се използват разнообразни технологии.

Най-голямо промишлено значение има т. нар. кулов метод за производство на син камък от медни отпадъци, който е внедрен и в МДК „Г. Дамянов“. Той се заключава в разтваряне на мед, получена чрез предварителна подготовка на медните отпадъци, в разредени разтвори на сярна киселина в присъствие на въздух. Разтварянето се провежда в кули, откъдето идва и името на метода. От разтворите чрез кристализация и отделяне на кристалите се извлича полученият син камък.

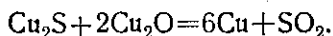
Предварителна подготовка на медните отпадъци. Медните отпадъци, използвани при производството на син камък, съдържат до 10% примеси, по-голямата част от които са от неметален характер (изолации, пръст и др.), но те съдържат и значителни количества от други метали—цинк, желязо, олово, никел, калай, алуминий и др. И двата вида примеси напълно или в известна степен могат да преминат в разтвора при директното разтваряне на отпадъците и да замърсят получавания

син камък. За да не се допусне това, медните отпадъци преди разтварянето им се подлагат на предварителна подготовка, с която се цели, от една страна, отстраняването на примесите от суровината, а от друга, промяна на физическото ѝ състояние за осигуряване на най-благоприятни условия за следващото разтваряне на медта.

Предварителната подготовка на отпадъците се заключава в стопяването им, окислителното рафиниране на стопения метал и разливането му във вода, при което се получават кухи топчета (медни гранули).

Топенето и рафинирането на медта се провеждат във ванни отражателни пещи, отоплявани с мазут. Процесите, които се извършват при тези операции, са аналогични на разгледаните вече при окислителното рафиниране на медта. Още в процеса на нагриването преди стопяването изгарят всички примеси от органичен произход, съдържащи се в медните отпадъци. При нагриването на материала се извършва и частично окисляване на медта и по-неблагородните от нея метали. Това се дължи на силно развитата повърхност на медните отпадъци, които обикновено представляват тънки проводници или стружки. В резултат на окисляването още в твърда фаза при стопяването се получава метална вана, която е наситена на Cu_2O и не винаги с наложително продухването ѝ с въздух за окисляване на примесите. При висока концентрация на примеси обаче се налага и продухване на течната вана. Окислените при рафинирането примеси преминават в шлаката или в газовата фаза.

За разлика от огневото рафиниране, където след окисляването медта се подлага на дразнене за пълното отделяне на газовете и редукцията на разтворения Cu_2O , при рафинирането в производството на син камък не е необходимо пълното дегазиране и редуциране на метала, а дори напротив—желателно е силното му газонасищане. Ето защо се провежда само частично дразнене на ковкост, с което се цели да се намали в известна степен съдържанието на кислород в метала, а след това той да се насити отново с газове. След частичното дразнене на повърхността на металната вана се засипва елементарната сяра и ваната се разбърква интензивно с гребло. Елементарната сяра се зарежда до започване на кипене на ваната (меден дъжд), получено в резултат на интензивно отделяне на SO_2 по реакцията



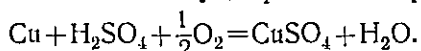
Започването на кипенето е признак, че металната вана е наситена на SO_2 .

Разтворимостта на серния двуокис в медта силно зависи от температурата, като се понижава чувствително при снижаването ѝ. При вливане на стопената, наситена със SO_2 мед на тънка струя

във вода разтвореният серен двуокис се отделя бурно и тъй като металът бързо се втвърдява, медните капки се раздуват и се превръщат в кухи топчета с тънки стени (гранули), които имат насипна плътност, не по-голяма от 1,5 t/m³.

В резултат на гранулирането се получава мед със силно развита повърхност и значителна порестост, което значително благоприятствува следващото разтваряне на гранулите в сярна киселина.

Получаване на разтвор на меден сулфат. В производството медният сулфат се получава в резултат на взаимодействието на металната мед с разредени разтвори на сярна киселина в присъствието на въздух, при което протича реакцията



Установено е, че скоростта на горната реакция зависи най-силно от разтворимостта на кислорода в разтвора, с който контактира металната мед, от съдържанието на мед в него и от температурата. Колкото по-висока е разтворимостта на кислорода, толкова с по-голяма скорост протича процесът. Повишаването на съдържанието на мед в разтвора също повишава скоростта на разтварянето и затова то се извършва в разтвори с начална концентрация от 280—300 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и до 280 g/l H_2SO_4 .

С повишаване на температурата до 90° C скоростта на разтварянето на медта расте, но над тази температура поради рязкото намаляване на разтворимостта на кислорода тя започва да се понижава. Затова процесът на разтваряне се води при 80—85° C, като за целта в разтвора се подава пряка пара.

Заседно с медта при разтварянето на гранулите в получения разтвор преминават и съдържащите се в тях примеси, които образуват разтворими сулфати. Това се съпровожда с постепенно обогатяване на оборотния разтвор на примеси.

Кристализация на медния сулфат. Разтворимостта на синия камък във вода зависи силно от температурата. Това дава възможност посредством охлаждане на разтвора от 70—75° C, с каквато температура той напуска разтворителните кули, до 35—40° C да изкристализира значителна част от разтворения меден сулфат.

Съдържащата се в разтворите свободна сярна киселина също понижава разтворимостта на медния сулфат. Ето защо от по-киселите разтвори при охлаждането кристализира по-голямо количество син камък.

В практиката обикновено на кристализация се подлагат разтвори, съдържащи 500—600 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 140—180 g/l H_2SO_4 , като след кристализацията се получават маточни разтвори, съдържащи 220—280 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Тези разтвори се концентрират по отношение на сярната киселина до съдържание 220—280 g/l чрез добавяне на нови количества киселина и се връщат в цикъла на разтварянето на медните гранули.

Едрината на получените кристали зависи от скоростта на охлаждане на разтвора. При бавно охлаждане се получават големи кристали с наситен цвят, докато при бързо охлаждане и интензивно разбъркване се получават дребни светлосини кристалчета. Отделянето на получените кристали от маточния разтвор се осъществява чрез центрофугиране на пулпа.

2. ПРАКТИЧЕСКО ОСЪЩЕСТВЯВАНЕ НА ПРОИЗВОДСТВОТО НА СИН КАМЪК

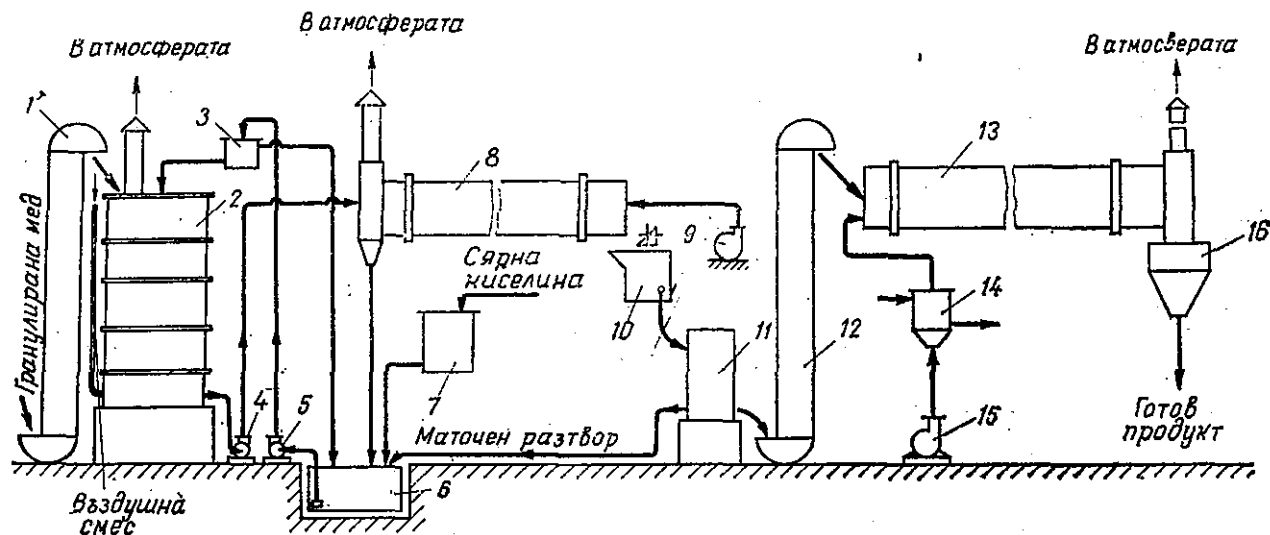
Предварителната подготовка на медните отпадъци се осъществява в периодично действащи малки отражателни пещи с размери на ваната: дължина 2,5—3 m, широчини 1—1,2 m и дълбочина 0,3—0,4 m, изградени от хроммагnezит и отоплявани с мазут. Вместимостта на ваната е от порядъка на 5 t стопен метал. Медните отпадъци се зареждат в пещта след предварително баляране на пакетировъчна преса. Топенето продължава 2—3 часа, като в пещта се поддържа температура на газовете 1300—1350° C, след което се провеждат описаните операции. Стопеният метал се излива в грануляционен басейн, в който се подава непрекъснато течаща вода. Получените гранули се препасят в бункери.

Технологичната схема на производството на син камък по непрекъснатия кулов метод от медни гранули е показана на фиг. 64.

Гранулираната мед периодически (един път на смяна) с помощта на елеватора 1 се зарежда в разтворителната кула 2. Гранулите отгоре се оросяват със смес от маточен разтвор и сярна киселина. Оросяването се извършва с помощта на въртяща се турбина, разположена на горния капак на кулата. Сярната киселина от сборния резервоар 7 се дозира и смесва с матерния разтвор в сборника 6, откъдето непрекъснато с центробежната помпа 5 се подава в напорния резервоар 3.

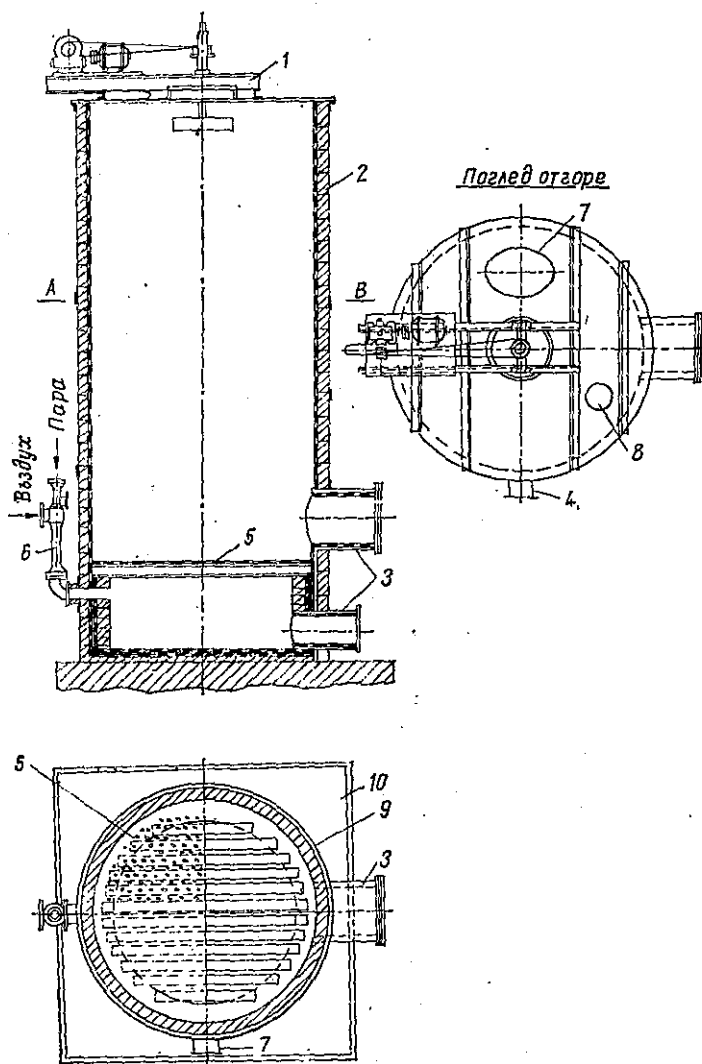
За окисляване на медта и подгриване на разтвора в долната част на разтворителната кула се вдухва с помощта на парен инжектор паро-въздушна смес.

От разтворителната кула непрекъснато изтича горещ наситен разтвор, който с помпата 4 се подава на кристализация в тръбния въртящ се кристализатор 8 с непрекъснато действие. Той представлява цилиндрична тръба от неръждаема стомана с диаметър 1 m и дължина 20 m, монтирана на ролки, като се върти с честота 5 об/мин. В кристализатора посредством вентилатора 9 се вдухва въздух, който охлажда разтвора. Кристализираният пулп постъпва в сборника 10 и оттам периодично се спуска в центрофугата с полунепрекъснато действие 11. В нея кристалите се отделят от матерния разтвор и след промивка с вода посредством елеватора 12 се подават на сушене в сушилният барабан 13.



Фиг. 64. Технологична схема на непрекъснато производство на син камък:
 1, 12—елеватори; 2—разтворителна кука; 3—регулатор на напора; 4, 5—центробежни помпи;
 6—сборник за металната луга; 7—резервоар за сярна киселина; 8—кристализатор; 9, 15—вен-
 тилатори; 10—сборник на пулпа; 11—центрофуга; 13—сушилня барабан; 14—парен нагревател
 за въздух; 16—бункер за готов продукт

Матерният разтвор и промивните води се връщат в. сборака 6. В сушилният барабан се подава въздух, нагрят до 120—130° С в парния нагревател 14. Сушилният барабан работи на правотоков



Фиг. 65. Кула за разтваряне на медните гранули:
1—турбина за оросяване; 5—лъжливо дъно; 6—инжектор

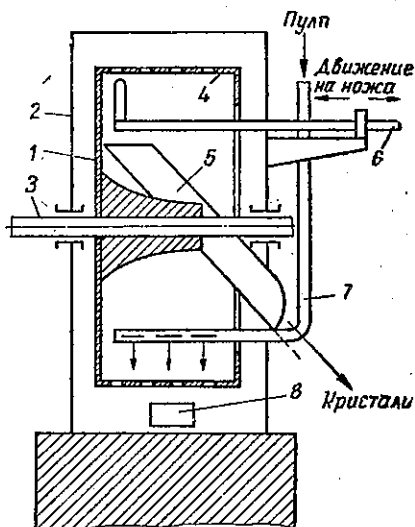
принцип. Сухите кристали постъпват в бункета 16 и се отправят на опаковане.

Устройството на кулите за разтваряне на гранулите се вижда от фиг. 65. Обикновено височината на кулата е 5—6 m, а диаметърът ѝ — до 2,5 m и има капацитет 20—30 t гранули. Кулата отвътре е облицована с киселиноустойчиви тухли. Гранулите се зареждат върху перфорирано лъжливо дъно от неръждаема стомана. Кулите работят обикновено непрекъснато 20—25 дни, след което се спират за почистване.

Устройството и принципът на работата на центрофугите за полунепрекъснато действие се вижда от фиг. 66. Центрофугата се състои от хоризонтално разположен барабан от неръждаема стомана 1 с диаметър 1600 mm и височина 600 mm, който се върти с 360 оборота в минута около хоризонталния вал 3.

Пулпът се подава в центрофугата на самотек вътре в барабана. Под действие на центробежните сили кристалчетата се отблъскват към периферията му, която е перфорирана. Кристалите остават върху нея, а маточният разтвор изтича през отвора 8. Периодично в барабана се прекратява подаването на пулп, а вместо него се подава вода за промиване на кристалите. Промитите кристали с помощта на ножа 6 се откъртват от барабана и падат в наклонения улей 5, по който излизат от центрофугата.

Производството на син камък е съпроводено със значителни разходи на вода, пара и електроенергия, които съответно възлизат за 1 t син камък на : 3,2 t вода, 1,53 t пара и 18,9 kWh електроенергия.



Фиг. 66. Схема на центрофуга с полунепрекъснато действие:

1—барабан; 2—кожух; 3—вал; 4, 5—улей за кристалите; 6—нож; 7—тръба за подаване на пулпа; 8—отвор за изпускане на маточната луга

ПРАХОУЛАВЯНЕ В ЦВЕТНАТА МЕТАЛУРГИЯ

1. ЗНАЧЕНИЕ НА ПРАХОУЛАВЯНЕТО В ЦВЕТНАТА МЕТАЛУРГИЯ

Причини за образуване на прах. Металургичното производство се характеризира с работа при високи температури, непрекъснатост на по-голяма част от процесите, използване на насипни материали като изходна суровина. При тези условия се получава голямо количество прах.

Прах може да се образува под влиянието на различни фактори, които могат да се обединят в две групи: механични и физикохимични. Образуването на прах вследствие на механично разпращане се извършва при:

1. Товарене, разтоварване и транспортиране на насипни материали, една част от които се увеличава от въздушния поток или от движещите се промишлени газове. Такива са всички процеси на транспортиране на изходни концентрати и суровини при шихтоването и подготовката за пържене в металургията на медта, оловото и цинка, а също и транспортирането на прахообразните продукти на пържене.

2. Прах може да се получи и при механично натрошаване и смилане на суровините, при пресяването и класификацията им, трошене на агломерат, смилане на дроси от индукционните пещи за претопяване на цинк, класификация на цинкова угарка и др.

3. При пирометалургичната преработка разпращане настъпва вследствие на триене между частиците, напукване под действието на високите температури или изпарение на влагата. Това е една от основните причини за образуване на прах при шахтовото топене на оловни и медни концентрати или при пърженето на оловни концентрати.

Физикохимичните фактори се проявяват при протичането на процесите изпарение, кондензация, редукция или взаимодействие в изходящите газове. Всички дестилационни процеси в металургията на цинка, вълчуването, флюминговането и др. са свързани с отделянето на прах.

Такова рязко разграничаване на причините обаче не може да се прави, тъй като почти при всички металургични процеси той се получава вследствие на общото влияние на няколко фактора.

Така например при велцуването на цинковите кекове прах се образува вследствие на механично отнасяне на прахообразната шихта от газовия поток в пещта, но основната съставна част на праха е цинковият окис, който е получен вследствие на изпарението на цинка и взаимодействието му с кислорода от газовата фаза.

Много често основната причина за образуване на прах не е химическото взаимодействие. Например при пърженето в пещи „КС“ се отнася 40—50% от шихтата, но не поради настъпилите окислителни процеси, а вследствие на голямата скорост на газовия поток, разпадане на частичките поради изпарение на водата и някои лесно летливи съединения. Напълно аналогични са и причините при редуccionното шахтово топене.

Значение на прахоулавянето. Количеството на праха при много от металургичните процеси е голямо, а следователно и съдържанието на ценни метали в него е високо. Ето защо, ако не се проведе прахоулавяне, тези метали ще се губят безвъзвратно. Някои прахове могат да служат и като суровина за добиване на един или повече метали, преминавали в тях. Например кадмият може да се получава от праховете, получени при пържене и топене на руди и концентрати, които го съдържат като съпътстващ елемент.

Голяма част от металургичните процеси са станали възможни благодарение на прахоулавянето. Такива са например велцуването на оловно-цинковите кекове, фюминговането на цинк- или калай-съдържащи шлаки.

Някои от получените в пирометалургията газове съдържат освен прах и други ценни компоненти. Най-често основната им съставна част е серният двуокис, който се използва за производство на сярна киселина. Използването на газовете е немислимо, ако от тях не се отстрани предварително прахът.

Прахоулавянето е наложително и от санитарно-хигиенна гледна точка. Някои металургични газове съдържат отровни вещества — олово, кадмий, арсен и др. Наличността на голямо количество прах, макар и той да не съдържа отровни вещества, също не е желателно. Обикновено, за да може да се провежда ефикасен контрол върху запрашеността на газовете, за всеки вид прах се определя оптималното допустимо съдържание. Например за оловни прахове то е $0,0003 \text{ mg/m}^3$.

2. СВОЙСТВА И ХАРАКТЕРИСТИКА НА ПРАХОВЕТЕ

Освен с химическия си състав праховете в цветната металургия се характеризират с някои механични показатели. От тях до голяма степен зависи възможността за прахоулавяне.

Едрината на частиците на праховете е свойство, което зависи от условията на получаването им и от което се определя типът на прахоуловителя. По едрина праховете се делят на: едри, получени по механичен път, и дестилати, получени в резултат на изпарение и кондензация.

Едрите прахове са с размери от 3 μm до 5—10 μm . Праховете, получени при смилане, имат размери от 5 μm до десетки микрометри, а тези, получени при пърженето са с размери 10—15 микрометра. Всички едри прахове са полидисперсни. Количеството на различните по едрина фракции е различно.

Размерите на частиците на дестилатите са най-често под 1 μm и при тях прахоулавянето е по-трудно. Те са монодисперсни. Размерите на частиците и при тях са в зависимост от условията на получаването им и преди всичко от скоростта на охлаждане при кондензацията. Праховете от велцпещите са с размери около 1,2 μm , а при някои други процеси на добиване на вторични метали могат да достигнат и 0,1—0,4 μm .

Размерите на частиците на праховете се определят по няколко начина. За едри прахове (над 40 μm) може да се използва ситовият анализ. За по-ситни прахове се използват микроскопски и седиментационни методи.

Формата на частичките на праховете е различна. Едрите са почти винаги с неправилна форма, а дестилатите — със сферична.

Специфичната повърхност зависи от едрината и формата на частичките. Това е повърхността на един грам прах, измерена в cm^2/g . Тя се изменя в граници от 500 до 50 000 cm^2/g . Силно развитата повърхност е причина за много активно участие в химическите взаимодействия на съдържащите се в праха въглерод, сяра и сулфиди с кислорода от въздуха, а това може да доведе до самозапалване на праха.

Насипната плътност е масата насипан прах в единица обем. Тя зависи от едрината, свойствата на праха и метода, по който е получен. Може да бъде 2—5, а в някои случаи и 10—20 пъти по-малка от масовата плътност.

Частичките на праха могат да се наелектризират вследствие на триенето си една о друга или в стените на газохода, а също и поради захващане на йони.

В табл. 14 е дадена характеристиката на свойствата и състава на прахове, получени при някои процеси на добиването на цветни метали.

Т а б л и ц а 13

*Характеристика на свойствата и състава
на различни прахове*

Газът е получен от	Температура, °С	Запрашеност преди прахоуловителя, g/m ³	Съдържание на метали в праха, %	Среден диаметър на частиците, μ m	Съдържание на характерния за процеса газов компонент
Агломерационна машина	130—180 след експ. уст.	1,0÷2,0	41÷55 Pb 3÷5 Zn 0,2÷0,3 Cd	0,5÷1,0	0,5÷1,5% SO ₂
Шахтова пещ	200—300 при норм. работа	4,0÷6,0	50÷60 Pb 10÷20 Zn до 3 Cd	0,4÷1,0	12÷18% CO ₂ малко агресивен
Фюминг-пещ	1200÷1300	20÷40	50÷70 Zn над 10% Pb		16÷18% CO ₂
Печи с кипящ слой	500÷900	8÷15	20÷30 Pb 20÷25 Zn 1,0±1,5 Cd	1,5÷2,0	7÷8% SO ₂
Велипечи	500÷700	15÷25	50÷65 Zn 10÷25 Pb 0,5÷1,0 Cd	1,0÷1,8	13÷15% CO ₂
Конвертиращей	400÷450	0,5÷1	5÷20 Zn 7,5÷15 Pb 15÷20 Sn	1,0	6% SO ₂

3. ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ЕФЕКТИВНОСТТА НА ПРАХОУЛОВИТЕЛИТЕ

За ефективността на прахоуловителите се съди по следните показатели:

Запрашеност на очистения газ (g/m³). Това е запрашеността, приведена за температура на газа 20° С и налягане 760 mm Hg. Този показател дава възможност лесно да се прави преценка за количеството на изхвърления в атмосферата прах.

Например, ако от прахоуловителя за един час се отдели 10 000 m³, в който се съдържа 0,1 g/m³, количеството на изхвърления прах е 10 000 · 0,1 = 1000 g/h = = 1 kg/h.

Този показател обаче не дава възможност да се сравнява работата на различните прахоуловители. За тази цел се използва

показателят *коэффициент на полезно действие* (η). Той е отношение от количеството на уловения в прахоуловителя прах и количеството на праха, съдържащо се в неочистения газ. Обикновено в прахо-газовите лаборатории се определя количеството на праха в неочистения и очистения газ и запрашеността на газовете. Това дава възможност к. п. д. да се пресметне по един от следните начини:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \cdot 100, \%$$

$$\eta = \frac{Q_3}{Q_1} \cdot 100, \%$$

$$\eta = \frac{Q_3}{Q_3 + Q_2} \cdot 100, \%$$

където

Q_1 е количеството на праха в неочистения газ;

Q_2 — количеството на праха в очистения газ;

Q_3 — количеството на уловения прах.

Q_1 и Q_2 се определят като произведения от запрашеността на газовете по съответните обеми, а Q_3 се определя чрез претегляне.

Например, ако в един филтър постъпва 40 000 m³/h газ, съдържащ 10 g/m прах, а се изпуска 38 000 m³/h газ, съдържащ прах 50 mg/m³, к. п. д. ще се определя по следния начин:

$$Q_1 = 40\,000 \cdot 10, \text{g}; \quad Q_2 = 38\,000 \cdot 0,050, \text{g};$$

$$\eta = \frac{(40\,000 \cdot 10) - (38\,000 \cdot 0,050)}{40\,000 \cdot 10} \cdot 100 = 99,5\%$$

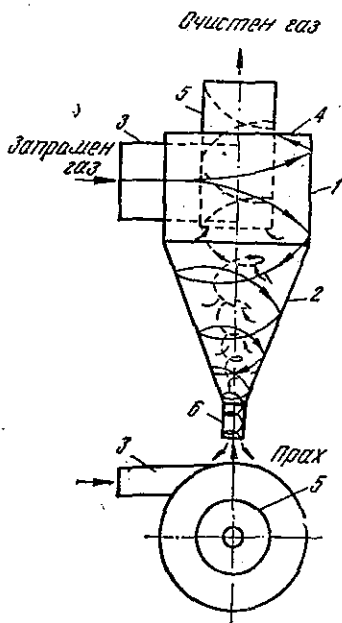
4. ХАРАКТЕРИСТИКА НА МЕТОДИТЕ ЗА ПРАХОУЛАВЯНЕ

Методите, които се прилагат за прахоулавяне, се определят от едрината, физичните свойства и химическия състав на праховете. Те могат да се групират в следните групи:

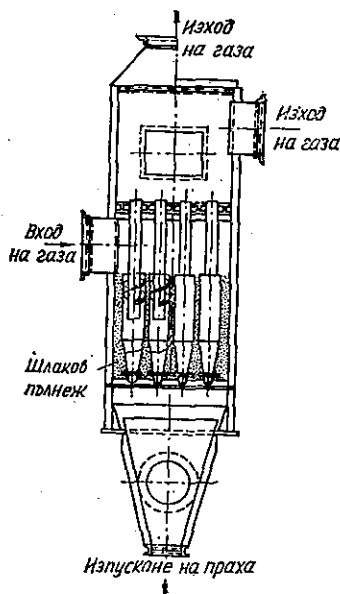
1. Механично прахоулавяне.
2. Филтруване през тъкани.
3. Електрическо (електростатично) прахоулавяне.
4. Прахоулавяне в ултразвуково поле.

Механичното прахоулавяне се основава на действието на силите на тежестта и на действието на центробежни сили. Прахоуловителите, основани на действието на силите на тежестта, са най-често газоходите и прахоулавящите камери. В тях се улавят прахове, чиято едрина е над 20 μm .

Прахоулавящите камери имат правоъгълна форма и са облицовани с огнеупорен материал, устойчив на температурата на газа. Те представляват едно разширение по пътя на газа, което създава условия за промяна на скоростта му от 8—10 m/s до



Фиг. 67. Схема на циклон:
1—корпус; 2—конично дъно; 3—входна тръба; 4—покрив; 5—изходна тръба; 6—прахоотвеждаща тръба

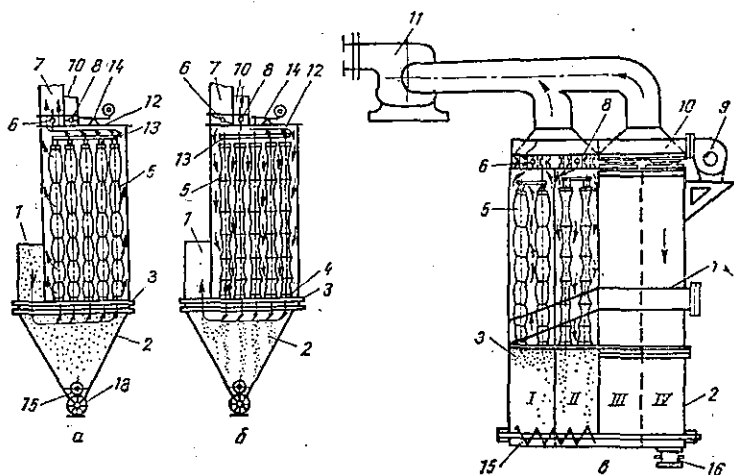


Фиг. 68. Общ вид на циклон

0,5—1,0 m/s. При това по-тежките частици губят скоростта си и се утаяват на дъното на камерите. Коефициентът на полезно действие е 50—90% в зависимост от едрината на праха.

Циклоните извършват прахоулавяне под действието на центробежната сила. Те се състоят от две части — цилиндрична и конична. Изработват се от котелна ламарина. Схемата на циклон е дадена на фиг. 67. Газът постъпва по входяща тангенциална тръба в горната част на циклона. Той образува вихър вследствие на стремежа му да запази посоката на движението си. Изхвърленият към стените прах загубва скоростта си в резултат на триенето и се събира в коничната част. Отвеждането на газа е възможно вследствие на образуването на вътрешен вторичен вихър. То се извършва посредством газоотвеждаща тръба, разположена в центъра на цилиндричната част. Скоростта на газа на входа в циклона е 15—20 m/s. В циклоните се улавя прах с едрина на частиците над 5 μm при к. п. д. 35% за по-ситни прахове

и 90% за едри прахове. При намаляване на диаметъра на цикло-на центробежната скорост, под чието действие се извършва ута-яването, се увеличава. Ето защо напоследък се използват т. нар. батерийни циклони. Те се състоят от групи по 8, 16, 32 цикло-



Фиг. 69. Схема на многосекционен ръкавен филтър с автоматично стръскване на ръкавите и обратно продухване

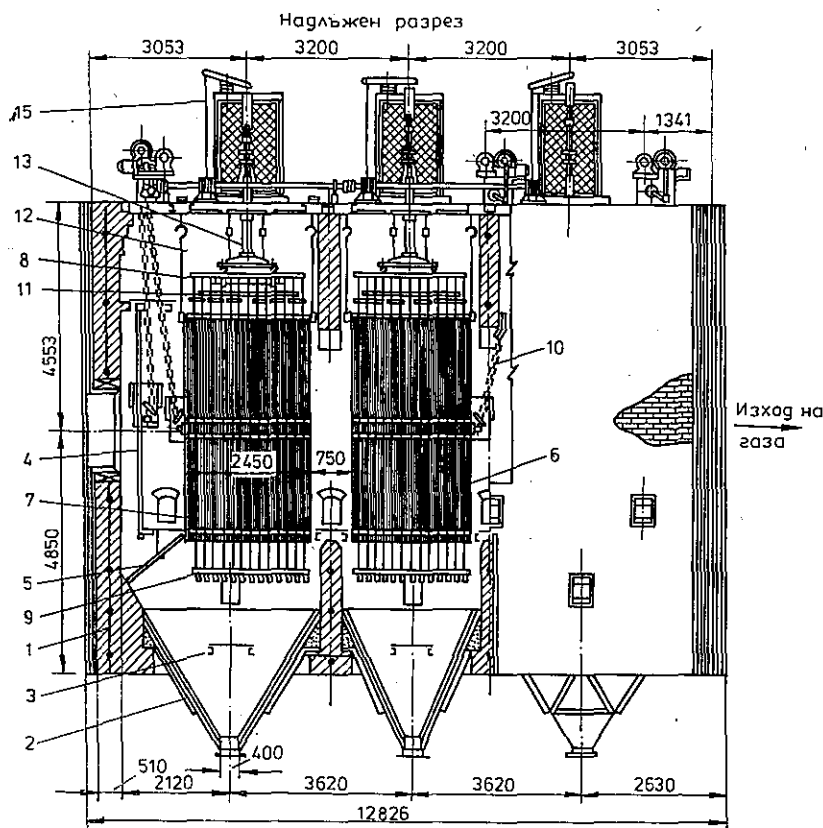
на с диаметър 150—200 mm, съединени в общ прахоуловител. Схемата на батерийен циклон е дадена на фиг. 68.

Филтруването на газовете през тъкани се прилага за улавяне на прахове, получени при дестилация. Неочистеният газ постъпва в ръкави от вълнена, стъклена или синтетична тъкан с дължина 2—3 m. Газът преминава през тъканта, а прахът се отлага по вътрешната ѝ повърхност. За отделянето му ръкавите се стръскват и продухват в обратна посока с горещ въздух, при което се възстановява и филтруващата способност на тъканта. К. п. д. на ръкавните филтри е 99—99,5%. Допълнителни съоръжения към филтъра са охладител и нагнетателен или смукателен вентилатор. Ръкавите се поставят в правоъгълни камери. Принципната схема на ръкавен филтър е дадена на фиг. 69.

Електрофилтрите работят при к. п. д. 98—99%. Посредством тях се извършва почистване на газове с много малки размери на частиците на праха и от мъгла (напр. при производството на сярна киселина).

По принцип електрофилтрите представляват два проводника с различна повърхност, между които се пропуска ток с напрежение 50 000 до 90 000 V. Около централния електрод, който е свързан с отрицателния полюс на източника на постоянен ток, се образува корона вследствие на настъпила йонизация на газа. То-

зи електрод се нарича корониращ поради светенето и лекия шум около него. При пропускане на запрашен газ в такова електрическо поле йоните се адсорбират по повърхността на частиците. Поради по-голямата подвижност на електроните пращинките се



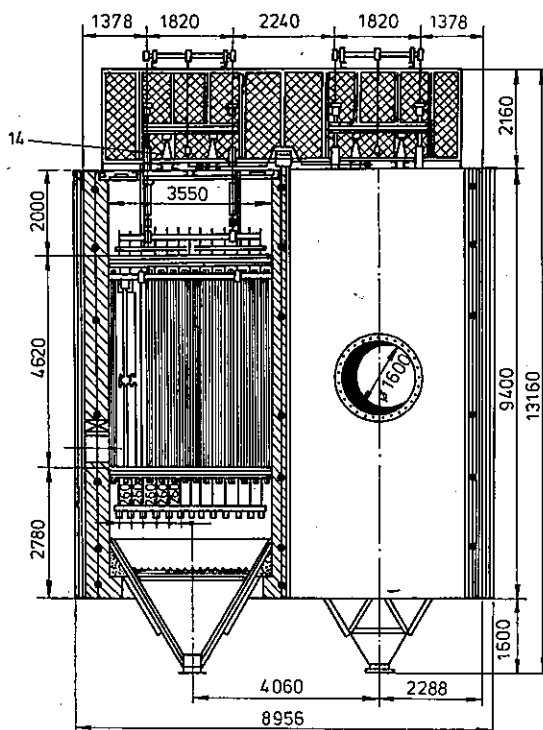
Фиг. 70 а. Камерен електрофилтър

наелектризиран отрицателно и се отблъскват от корониращия електрод и се привличат от положителния електрод, който се нарича утантелен. За да работи нормално електрофилтърът, електродите трябва да се стръскват периодично, да се поддържа скорост на газа $0,3-1$ m/s и температура $270-450^{\circ}\text{C}$. Освен това напрежението трябва да бъде високо.

Използуваните днес електрофилтри се изграждат като два основни вида: пластинкови и тръбни.

Пластинковите електрофилтри се състоят от отдел-

ви метални пластинки. Между тях на определено разстояние са поставени нихромови проводници, опънати на тежести. В някои електрофилтри пластините могат да се заменят с решетки. Неочистеният газ може да се движи хоризонтално или вертикално.



Фиг. 70 Б. Камерен електрофилтър

Камерата, в която са поставени електродите, е разделена на две секции, а във всяка от тях има по три електрически полета. Газът преминава последователно през тях. Схемата на камерен електрофилтър е дадена на фиг. 70.

Тръбните електрофилтри се състоят от групи вертикално разположени тръби. В средата на всяка тръба е окачен корониращ електрод. Газът преминава през тръбите отдолу нагоре. Прахът се отлага по тях и посредством стръскващ механизъм периодично се отделя.

Когато електрофилтрите се използват за отделяне на ситен прах и мъгла, те се наричат мокри. Мокрите електрофилтри се изработват от тръби с шестоъгълна форма. Температурата на газа най-често е под температурата на оросяването му.

Мокрите прахоуловители служат освен за прахоулавяне и за охлаждане на газовете. Охлаждането се основава на възможността за взаимодействие между горещия газ и голямо количество охлаждаща течност. Най-често тя е вода или воден разтвор. При тях може да се извърши и химическо почистване на газа. Те са най-често скрубери с пълнеж, скрубери без пълнеж, барботьори и мокри циклони.

Съвременните прахоуловителни инсталации най-често имат понижена ефективност при намаляване на размера на частичките. Изследвани са възможностите за уедряване (коагулация) на частиците под действие на интензивни звукови трептения. Методът се заключава в това, че по влияние на звукови вълни се повишава броят на взаимните удари между частиците, при което те се уедряват до размери, позволяващи използването на обикновени циклони. В една такава прахоуловителна инсталация се появява нов елемент — куха коагулационна колона с източник на звук с голяма мощност (сирена). Този метод би бил рентабилен при улавяне на праховете, съдържащи ценни компоненти.

Обикновено промишлените газове не могат да се почистват от праховете само в един вид прахоуловител, а се налага свързването на няколко последователно.

Например при почистване на газа от шахтова пещ за топене на оловен агломерат прахоуловителната инсталация се състои от последователно свързани циклон, охладител и ръкавен филтър.

Още по-дълга е веригата при почистване на газовете от пещите с кипящ слой и подготовката им за производство на сярна киселина. Тя се състои от циклони, хоризонтални електрофилтри, промивни кули и мокри електрофилтри.

СЪДЪРЖАНИЕ

Увод

I. Металургията на цветните метали като отрасъл на промишлеността	3
II. Суровини за добиване на цветни метали	6
III. Методи за получаване на цветните метали	7

Металургия на цинка 10

I. Свойства и употреба на цинка	10
II. Цинкови руди и концентрати	12
III. Пържене на цинкови концентрати	14
1. Методи за получаване на цинк	14
2. Цел и същност на пърженето	16
3. Отнасяне на компонентите на концентрата при пърженето	16
4. Агломерационно пържене на цинков концентрат	18
5. Пържене на цинкови концентрати за нуждите на хидрометалургията	20
6. Пържене на цинкови концентрати в пещи с кипящ слой	22
IV. Пирометалургия на цинка	25
1. Същност на дестилацията	25
2. Отнасяне на компонентите при дестилацията	26
3. Практическо провеждане на дестилацията	27
4. Нови методи на дестилация	30
V. Хидрометалургия на цинка	34
1. Цел и същност на мокрото извличане	34
2. Отнасяне на компонентите на угарката при извличането	37
3. Практическо провеждане на неутралното извличане	40
4. Апарати, използвани при извличането и отстояването	41
5. Очистване на разтворите от примеси	47
VI. Електролиза на разтвор от цинков сулфат	52
1. Основни анодни и катодни процеси	52
2. Практическо провеждане на електролизата	55
3. Претопяване на катодния цинк	58
VII. Металургия на кадмия	60
1. Свойства и употреба на кадмия	60
2. Суровини за добиване на кадмия	62
3. Технологични схеми за преработване на медно-кадмиевия кек	63
VIII. Производство на сярна киселина	69
1. Свойства и употреба на сялната киселина. Суровини и обща характеристика на методите за получаването й	69
2. Производство на сярна киселина по контактния метод	73

Металургия на оловото 80

I. Свойства и употреба на оловото	80
II. Суровини за получаване на олово	82
1. Оловни минерали и руди	82
2. Оловни концентрати	83
III. Методи за получаване на олово	84

IV. Агломерационно пържене	87
1. Цел и същност на агломерирането	87
2. Схеми на агломерирание	89
3. Подготовка на шихтата	90
4. Отнасяне на компонентите на шихтата при агломерационното пържене	92
5. Практика на агломерацията	94
V. Редукционно топене на оловния агломерат	98
1. Цел и същност на шахтовото топене	98
2. Изменение на шихтата по височината на пещта	101
3. Практиката на редукционното топене	104
VI. Рафиниране на сурово олово	108
1. Цел и същност на рафинирането	108
2. Обезмедяване на черното олово	109
3. Омекотяване на оловото	112
4. Обезсребряване на оловото	115
5. Отстраняване на цинка	118
6. Обезбисмутяване на оловото	119
7. Електролизно рафиниране на оловото	121
VII. Производство на глеч и миниум	123
1. Свойства и употреба на глечта и миниума. Методи за получаването им	123
2. Технология на производството на глеч и миниум	125
VIII. Металургия на бисмута	129
1. Свойства на бисмута. Разпространение, суровини, употреба	129
2. Получаване на бисмут от полупродуктите на оловното производство	131
IX. Металургия на антимона	133
1. Свойства на антимона. Разпространение, суровини, употреба	133
2. Методи за получаване на антимон	135
Металургия на медта	140
I. Свойства и употреба на медта	140
II. Суровини за получаване на мед и подготовката им за металургична преработка	142
1. Характеристика на материалите, използвани при производството на мед	142
2. Подготовка на медната шихта за металургична преработка	145
III. Обща характеристика на методите за получаване на мед	147
IV. Пържене на медсъдържащи шихти	151
V. Основи на технологията на топлинните процеси в металургията на медта	154
1. Шлаки в медодобивните процеси	154
2. Медни шейни	157
3. Добиване на меден шейн в електропещи	158
4. Топене на медни суровини в шахтови пещи	163
5. Автогенни методи за топене на медни концентрати	166
VI. Преработване на шейна до черна мед в конвертори	167
1. Теоретични основи на конвертирането на медните шейни	169
2. Практическо провеждане на конвертирането	171
3. Методи за директно автогенно добиване на черна мед	172
VII. Окислително (огнево) рафиниране на медта	174
1. Теоретични основи на окислителното рафиниране на медта	174
2. Практическо провеждане на огневото рафиниране	176
VIII. Рафиниране на медта чрез електролиза	178
1. Теоретични основи на процеса	178
2. Практическо провеждане на електролизното рафиниране	181
IX. Технологична схема на производството на мед в МДК „Г. Дамьянов“	184

X. Хидрометалургични методи за добиване на мед	186
1. Теоретични основи на хидрометалургичното добиване на мед . .	187
2. Практическо провеждане на хидрометалургичните процеси за добиване на мед	189
XI. Производство на син камък	190
1. Свойства и употреба на синия камък. Теоретични основи на технология на получаването му	190
2. Практическо осъществяване на производството на син камък . .	194
Прахоулавяне в цветната металургия	198
1. Значение на прахоулавянето в цветната металургия	198
2. Свойства и характеристика на праховете	199
3. Определяне на ефективността на прахоуловителите	201
4. Характеристика на методите за прахоулавяне	202

МЕТАЛУРГИЯ НА ЦВЕТНИТЕ МЕТАЛИ

Учебник за техникумите по металургия

Автор:

доц. к.т.н. инж. *Ильо Стефанов Грозданов*

инж. *Ненка Матеева Шукерска*

Рецензенти на първото издание: к.т.н. *Никола Кунчев*

к.т.н. инж. *Тошка Пенчева*

Националност българска

Второ стереотипно издание

Код 03 $\frac{9534325331}{4785-221-90}$

Изд. № 16821

Научен редактор инж. *Павлина Дикова*

Художник *Владо Палакков*

Художествен редактор *Любомир Михайлов*

Технически редактор *Антон Баев*

Коректор *Венка Стоичкова*

Дадена за набор на 20.11.1990 г.

Подписана за печат м. май 1990 г.

Излязла от печат м. юни 1990 г.

Формат 60×90/16

Печ. коли 13,25

Изд. коли 13,25

УИК 13,65

Тираж 1500+85

Цена 0,66 лв.

Държавно издателство «Техника», бул. Руски 6, София

Държавна печатница «В. Александров» — Враца