

Національна академія наук України
Фізико-технологічний інститут металів та сплавів

А.М. ВЕРХОВЛЮК, А.В. НАРІВСЬКИЙ, В.Г. МОГИЛАТЕНКО

ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ МЕТАЛІВ ТА СПЛАВІВ ДЛЯ ЛИВАРНОГО ВИРОБНИЦТВА

Навчальний посібник

За редакцією академіка НАН України В.Л. НАЙДЕКА



Київ – 2016

УДК 669.018.28:621.74](075.8)
ББК 34.1/.2я73+34.61я73
В36

Рецензенти:

Дубодєлов В. І., академік НАН України.

В36 Технології одержання металів та сплавів для ливарного виробництва: Навч. посібник / А.М. Верховлюк, А.В. Нарівський, В.Г. Могилатенко / За ред. академіка НАН України В.Л. Найдека. – К.: Видавничий дім “Вініченко”, 2016. – 224 с.
ISBN 978-966-2622-23-2

У навчальному посібнику представлено теоретичні та практичні рекомендації щодо виробництва чорних, кольорових металів та сплавів на їх основі. Викладено загальні дані про метали, сировинну базу, збагачення, підготовку рудної й вторинної сировини та ін. Розглянуто технології та обладнання для виробництва металів і сплавів.

Посібник призначено для студентів та аспірантів металургійних спеціальностей. Може бути корисним для наукових та інженерно-технічних працівників.

УДК 669.018.28:621.74](075.8)
ББК 34.1/.2я73+34.61я73

© Найдек В.Л., Верховлюк А.М.,
Нарівський А.В., Могилатенко В.Г., 2016
© Видавничий дім “Вініченко”, 2016

ISBN 978-966-2622-23-2

ЗМІСТ

ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО МЕТАЛИ	9
1.1. Класифікація металів	9
1.2. Фізичні властивості металів	11
1.3. Хімічні властивості металів	12
1.4. Взаємодія з елементами-окислювачами	13
1.5. Взаємодія з водою	14
1.6. Відношення до кислот	15
1.7. Взаємодія металів з лугами	17
1.8. Взаємодія з солями інших металів	17
1.9. Взаємодія різних металів	18
1.10. Загальна інформація про методи одержання металів	20
РОЗДІЛ 2. ОСНОВИ ВИРОБНИЦТВА ЗАЛІЗА, ЧАВУНУ ТА СТАЛІ	25
2.1. Виробництво губчастого заліза	26
2.2. Одержання чавуну	33
2.2.1. Доменний процес	33
2.2.2. Вихідні матеріали для виготовлення чавунів у ливарному цеху	39
2.2.3. Вогнетривкі матеріали та рекомендації щодо їх використання	41
2.3. Технологія плавки чавуну у вагранках	43
2.4. Процес одержання чавуну в індукційних печах	44
2.5. Виробництво сталі	47
2.5.1. Класифікація та маркування сталей	48
2.5.2. Конвертерне виробництво сталі	53
2.5.3. Виробництво сталі в мартенівських печах	59
2.5.4. Виплавка сталі в електропечах	62
2.5.5. Позапічне рафінування, розкислення та легування сталі	65
РОЗДІЛ 3. ВИРОБНИЦТВО ФЕРОСПЛАВІВ	67
3.1. Класифікація та призначення феросплавів	67
3.2. Способи одержання феросплавів	71
3.3. Печі для виплавки феросплавів	73
3.4. Процеси одержання феросплавів	75
3.4.1. Виробництво феросиліцію	75
3.4.2. Виробництво феро- та силікомарганцю	76

3.4.3. Виробництво вуглецевого ферохрому	77
3.4.4. Виробництво феротитану	77
3.4.5. Процес одержання ферованадію	78
3.4.6. Виробництво феровольфраму	79
3.4.7. Технологічний процес одержання феромолібдену	80
РОЗДІЛ 4. ВИРОБНИЦТВО МІДІ	82
4.1. Гідрометалургійна переробка мідних руд	83
4.2. Пірометалургійний спосіб одержання міді	84
4.2.1. Збагачення руд та випалювання мідного концентрату ..	85
4.2.2. Технології одержання мідного штейну	87
4.2.3. Конвертування мідного штейну	91
4.2.4. Рафінування міді	92
4.3. Сплави на основі міді	94
РОЗДІЛ 5. ВИРОБНИЦТВО АЛЮМІНІЮ ТА ЙОГО СПЛАВІВ	98
5.1. Властивості алюмінію	99
5.2. Сировина для виробництва алюмінію	100
5.3. Способи одержання алюмінію	101
5.3.1. Процес одержання глинозему з руди	101
5.3.2. Виготовлення електроліту	104
5.3.3. Електроліз глинозему	106
5.3.4. Рафінування алюмінію	108
5.4. Вплив хімічних елементів на властивості алюмінію	109
5.5. Сплави на основі алюмінію	110
РОЗДІЛ 6. ОСНОВИ МЕТАЛУРГІЇ МАГНІЮ	114
6.1. Властивості магнію	114
6.2. Виробництво магнію	115
6.2.1. Термічні способи одержання магнію	116
6.2.2. Одержання безводного хлориду магнію з руд	117
6.2.3. Виробництво магнію електролізом	119
6.2.4. Рафінування магнію	121
6.3. Сплави на основі магнію	123
РОЗДІЛ 7. ВИРОБНИЦТВО ЦИНКУ	125
7.1. Властивості цинку та сировини для його одержання	125
7.2. Способи одержання цинку	128
7.2.1. Випалювання цинкових концентратів	129
7.2.2. Пірометалургійний спосіб одержання цинку	130
7.2.3. Гідрометалургійне виробництво цинку	136
7.3. Сплави на основі цинку	140

РОЗДІЛ 8. ВИРОБНИЦТВО СВИНЦЮ	142
8.1. Властивості свинцю та сировина для його виробництва ..	143
8.2. Процеси одержання свинцю	145
8.2.1. Металургійні способи одержання свинцю з концентрату	146
8.2.2. Відновлювальна плавка чорного свинцю	148
8.2.3. Рафінування чорного свинцю	150
8.3. Сплави на основі свинцю	155
РОЗДІЛ 9. ВИРОБНИЦТВО КАДМІЮ	158
9.1. Властивості кадмію	158
9.2. Виробництво кадмію та сировина для його одержання ..	159
9.3. Сплави на основі кадмію	160
РОЗДІЛ 10. МЕТАЛУРГІЙНІ ОСНОВИ ОДЕРЖАННЯ НІКЕЛЮ	162
10.1. Нікелеві руди та їх збагачення	163
10.2. Процеси одержання нікелю з руд і концентратів	163
10.2.1. Гідрометалургійний спосіб переробки сульфідних руд	165
10.2.2. Одержання нікелевого концентрату з окислених руд пірометалургійним способом	166
10.2.3. Переробка сульфідних мідно-нікелевих руд	167
10.2.4. Випалювання нікелевого концентрату	169
10.2.5. Електролітичне рафінування чорного нікелю ..	170
10.3. Сплави на основі нікелю	171
РОЗДІЛ 11. МЕТАЛУРГІЙНІ ОСНОВИ ВИРОБНИЦТВА КОБАЛЬТУ ..	174
11.1. Властивості та використання кобальту	174
11.2. Способи одержання кобальту	175
11.2.1. Процес вилучення кобальту з мідно-нікелевих руд	175
11.2.2. Технологія одержання кобальту з окислених нікелевих руд	176
11.2.3. Переробка цинкових концентратів	176
11.2.4. Переробка піритних концентратів	177
11.2.5. Процес одержання металічного кобальту	177
11.3. Сплави на основі кобальту	179
РОЗДІЛ 12. ОСНОВИ МЕТАЛУРГІЇ ТИТАНУ	181
12.1. Сировина для виробництва титану	182
12.2. Процеси одержання титану	182

12.2.1. Виробництво тетрахлориду титану	183
12.2.2. Виробництво титанової губки	185
12.2.3. Технологія одержання титану високої чистоти	187
12.3. Сплави на основі титану	189

РОЗДІЛ 13. ПРОЦЕСИ ВИРОБНИЦТВА ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛІВ.....192

13.1. Металургія вольфраму	192
13.1.1. Властивості вольфраму	193
13.1.2. Сировина для одержання вольфраму та технології її збагачення	194
13.1.3. Технологія переробки вольфрамових концентратів на ангідрид	195
13.1.4. Виробництво металічного вольфраму	197
13.1.5. Сплави на основі вольфраму	199
13.2. Металургія молібдену	201
13.2.1. Властивості молібдену	201
13.2.2. Сировина для виробництва молібдену	202
13.2.3. Способи переробки молібденових концентратів	202
13.2.4. Процеси одержання молібденового порошку й молібдену.....	205
13.2.5. Сплави на основі молібдену	206

РОЗДІЛ 14. СПОСОБИ СПЕЦІАЛЬНОЇ МЕТАЛУРГІЇ207

14.1. Електрошлаковий переплав	207
14.2. Вакуумно-дуговий і вакуумно-індукційний переплави сплавів	211
14.3. Процеси плазово-дугової і плазово-індукційної плавки металів	213
14.4. Електронно-променева плавка металів та сплавів	217
14.5. Електромагнітна обробка металів	218

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ222

ВСТУП

Стародавнє мистецтво виплавки різних сплавів, яке в Середні віки було родовим або цеховим секретом, із розвитком хімії і техніки сформувалося в науку виробництва металів – металургію. Металургія вивчає хімічні основи процесів одержання металів із руд, а також необхідні для їх реалізації фізичні та технологічні умови. Іншими словами, металургія – це технологія виробництва металопродукції, яка починається з доставки руди та іншої сировини на переробку і закінчується одержанням чистого металу або стандартного сплаву.

Засновником металургії заслужено вважають М.В. Ломоносова. У своїй книзі “Первые основания металлургии или рудных дел” він писав: “Область металлургии тут кончится, когда она поставит чистые металлы и полуметаллы в дела годные” (у той час напівметалами називали Zn, Bi та Sb).

Металургія розвивалася на основі наукових положень хімії. Початком розвитку хімії як науки вважають 40-і роки XVIII століття, коли М.В. Ломоносовим було розвинуто теорію молекулярно-атомної будови речовини й уперше сформульовано закон збереження маси. Через деякий час Пруст установив другий основний закон хімії – закон постійності складу. Особливо прискореного розвитку набула хімія, а за нею і металургія, після відкриття Д.І. Менделєєвим періодичного закону (1869 р.).

Метали мають важливе значення в розвитку всіх галузей промисловості. У даний час, у зв'язку з високим розвитком технічного прогресу, їх використання ще більше зросло, оскільки метали є основними конструкційними та інструментальними матеріалами. Світове виробництво металів зараз досягає мільярда тон на рік, при цьому на долю Fe припадає 700 млн. т.; Cr, Al, Cu, Mn – 10 млн. т., випуск таких металів як Ni, Zn, Pb, Mo, Mg, Sn, Na складає від 900 тис.т. до 10 млн.т., інші метали добувають у меншій кількості. На основі багатьох металів розроблено різного типу сплави, композити, напівпровідники, які мають широкий спектр міцнісних, фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей.

Серед відомих сьогодні 110 хімічних елементів більшість складають метали (їх понад 80). Однак розподіл елементів на метали й неметали відносний, оскільки існує ціла група елементів, які мають проміжні властивості – так звані напівметали (B, Si, Ge, As, Te, At). Наприклад, для однієї з поліморфних модифікацій As – сірого миш'яку характерні електропровідність і металевий блиск, разом із тим жовтий миш'як виявляє властивості неметалів.

Слід пам'ятати, що поліморфізм – це здатність твердої речовини утворювати різного типу структури, які відрізняються не тільки будовою кристалічної ґратки, але й властивостями. Поліморфним модифікаціям металів по мірі збільшення їх температур плавлення прийнято присвоювати початкові літери грецького алфавіту: найбільш низькотемпературна модифікація позначається літерою α , потім β і так далі.

Ливарне виробництво є основою заготівельної бази машинобудування. У даний час у багатьох машинах та механізмах частка литих деталей із чавуну складає близько 60% їхньої маси, а в металообробних станках, двигунах внутрішнього згоряння, компресорах, насосах та редукторах перевищує 80%.

Ливарне виробництво – це одна з найстаріших галузей виробництва литих виробів. Зазвичай вважають, що ливарники тільки одержують різного роду деталі за існуючими технологіями із відомих матеріалів. Але це не так! Розробити технологію виготовлення якісної литої деталі можливо тільки тоді, коли знаєш фізичну суть процесу одержання первинних матеріалів, їх властивості, а також температури, за яких відбуваються різні перетворення в них та інше.

РОЗДІЛ 1

ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО МЕТАЛИ

1.1. Класифікація металів

Відомо дуже багато класифікацій металів, в основу кожної із яких покладено найбільш загальні ознаки, що характерні для різних груп. Залежно від властивостей, один і той же метал може належати до різних класифікаційних груп. Історично склався поділ металів на чорні (Fe, Mn, Cr) та кольорові (усі інші метали). Кольорові метали в свою чергу розподіляють за умовними ознаками на ряд груп і підгруп (табл. 1.1).

Таблиця 1.1

Класифікація металів		
Група	Підгрупа	Метали
Чорні метали		Mn, Cr, Fe та його сплави – чавуни і сталі
Кольорові метали	Важкі	Cu, Ni, Pb, Zn, Sn
	Легкі	Al, Mg, Ti, Be, Ca, Sr, Ba, Li, Na, K, Rb, Cs
	Малі	Co, Cd, Sb, Bi, Hg, As
	Благородні	Au, Ag, Pt, Os, Ru, Rh, Pd
	Тугоплавкі	W, Mo, V, Ta, Nb, Cr, Mn, Zr
	Рідкісноземельні	Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb, Dy, Ho, Er, Tu, Lu
	Розсіяні	Ge, Ga, Tl, Re, Hf, Se, Te
	Радіоактивні	U, Th, Po, Ra

За розповсюдженням у природі (тобто за спільним розміщенням в одних і тих же мінералах, гірських породах або рудах) розглядають декілька груп металів:

- лужні – Li, Na, K, Rb, Cs, Fr;
- лужноземельні – Ca, Sr, Ba, Ra;
- сімейство заліза – Fe, Co, Ni;
- сімейство платинових металів – Ru, Os, Pd, Rh, Ir, Pt;
- лантаноїди – 14 металів;

- актиноїди – 14 металів;
- рідкісноземельні – Sc, Y, La і лантаніди.

За електронною будовою валентних орбіталей метали поділяються на ряд сімейств:

- s– метали – Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, рідкісноземельні метали, Mg, Be;
- p– метали – Al, Ga, In, Tl (головна підгрупа III групи), Ge, Sn, Pb (головна підгрупа IV групи), Bi (головна підгрупа V групи), Po (головна підгрупа VI групи);
- d– метали – елементи побічних підгруп – I-VIII груп періодичної системи;
- f– метали – лантаніди і актиноїди.

За різними ознаками, які враховують фізичні, хімічні та інші особливості, метали поділяють на такі групи:

- важкі, у яких густина понад 5000 кг/м³, наприклад: Cu, Zn, Pb, Hg, а найбільш важкий метал – осмій (22600 кг/м³);
- легкі, у яких густина менша за 5000 кг/м³, наприклад: K, Na, Mg, Al, а найбільш легким металом є літій (530 кг/м³);
- легкоплавкі, температури плавлення яких не перевищують 1500°C, до найбільш легкоплавких металів належать: Fr ($t_{\text{пл}}=18-21^\circ\text{C}$), Cs ($t_{\text{пл}}=28,5^\circ\text{C}$), Ga ($t_{\text{пл}}=29,1^\circ\text{C}$), K ($t_{\text{пл}}=62,3^\circ\text{C}$), Na ($t_{\text{пл}}=97,8^\circ\text{C}$), Sn ($t_{\text{пл}}=231,85^\circ\text{C}$), Pb ($t_{\text{пл}}=327,4^\circ\text{C}$), Hg ($t_{\text{пл}}=-38,9^\circ\text{C}$);
- тугоплавкі, які мають температуру плавлення понад 1500°C: Fe ($t_{\text{пл}}=1539^\circ\text{C}$), Mo ($t_{\text{пл}}=2620^\circ\text{C}$), Os ($t_{\text{пл}}=3030^\circ\text{C}$), W ($t_{\text{пл}}=3420^\circ\text{C}$);
- рідкісні, концентрація яких у земній корі дуже низька, наприклад: Li, Pb, Cs, Mo, W, Be, Zr, Hf, V, Nb, Ta;
- розсіяні елементи, що не утворюють самостійних мінералів, а присутні в рудах як домішки. До них належать: Ga, Tl, Ru;
- благородні, для них характерна особлива хімічна стійкість до окиснювачів і агресивних реагентів: Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os;
- радіоактивні – це метали, усі ізотопи яких проявляють радіоактивні властивості: Te, Pm, Po та всі елементи з вищими, ніж у полонію, атомними номерами (84).

Найбільш розповсюдженим у земній корі є Al (8,45%), потім по порядку Fe (4,40%), Ca (3,30%), Na (2,64%), K (2,52%), Mg (2,14%), Ti (0,61%).

В основному метали виділяють із руд – металовмісних мінералів, що входять до складу гірських порід, із яких доцільно одержувати метали. Тільки малоактивні благородні метали (Au, Pt, невелика кількість

Ag і Cu, рідко – Hg) трапляються у вигляді самородків. Більшість металів перебуває в окисленій формі й знаходиться в земній корі у вигляді різного виду сполук:

- оксидів, наприклад, гематит (Fe_2O_3), магнетит (Fe_3O_4), куприт (Cu_2O), корунд (Al_2O_3), рутил (TiO_2), піролюзит (MnO_2), каситерит (SnO_2) та інші;
- подвійних оксидів, наприклад, ільменіт (FeTiO_3), хромистий залізняк [$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$], шпінель [$\text{Mg}(\text{AlO}_2)_2$], а також гідратовані оксиди (боксит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, лімоніт $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$);
- галогенідів, наприклад, плавіковий шпат CaF_2 , кріоліт Na_3AlF_6 , кухонна сіль NaCl, карналіт $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
- солей кисневмісних кислот, у тому числі карбонатів (вапняк CaCO_3 , доломіт $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, малахіт ($\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CO}_3$), силікатів (ортотлаз KAlSi_2O_8 , авгіт $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), сульфатів (глауберова сіль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), фосфатів (апатит $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F})$, фосфорит $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}))$), нітратів (калійна селітра KNO_3) та інші;
- сульфідів, наприклад, кіновар (HgS), сфалерит (ZnS), халькозин (Cu_2S), галеніт (PbS).

1.2. Фізичні властивості металів

Особливості будови атомів та кристалічної структури металів призводять до появи оптичних, механічних, теплових, магнітних та інших властивостей.

Оптичні властивості. Металевий блиск пов'язаний із тим, що метали майже зовсім відбивають падаюче на них світло всіх довжин хвиль спектру – цим пояснюється білий або сірий колір більшості з них. Частка поглинутого світла визначає інтенсивність блиску. Найбільш яскраво блищать паладій, іридій і срібло. Деякі метали (Au, Cu, Cs) сильніше поглинають світло з визначеними довжинами хвиль, тому вони мають жовтий або червоний колір. Більшість металів у порошкоподібному стані мають чорне або темно-сіре забарвлення. Непрозорість металів обумовлена присутністю в кристалічній ґратці вільних електронів, що рухаються і гасять світлові коливання, при цьому коливання перетворюються на теплову енергію або, у деяких випадках, в енергію для видалення електронів зі своєї поверхні (явище фотоефекту).

Механічні властивості. Усі метали характеризуються пластичністю, тобто здатністю без руйнування піддаватися деформації при кімнатній або підвищеній температурах. За рахунок цього вони здатні до

кування, прокатки, штамповки, волочіння (витягування у дріт). Найбільш пластичний метал – золото. Пластичність металів визначається особливостями металічного зв'язку, який полягає в тому, що при прикладанні навантаження на виріб відбувається зміщення (ковзання) окремих шарів кристалічної ґратки один відносно одного (метал видо-вжується).

Ще одна характеристика – твердість – опір проникнення в метал другого твердого тіла. Найвищу твердість мають Cr, Mo, W, а найнижчу – In та лужні метали.

Теплові властивості. Висока теплопровідність металів пояснюється так. Вільні електрони обмінюються енергією з іонами, які знаходяться у вузлах кристалічної ґратки. При нагріванні коливання іонів на поверхні металу посилюються, їх енергія за допомогою електронів передається сусіднім іонам. У результаті відбувається швидке вирівнювання температури в об'ємі металу.

Питома теплоємність для більшості металів має невисокі значення (менше 840 Дж/(кг·К)), узагалі вона коливається в порівняно широкому інтервалі від 3550 Дж/(кг·К) у Li до 115 Дж/(кг·К) у U.

Електромагнітні властивості. Метали – це провідники першого роду. Електропровідність металу обумовлена наявністю зони провідності, у яку легко переходять валентні електрони атомів під дією електричного струму. Максимальну електропровідність проявляють метали, в атомах яких на зовнішньому s– рівні знаходиться по одному електрону. Це, наприклад, Cr, Mo і, особливо, Cu, Ag, Au.

Мірою магнітних властивостей є магнітна проникність, яка визначає поведінку металів у магнітному полі. Метали з від'ємною магнітною сприйнятливістю, які протидіють магнітним силовим полям, називаються діамагнітними. До них належать Be, Zn, Cd, Hg, Ga, Ge. Метали з додатною магнітною сприйнятливістю, які добре проводять магнітні силові поля, називаються парамагнетиками, а метали з особливо високою магнітною проникністю – феромагнетиками. Парамагнетиками є лужні, лужноземельні та метали побічних підгруп періодичної таблиці, а феромагнетиками – тільки Fe, Co, Ni, Gd, Dy. Феромагнетизм зберігається лише до певної критичної температури – так званої точки Кюрі, вище якої проявляються звичайні парамагнітні властивості.

1.3. Хімічні властивості металів

Хімічні властивості металів визначаються будовою їх атомів, особливо електронною структурою валентних енергетичних підрівнів, і великими, порівняно з атомами неметалів, атомними радіусами.

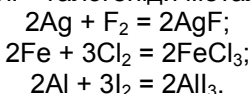
Зовнішні електрони в атомах металів значно віддалені від ядра й пов'язані з ним порівняно слабо – саме тому метали мають невисокі значення потенціалів іонізації, які характеризують здатність відновлювати інші метали зі сполук.

Метали достатньо легко віддають свої валентні електрони і в результаті цього перетворюються в заряджені іони. Однак відновлювальна активність металів різна. Про можливість взаємодії даного металу з тим або іншим окиснювачем можна судити за знаком зміни енергії Гіббса реакції (ΔG) або з порівняння стандартних потенціалів, які відносяться до відповідних окисно-відновлювальних систем: $E_{\text{ок/від}}^0 > E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$. Відновлювальні властивості металів зростають у межах підгруп при збільшенні порядкового номеру елементу та атомних радіусів і зменшення енергії іонізації. Деякі метали (наприклад, лужні і лужноземельні) настільки активні, що їх зберігають у запаяних ємностях, під шаром керосину, вазеліну або парафіну.

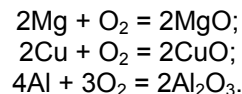
1.4. Взаємодія з елементами-окислювачами

Практичне значення має відношення металів до дії галогенів, кисню, сірки та інших простих неметалів, які виявляють окислювальні властивості.

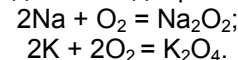
Серед галогенів окислювальна активність зменшується від фтору до йоду, тому F_2 і Cl_2 окислюють усі метали, Br_2 – більшість, а I_2 – тільки активні, що утворюють солі – галогеніди металів:



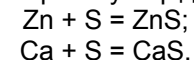
Із киснем за тих або інших умов взаємодіють практично всі метали. У якості продуктів, як правило, одержують оксиди, не обов'язково вищі:



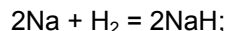
Лужні метали, за винятком літію, який окислюється до оксиду Li_2O , утворюються пероксиди або надпероксиди:



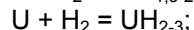
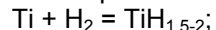
Із сіркою, особливо при нагріванні або в розплавленому стані, реагує більшість металів і утворює сульфіді:



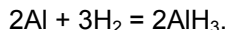
Із воднем взаємодіють тільки активні метали. Продуктом такої взаємодії є бінарні сполуки – гідриди, які можуть бути солеподібними (гідриди лужних, лужноземельних металів виявляють високі відновлювальні властивості):



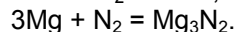
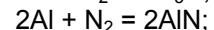
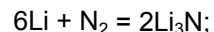
металоподібними, які за характером хімічного зв'язку близькі до металів і не мають постійного стехіометричного складу:



ковалентними, які мають полімерну природу – це гідриди металів Be, Mg, Al, Cu, Zn та інші:



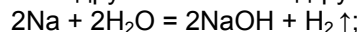
Азот є слабким окислювачем через дуже сильний хімічний зв'язок атомів у його молекулі. Він з переважною більшістю металів не реагує. Лише деякі метали здатні горіти в атмосфері азоту з утворенням нітрідів, а при кімнатній температурі в реакцію з ним вступає тільки літій:



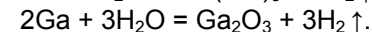
Інші слабкі окислювачі (вуглець, кремній, бор) за високої температури утворюють з металами бінарні сполуки: карбіди, силіциди, бориди. Більшість із них мають високу твердість (наприклад, WC, TiC, CrB₂), жаростійкість (ZrC, MoB₅, TiN_x), хімічну стійкість (TiN_x, ZrN). Дані матеріали використовують в абразивах, вогнетривах, матеріалах ріжучих інструментів, жароміцних і хімічно-стійких покриттях.

1.5. Взаємодія з водою

Більшість металів не розчиняються у воді, однак майже всі s-елементи, окрім Be, вступають з нею в хімічну реакцію, причому Rb і Cs – з вибухом, K – з горінням водню, який виділяється, Na і Li – достатньо бурхливо, а метали другої основної підгрупи – без горіння:



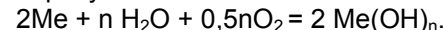
p-елементи, хоча й стоять в ряду напруги металів ліворуч водню, воду не розкладають. Це пов'язано з тим, що їх поверхня вкрита хімічно стійкою окисною плівкою, яка щільно з'єднана з металом. Однак, якщо видалити захисну плівку або перевести метал у тонкодисперсний стан (у вигляді порошку), тоді алюміній взаємодіє з водою при кімнатній температурі, а галій – при підвищеній температурі з паром H₂O:



Серед d-елементів тільки лантан вступає в реакцію з водою:



Взаємодія води з металами посилюється в присутності розчинного у H₂O кисню. При цьому деякі малоактивні метали, на які вода не діє, окислюються нею в присутності кисню:

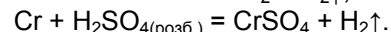
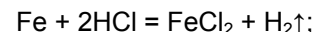


1.6. Відношення до кислот

Особливе значення має поведінка металів у середовищах, у яких присутні йони водню, тобто у водних розчинах кислот або солей, утворених сильними кислотами, які мають можливість піддаватися гідролізу.

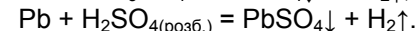
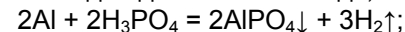
Кислоти, які не виявляють окислювальної дії (розбавлена H₂SO₄, HF, HCl, HBr, HI, H₃PO₄, CH₃COOH та інші слабкі кислоти), взаємодіють тільки з металами, які мають від'ємне значення стандартного електродного потенціалу й знаходяться в ряду напруг до водню. У результаті їх взаємодії виділяється водень і утворюються солі.

Слід взяти до уваги декілька важливих моментів. Якщо для металу характерні змінні валентності, то він окислюється мінімально. Наприклад, залізо, яке може бути двох- або трьохвалентним, цими кислотами переводиться в двоховалентний стан:



Деякі метали, стандартні електродні потенціали яких близькі до нуля, майже не взаємодіють з кислотами-неокислювачами. Це пов'язано зі значною перенапругою виділення водню на цих металах. Наприклад, метали, які стоять в ряду напруг до водню: галій (E° = -0,53 В), вольфрам (E° = -0,09 В), індій (E° = -0,34 В) – стійкі до дії розбавленої H₂SO₄, HCl та інших слабких кислот.

Коли продуктом реакції взаємодії металу з кислотами-неокислювачами є малорозчинна сіль, тоді вона вкриває поверхню металу та захищає його від подальшої взаємодії, наприклад:



Окислювальна здатність кислот (HNO₃, концентрована H₂SO₄ та інші), обумовлена не присутністю іона водню, а властивостями недисоційованих молекул або іонів. Вони взаємодіють з усіма металами від початку ряду напруг до срібла включно.

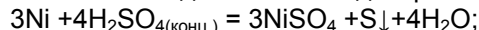
Особливістю дії цих кислот є те, що вони окислюють метали без виділення водню. Необхідно зазначити, що у випадку реакції найбільш активних металів (Li, Na, K, Mg) із дуже розбавленими кислотами-окислювачами, які протікають активно, водень може виділятися, але це є результат взаємодії металу з водою.

Друга особливість концентрованих розчинів кислот-окислювачів – їх пасивуюча дія. Унаслідок такої дії на поверхні металів, що мають схильність до пасивації (Al, Cr, Fe, Ti та інші), з'являється захисна плівка, що складається з малорозчинних сполук, які, у свою чергу, захищають метал від розчинення.

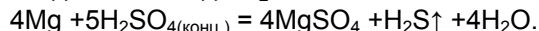
Окислювальні властивості концентрованої сірчаної кислоти, проявляються за рахунок сірки з валентністю +6. При взаємодії з металами, залежно від їх активності, температури та концентрації кислоти, остання може реагувати по-різному. Малоактивні метали відновлюються $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$ до SO_2 , наприклад:



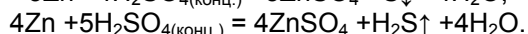
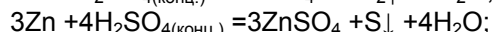
метали середньої активності відновлюються до сірки:



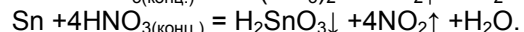
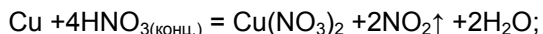
активні метали – здебільшого до H_2S :



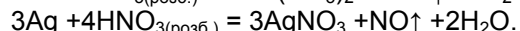
При взаємодії достатньо активних металів із цими кислотами можуть протікати всі три реакції з утворенням суміші сірчистого газу, сірководню та вільної сірки. Наприклад, при взаємодії з цинком одночасно відбуваються такі процеси:



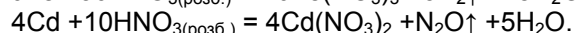
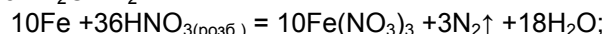
Концентрована HNO_3 при взаємодії з металами відновлюється, як правило, до оксиду азоту (+4) і окислює метал до максимально високого ступеню:



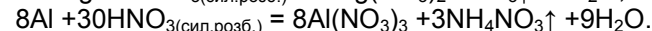
Розбавлена HNO_3 з малоактивними металами (Cu, Ag, Hg, Pb) виділяє оксид азоту (+2):



У випадку металів середньої активності (Fe, Cd, Ga) можуть утворюватися N_2O і N_2 :

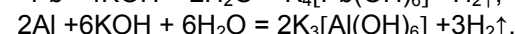
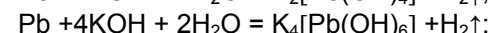
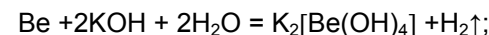


Значно розбавлена азотна кислота взаємодіє з активними металами (Mg, Al, Zn, V, Nb) із утворенням аміаку (або іону амонію NH_4^+):

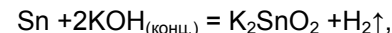


1.7. Взаємодія металів з лугами

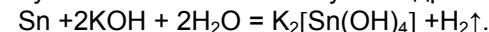
У реакцію з лугами вступають тільки амфотерні метали: Be (s- елементи), Al, Sn, Pb, Ge (p- елементи), Zn (d- елементи). Якщо взаємодія відбувається в розчинах, тоді утворюються комплексні гідроксоіони, у яких комплексоутворювачем є амфотерний метал, наприклад:



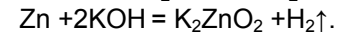
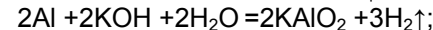
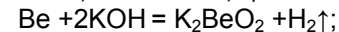
У деяких випадках взаємодія з лугами одного й того ж металу, залежно від концентрації розчину, відбувається по-різному. Наприклад, при взаємодії олова з концентрованим лугом утворюється сіль олов'яної кислоти – станіт:



а з розбавленим лугом – комплексна сполука – гідроксоіоніт:



При нагріванні амфотерних металів з твердими лугами отримують середні солі – берилати, алюмінати, цинкати тощо:

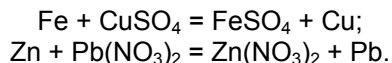


Деякі метали, які не виявляють амфотерних властивостей, взаємодіють з лугами в присутності кисню. Наприклад, V, Nb і Ta (d- елементи), які мають максимальну ступінь окислення +5, утворюють комплексні сполуки – ванадати, ніобати і танталати – за схемою:

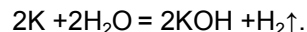


1.8. Взаємодія з солями інших металів

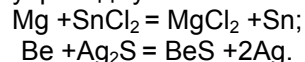
Метали виявляють відновлювальні властивості, які зменшуються зі зростанням стандартного електродного потенціалу від початку до кінця ряду напруг. У стані іонів, що мають додатній заряд – окислювальними, які у вказаному напрямку, навпаки, зростають. Цей факт є умовою витіснення малоактивних металів із розчину їх солей більш активними:



Необхідно пам'ятати, що найактивніші метали стоять першими в ряду напруг і при внесенні їх у водний розчин солей малоактивного металу вони вступають в реакцію не з сіллю, а з водою, яка міститься в розчині:



Реакції між металами та простими нерозчинними солями менш активних металів (галогеніди, халькогалогеніди) протікають при високих температурах і можуть супроводжуватися екзотермічними ефектами:



1.9. Взаємодія різних металів

Взаємодія різних металів один з одним у твердому стані практично не відбувається. Метали в рідкому стані здебільшого змішуються у будь-яких співвідношеннях і утворюють однорідні системи – сплави. Сплавом називається речовина, яка складається з двох або більше елементів, із яких принаймні один є металом.

Властивості сплавів значно відрізняються від компонентів, які входять до їхнього складу. Наприклад, міцність на розрив латуні (сплав міді і цинку) втричі вища, ніж у міді, і в шість разів – порівняно з цинком. За властивостями сплави поділяють на жароміцні, жаростійкі, антифрикційні, зносостійкі, корозійностійкі, легкі, а також на такі, які мають особливі характеристики (теплові, електричні, магнітні та інші).

Для одержання сплавів розроблено дуже багато способів. Часто використовують кристалізацію при охолодженні розплавлених компонентів, спільне електроосадження твердих часток з рідкої або газоподібної фази, дифузійне насичення одного компоненту іншим.

Властивості сплавів суттєво залежать від особливостей їх структури і характеристик компонентів, хімічної взаємодії між ними та розчинності. Необхідно сказати, що немає металів, які абсолютно не розчиняються один в одному в твердому стані. Прийнято, що якщо взаємна розчинність металів не перевищує соті долі відсотка, то їх вважають нерозчинними. Деякі метали є слабкими розчинниками й самі не утворюють сплавів з іншими. До них належать лужні метали, берилій і магній. До систем, у яких спостерігається розшарування в рідкій фазі, відносяться Na-Al, Rb-Fe, Li-Cs та інші. У таких системах компоненти кристалізуються (і плавляться) незалежно один від одного в будь-якому

кількісному співвідношенні. Виходячи з природи сплавів, розглядають три основні системи: механічні суміші, тверді розчини та інтерметаліди.

1. Механічні суміші складаються з окремих кристалів компонентів (тобто зерен невеликих монокристалів). Механічні суміші можуть бути утворені металами, які виявляють високу взаємну розчинність в розплавах, а в твердому стані не розчиняються та хімічно не взаємодіють між собою.

Механічні суміші отримують при спільній кристалізації металів, які суттєво відрізняються типом кристалічної ґратки, наприклад Pb-Sn, Pb-Sb, Cd-Bi, Sn-Zn. Температура кристалізації (або плавлення) таких сплавів залежить від співвідношення компонентів. Механічна суміш кристалічних твердих фаз, яка має мінімальну температуру плавлення, називається евтектикою.

Для систем Pb-Sb евтектика складається з 87% Pb ($t_{\text{пл}} = 327^\circ\text{C}$) та 13% Sb ($t_{\text{пл}} = 631^\circ\text{C}$), а плавиться і кристалізується вона при 246°C . Слід зазначити, що плавлення називають конгруентним тоді, коли температури плавлення та кристалізації сплаву однакові. Для евтектичних сплавів характерна однорідність і досить невеликі розміри кристалів, відносно високі твердість і міцність. Через ці характеристики обумовлені галузі їх практичного використання. Наприклад, евтектичні сплави Pb-Sb і Pb-Sn використовують для виготовлення пластин акумуляторів і типографських шрифтів.

2. Тверді розчини – це сплави, у кутах кристалічних ґраток яких розміщаються позмінно атоми різних металів (розчин заміщення), або атоми одного металу розташовуються всередині кристалічної ґратки, що створена іншими металами (розчин впровадження). У першому випадку вихідні метали мають близькі параметри кристалічних ґраток та необмежену взаємну розчинність в рідкому й твердому станах. Тверді розчини, подібно рідким, представляють собою фази змінного складу, які перебувають у термодинамічній рівновазі. Однак, на відміну від рідких, тверді розчини характеризуються дальнім порядком, більш сильною взаємодією атомів і порівняно великим періодом досягнення стану рівноваги.

3. Інтерметаліди – хімічні сполуки, які утворюються в результаті хімічної взаємодії між декількома металами. Склад і структура інтерметалідів обумовлена розміщенням в періодичній системі металів, співвідношенням їх потенціалів іонізації і атомних радіусів. Найбільшу схильність до хімічної взаємодії з іншими металами мають лужні, лужноземельні, рідкоземельні метали, берилій. Відомі подвійні та потрійні інтерметаліди. Їх склад може бути як постійним, так і змінним, але, як правило, він не відповідає класичному валентному стану (наприклад:

Na_{12}Ba , $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, TiBe_{12} , CaZn_{10} , LaAl_4 , MgNi_2 , MgCu_2 , Mg_3Sb_2 , Ni_xAl_y , La_xAl_y . Деякі метали можуть утворювати декілька інтерметалідів різного складу: AuZn , Au_3Zn_5 , AuZn_3 .

Кристалічна структура і властивості інтерметалідів суттєво відрізняються від металів, що входять до їхнього складу. У кристалічній ґратці інтерметалідів атоми кожного з металів займають чітко визначене місце і створюють декілька ніби вставлених одна в іншу підґраток. У цих підґратках може бути значна кількість незайнятих вузлів (вакансія) або зайнятих іншими елементами. У зв'язку з цим, інтерметаліди існують у великому діапазоні концентрацій, який називають областю гомогенності. Завдяки існуванню цієї області можна пояснити існування нестехіометричних інтерметалідів – бертолідів, тобто сполук, співвідношення атомів у яких має не ціле значення.

Більшість інтерметалідів стійкі тільки в твердому стані, у рідкому стані вони дисоціюють. Для інтерметалідів характерна хімічна стійкість, крихкість при звичайних температурах і поява незначної пластичності при температурах, близьких до температури плавлення. Крім цього, інтерметаліди мають менші значення теплопровідності й електропровідності порівняно з вихідними металами. Деякі інтерметаліди виявляють напівпровідникові властивості.

1.10. Загальна інформація про методи одержання металів

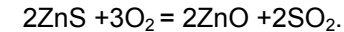
Руди складаються з мінералів, які у своєму складі мають метали та багато інших сполук. Останні називають пустою породою, що складається здебільшого з високотемпературних глин, піску та вапняку. У процесі виплавки металу до руди додають спеціальні речовини – флюси, які утворюють з пустою породою легкоплавкі шлаки, що концентруються на поверхні розплаву. Однак, деякі руди настільки забруднені пустою породою, що прямий процес одержання металів із них стає економічно не вигідним. Таку руду піддають збагаченню, тобто очищенню її від пустої породи для отримання концентрату, який має підвищений вміст основного мінералу. Збагачення руди ведуть за допомогою декількох способів:

1. Флотація, що ґрунтується на процесі різного змочування поверхні мінералів водою. Для цього тонко подрібнену руду обробляють водою з невеликою кількістю флотаційного реагенту, який підвищує різницю в змочуванні рудного мінералу та пустої породи. Потім через одержану суспензію продувають стиснуте

повітря, пухирці якого взаємодіють зі шматочками матеріалів, які набагато гірше змочуються водою і виносять їх на поверхню ванни.

2. Гравітація, яка ґрунтується на різниці густини та швидкості коагуляції (укрупнення та осідання) в рідині часток рудного мінералу та пустої породи.
3. Магнітна сепарація, яку здійснюють шляхом розділення мінералів із різними магнітними властивостями.

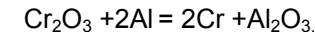
Після збагачення проводять попередню обробку руди, у результаті якої метал переводять із мінералів у сполуки, із яких можна легко його видалити різними способами. Наприклад, сульфідні руди, які дуже важко піддаються відновленню, спочатку випалюють і переводять метал в окисну форму:



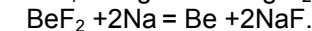
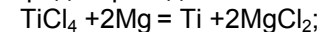
Деякі руди хлорують, оскільки окремі метали утворюють рідкі хлориди, які потім відновлюються з розчинів за допомогою інших більш активних металів. Іноді використовують гідрометалургійну переробку. При цьому руди з незначним вмістом металів обробляють водою з додаванням кислот, лугів або солей, які сприяють переведенню необхідних компонентів у розчини.

Видалення металів з руди. Метал у збагаченому концентраті входить до складу хімічних сполук і перебуває у формі оксидів. Для відновлення металів використовують декілька основних методів.

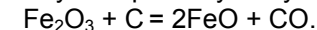
Пірометалургійний спосіб – відновлення металів із безводних сполук за високих температур. При цьому в якості відновників використовують як метали (металотермія), так і неметали. В металотермічних процесах для відновлення елементів використовують більш активні метали, залежно від яких методи мають спеціальну назву. Наприклад, алюмотермію – відновлення металів з оксидів алюмінієм – частіше за все використовують для одержання порівняно коштовних металів (V, Cr, Mo, Mn):



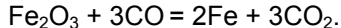
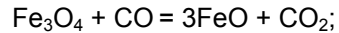
Магнієтермія і натрієтермія – отримання Ti, Zr, Nb, Ta й інших металів із хлоридів або фторидів при відновленні їх відповідно Mg або Na:



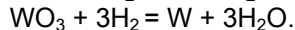
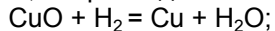
Неметали в якості відновників використовують для одержання порівняно малоактивних металів: Fe, Cu, Zn, Pb. Карботермія (або вуглетермія) – відновлення металів з оксидів при високих температурах вуглем, який в основному використовують у вигляді коксу:



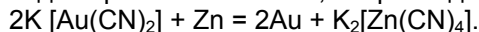
Монооксид вуглецю, який утворюється в результаті такої реакції, також відновлює метали з їх оксидів:



Водень використовують у металургії для відновлення з оксидів деяких кольорових металів, наприклад:



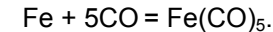
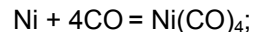
Гідрометалургійні методи застосовують для відновлення малоактивних металів з водних розчинів їх солей, наприклад:



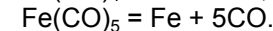
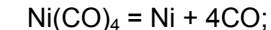
Електрометалургійний спосіб відновлення здійснюють за допомогою електролізу розплавлених металів або розчинів із їх сполук. Електролізом розплавів відновлюють із оксидів активні метали, які в ряду напруг розміщені на початку та мають низькі (від'ємні) стандартні електродні потенціали: Al, Mg, Na, Be, Ca і Li. Для активних металів (K, Ba, Rb і Cs) електроліз розплавів практично не використовують через високу хімічну активність і значну розчинність їх в розплавлених солях. Останнім часом розроблено технології одержання електролізом і деяких тугоплавких металів (W, Mo, Ti, Zr, V, Ta, Nb). Електролітичне виділення елементів із розчинів, яке називається електроекстракцією, використовують для одержання таких металів, як Zn, Cu і Cd.

Для успішного розвитку багатьох галузей промисловості необхідні метали високої чистоти. За ступенем очищення розрізняють 10 класів металів. Для кожного класу металу затверджена гранично допустима кількість інших домішок, яка виражена у відсотках атомної долі. Наприклад, цирконій, який використовується в атомних реакторах, може вмішувати В, Нf і Cd не більше 10^{-5} – 10^{-6} ат.%. У германія, який використовується для виготовлення напівпровідників, також допускається не більше 10^{-6} % Р, As і Sb. Деякі жароміцні сплави для ракетобудування зовсім не містять домішок Pb і S. Нині розроблено багато способів одержання чистих металів, що базуються на хімічних реакціях, у результаті яких утворюються необхідні елементи.

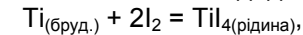
Карбонільні процеси використовують для одержання високочистих заліза, нікелю, марганцю та деяких інших металів. Суть цих способів полягає в розкладанні летючих карбонільних сполук, які попередньо одержують шляхом нагрівання металу в атмосфері оксиду двоховалентного вуглецю під тиском 20 МПа. Присутні в металі домішки не взаємодіють з оксидом такого вуглецю. Наприклад, Fe і Ni в таких умовах реагують так:



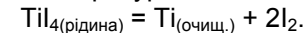
Тетракарбоніл нікелю ($t_{\text{кип}} = 42^\circ\text{C}$) і пентакарбоніл заліза ($t_{\text{кип}} = 105^\circ\text{C}$), що утворилися за цими реакціями, нагрівають до більш високих температур. У результаті такого нагрівання вони розкладаються з виділенням металів високої чистоти:



Йодидний спосіб базується на термічному розкладанні летючих сполук, які легко очищаються від домішок. Він використовується для отримання Zr, Ti і Hf високого ступеню очищення. Для цього грубо очищений метал розмелюють до порошкоподібного стану та нагрівають з йодом до температури 100–200°C в герметичній камері. Наприклад, у випадку титану утворюється летючий йодид титану (IV):



який розкладається при температурі 1200–1300 °C:



Фізико-хімічні методи, які включають електролітичне рафінування, використовуються для очищення Cu, Ag, Au, Ni, Pb і Sn. Пластини (анооди), що відліто з нерафінованих металів, розміщують в електролізері. При пропусканні струму метал анодів розчинюється і переходить в розчин у вигляді катіонів. Катіони рухаються до катоду, яким слугує тонка пластина або дріт з чистого металу, і відновлюються на ньому. Домішки більш активних елементів, які мають менші значення стандартного електродного потенціалу, розчиняються в електроліті разом з металом, який очищають. На катоді домішки не відновлюються, а концентруються в електроліті, який періодично обновлюють. Домішки менш активних металів не піддаються анодному розчиненню в електроліті. Тому вони осідають на дно і утворюють шлам, який періодично видаляють з електролізера.

Очищення у вакуумі (дистиляційний метод) базується на різниці температур кипіння металу, який рафінують, і домішок від присутніх в ньому. Метал розплавляють у спеціальній камері, у якій підтримують необхідні температуру та вакуум, щоб метал не окислювався. У процесі нагрівання на холодних вузлах камери конденсуються пари летючих компонентів (домішок або металу).

Кристалізаційний метод або зонна плавка базується на різній розчинності домішок у твердому та рідкому металі. Реалізують такий спосіб шляхом повільного переміщення зони високотемпературного нагріву (звичайно індукційного) вздовж стрижня або бруска, який відліто з металу, що підлягає очищенню. По мірі переміщення нагрівача або стрижня в останньому утворюється вузька зона розплавленого металу. Частина

домішок концентрується в розплавленій зоні й переміщується разом з нею до кінця стрижня, а інші залишаються в металі, який кристалізується. При багаторазовому повторенні процесу всі домішки збираються на кінцях стрижня, а середня його частина стає найбільш чистою.

Очищені від домішок метали характеризуються кращою пластичністю, більш високими електропровідністю, теплопровідністю та іншими властивостями. При твердненні металів (у різних умовах охолодження) в них утворюється велика кількість дрібних кристаликів, які заважають один одному рости у визначеному напрямку. Через це для будь-якого литого виробу характерна полікристалічна структура, що складається з кристалітів або зерен. Вони, на відміну від правильно сформованих монокристалів, мають неправильну форму і різняться просторовою орієнтацією. З цієї причини в кристалічній структурі металу з'являються дефекти, які суттєво впливають на його властивості.

РОЗДІЛ 2

ОСНОВИ ВИРОБНИЦТВА ЗАЛІЗА, ЧАВУНУ ТА СТАЛІ

Залізо є найбільш розповсюдженим металом завдяки своїм фізичним, механічним та іншим властивостям і тому, що разом з вуглем воно утворює такі сплави, як сталі та чавуни. В періодичній таблиці елементів Д.І.Менделєєва важко знайти іншу речовину, із якою так тісно пов'язане життя людини. Відомо, що першими шматками заліза, із яких були виготовлені знаряддя праці нашими предками, було метеоритне залізо. Пройшло багато тисяч років, поки люди навчилися одержувати залізо з руди. Зараз не можна точно встановити, коли й ким вперше було одержано перший зливочок з руди, але термін збереження знайдених уламків залізного серпа складає близько 3000 років.

Якщо залізо було головним металом практичної діяльності людини, то залізні руди були найбільш цінним багатством країни, за яке нерідко виникали кровопролитні війни. Недарма спис та щит – характерні атрибути бога війни Марса.

Ураховуючи технічні якості заліза, людина зробила його важливим матеріалом своєї діяльності, основою машинобудування, промисловості, економічного та технічного прогресу. Майже все, починаючи від швейної голки, цвяха, ножа і закінчуючи крокуючими екскаваторами, залізничними дорогами, трансатлантичними лайнерами, гігантськими домнами, у яких одержують чавун – не може існувати без заліза.

Самородне залізо, яке утворилося в Землі – це дуже велика рідкість. У вигляді маленьких краплень його знайдено в базальтах і в лавах вулканів. Метеоритне залізо складається приблизно з 90% Fe, 8,5% Ni, 0,5% Co, 1% (P, S, C, Cr, Cu). Від земного воно відрізняється тим, що кується тільки в холодному стані. Уперше це стало відомо в 1009 р. майстрам Хоросанського султана, які не змогли викувати з метеоритного заліза шаблю. У нагрітому стані воно не кувалось, а розпадалось на маленькі шматочки.

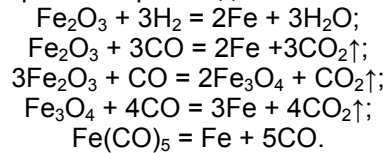
На поверхневих шарах Землі залізо знаходиться всюди. Воно є в усіх гірських породах, пісках, глинах здебільшого у вигляді оксидних сполук: Fe_3O_4 – магнітний залізняк (магнетит); $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – бурий залізняк (пимоніт); FeCO_3 – залізний шпат (сидерит); FeS_2 – залізний колчедан (пірит); FeS – магнітний колчедан (піротин); Fe (SAs) – миш'яковий колчедан (арсенопірит); FeTiO_3 – титанат заліза (ільменіт).

У хімічно чистому вигляді залізо – це сріблясто-сірий блискучий і пластичний метал, зовнішні схожий на платину. Чисте залізо стійке до корозії. Присутність у його складі мізерної кількості домішок лишає залізо цих цінних властивостей. У світі щорічно втрачається від корозії майже четверта частина всього виробленого заліза.

Назва заліза пішла від санскритського слова ghalgha, що означало “метал, руда”. Наукова назва - від латинського слова “ферум” – залізо. Густина заліза при 20°C $\rho = 7870 \text{ кг/м}^3$; $T_{\text{пл.}} = 1539^\circ\text{C}$ ($\rho = 6900 \text{ кг/м}^3$); $T_{\text{кип.}} = 3000^\circ\text{C}$.

Спочатку залізо одержували у горнах. У XIV столітті ливарне залізо почали одержувати з використанням продувки розплаву повітрям і переведенням його в ковкий стан за допомогою очищення. У другій половині XIX століття “фрішевання” (продування) та регенеративне спалювання суттєво покращилися і було розроблено процеси Бесемера (1855 р.) та Сіменса-Мартена (1865 р.).

Процес одержання чистого заліза відбувається за рахунок відновлення оксидів або термічного розкладання пентакарбонілу заліза:



2.1. Виробництво губчастого заліза

Прямим способом залізо одержують у вигляді губки, криці та рідкого чавуну. Плавлення чавуну здійснюють у шахтних печах без використання коксу. Відновником оксидів у такому процесі є газоподібне паливо.

Металізація – це процес часткового переведення залізорудного матеріалу в метал. Такий процес характеризується ступенями відновлення оксидів та їх металізації. Ступінь відновлення – це відношення кількості кисню, вилученого з рудного матеріалу, до його вмісту в оксидах заліза у вихідній сировині:

$$\eta_K = \frac{O_{\text{вил.}}}{O_{\text{Fe(вих.)}}} \cdot 100\% = \frac{O_{\text{Fe(вих.)}} - O_{\text{Fe(кінц.)}}}{O_{\text{Fe(вих.)}}} \cdot 100\%,$$

де η_K – ступінь відновлення заліза;

$O_{\text{вил.}}$ – маса кисню, вилученого під час відновлення;

$O_{\text{Fe(вих.)}}$ і $O_{\text{Fe(кінц.)}}$ – відповідно маса кисню у вихідній руді і кінцевого продукті.

Ступінь металізації – це відношення вмісту металічного до концентрації загального заліза в продукті:

$$\eta_M = \frac{Fe_M}{Fe_3} \cdot 100\%,$$

де η_M – ступінь металізації;

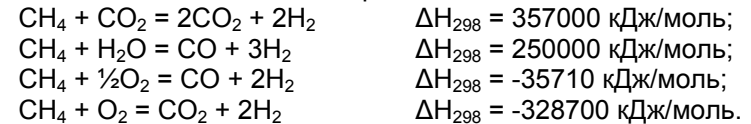
Fe_M і Fe_3 – вміст металічного та загального заліза у відсотках.

Металізований матеріал використовують для одержання чавуну в доменній печі зі зменшеною витратою коксу. Губчасте залізо зі ступенем металізації 85-95% використовують як основний компонент при виплавці сталі в електричних печах. Губчасте залізо зі ступенем металізації 98-99% застосовують для виробництва залізного порошку.

Вибір вихідних матеріалів для одержання заліза залежить від: особливостей технологічного процесу, типу плавильного агрегату, продукту та його призначення. Для одержання губчастого заліза в шахтних печах необхідні шматочки руди розміром від 5 до 25 мм, а для виробництва губки в киплячому шарі – 6-10 мм.

Високоякісне губчасте залізо виробляють із багатих концентратів із вмістом заліза 68-72%. Зазвичай проводять огрудковування таких концентратів брикетуванням або агломерацією, але в деяких процесах використовують безпосередньо. Біля 84% губчастого заліза одержують із використанням продуктів конверсії природного та супутніх газів (газоподібних відновників), а решту – із використанням твердих відновників. При підготовці твердих відновників антрацит, коксовий дрібняк, газове вугілля марки “Г” підлягають сушінню та подрібненню до фракції 3-10 мм.

Підготовка газоподібного палива (природного і супутнього газів) полягає у їх десульфурзації та конверсії. Конверсія – це процес окислення вуглеводнів палива (переважно метану) під час взаємодії їх із вуглекислим газом, водяною парою або киснем:



Конверсія за першими двома реакціями відбувається з витратою теплоти, оскільки вони ендотермічні. Для запобігання виділенню сажі процес ведуть в окислювальній атмосфері (із надлишком окисника) при наявності каталізатора. Із підвищенням температури рівновага зміщується в бік прямих реакцій, що супроводжується збільшенням кількості CO і H_2 та зменшенням вмісту окисників і метану в конверсійному газі.

Можлива також і термічна дисоціація метану за реакцією:



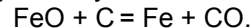
Теоретична температура дисоціації метану складає близько 1000°C. У реальних умовах для розкладання метану температуру в агрегаті підтримують на рівні 1300°C.

Металізувати можна руду, агломерат або окатки у відповідному агрегаті з оптимальною кількістю відновника. У процесі металізації може відбуватися випалювання сирих окатків або їх спікання. Використання металізованих залізорудних матеріалів для виробництва губчастого заліза обмежується рядом факторів:

- зменшенням запасів коксівного вугілля;
- підвищенням вимог до якості сталі (відсутність у сталі фосфору та сірки, розчинних газів, неметалевих включень та небажаних кольорових металів, які сприяють червоній та холодній ламкості металу, задовільна зварюваність, високі пластичність і здатність сталі до штампування);
- вилученням зі структури металургійного підприємства коксової батареї та частин агломераційної фабрики.

Використання металізованих залізорудних матеріалів дає можливості для створення міні-заводів.

Основна частина губчастого заліза для виплавляння сталі виробляється у шахтних печах із використанням газоподібних відновників. Фізико-хімічні процеси при цьому подібні тим, що багато в чому відбуваються в доменній печі при температурах близько 1000°C без утворення рідких фаз – чавуну і шлаку:



У шахтних печах відновлення оксидів заліза воднем і вуглецем відбувається при температурі нижчій, ніж 800°C без утворення розплаву. Тому відокремлення пустої породи від металічного заліза на цьому етапі не відбувається (рис. 2.1). Для зменшення кількості включень пустої породи використовують окатки з високим вмістом заліза (до 70%) і мінімальною забрудненістю їх шкідливими домішками.

Прикладом технологічного процесу металізації окатків конвертованим оксидом вуглецю є Мідрекс-процес (процес фірми “Мідленд Росс”, США). Металізацією окатків здійснюють в шахтній печі, яка має дві зони. Верхня зона призначена для нагрівання і відновлення випалених окатків, а нижня – для охолодження металізованих окатків (рис. 2.2).

Фірмою “Охалата і Ламіна” (Мексика) розроблено процес виробництва губчастого заліза в періодично діючих реакторах. При цьому залізна руда та окатки розміром 12-50 мм відновлюються в нерухомому тонкому шарі продуктами конверсії десульфурованого природного газу.

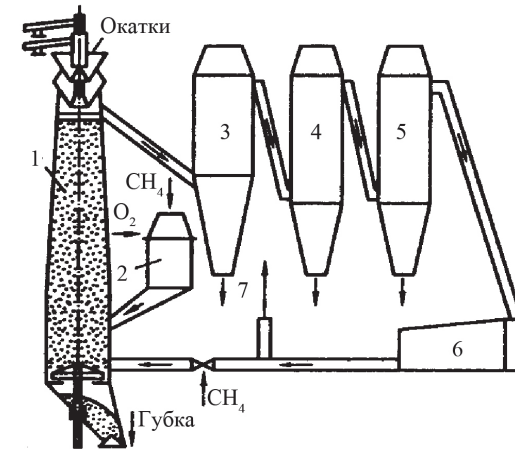


Рис. 2.1. Схема виробництва губчастого заліза у шахтній печі з використанням конвертованого природного газу: 1 – шахтна піч; 2 – реактор для кисневої конверсії природного газу; 3 – уловлювач пилу; 4 – скруббер; 5 – зневоднювач колошникового газу; 6 – компресор; 7 – вихідний газ до споживача.

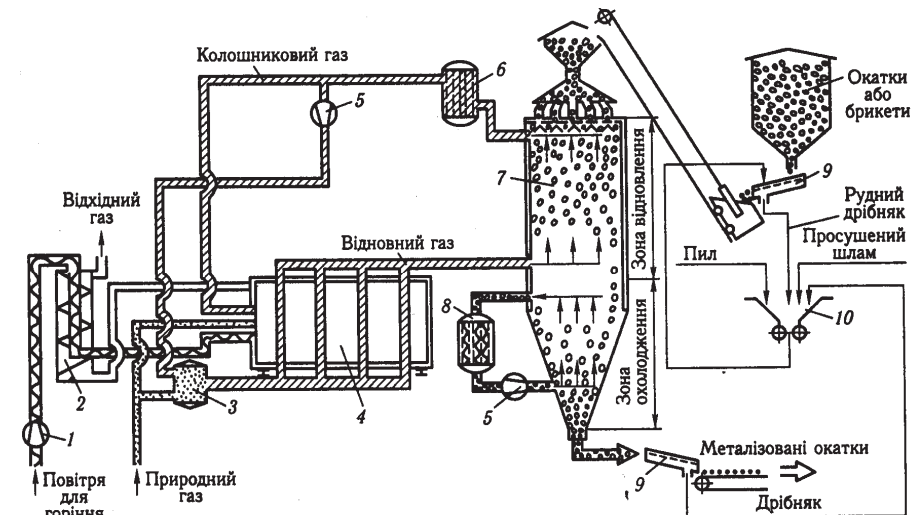
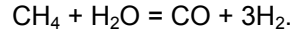


Рис. 2.2. Схема установки Мідрекс-процесу: 1 – повітродувка; 2 – теплообмінник; 3 – змішувач газів; 4 – установка для конверсії газу; 5 – компресор; 6 – скруббер для колошникового газу; 7 – шахтна піч; 8 – скруббер; 9 – вібраційне решето; 10 – прес для брикетування.

Пароводяну конверсію газу здійснюють при температурі 830-1030°C та тиску 340-390 кПа за реакцією:



Після пароводяної конверсії газ сушать і охолоджують до 30-35°C. Осушений газ, що містить близько 73% H_2 , (13-16)% CO , (7 – 8)% CO_2 та незначну кількість метану, подають у нагрівачі, які встановлені в кожній реторті, де він нагрівається до 980-1230°C.

До складу установки входять чотири реторти, десульфуратор, пристрої для вироблення пари та конверсії природного газу (рис. 2.3).

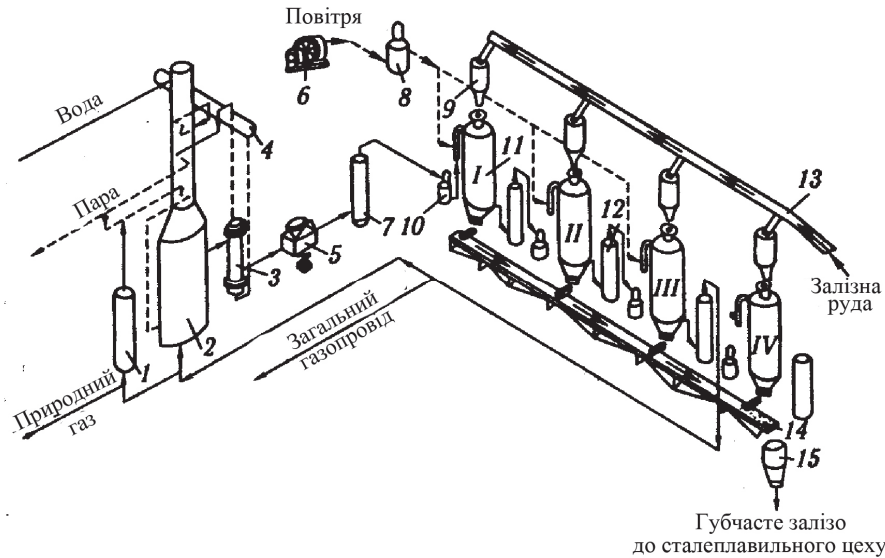


Рис. 2.3. Схема установки з ретортами:

- 1 – десульфуратор; 2 – установка для конверсії газу; 3 – котел-утилізатор;
4 – барабан для виробництва пари; 5 – охолоджувач повітря;
6 – вентилятор нагнітальний; 7 – скрубери; 8 – нагрівач повітря;
9 – завантажувальний бункер; 10 – нагрівач газу; 11 – реторти; 12 – скрубери;
13 – конвеєр для подавання руди; 14 – конвеєр для транспортування губчастого заліза; 15 – бункер для губчастого заліза.

Реторта є циліндром зі сферичним куполом, у якому є горловина для завантаження залізорудного матеріалу та патрубків для відведення газів. Нижня частина реторти виконана у вигляді зрізаного конуса (рис 2.4).

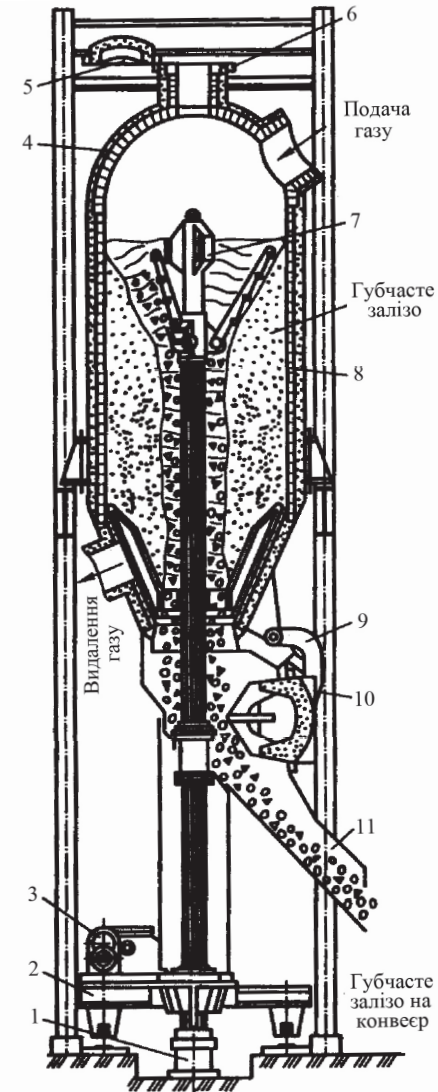


Рис. 2.4. Схема реторти:

- 1 – гідролічний циліндр; 2 – візок; 3 – привід; 4 – купол; 5 – кришка;
6 – горловина; 7 – різець із важелями; 8 – футерівка;
9 – механізм для відкриття днища; 10 – відкидне днище;
11 – жолоб для подачі губчастого заліза на конвеєр.

Обмеження висоти шару матеріалу зумовлює невисокий ступінь використання відновлювального потенціалу газу, тому процес проводять послідовно в двох ретортах. У третій реторті губчасте залізо охолоджують і навуглицьовують. Четверту реторту періодично розвантажують від готового продукту.

Найбільш розповсюджений процес одержання губчастого заліза з використанням у якості відновника твердого вуглецю відбувається в обортових трубчастих печах (рис. 2.5).

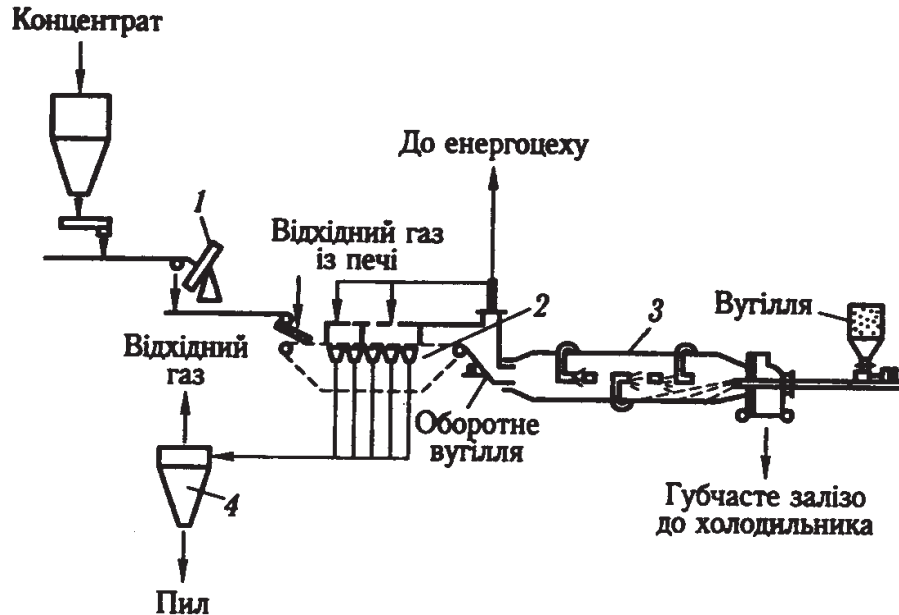


Рис. 2.5. Схема процесу одержання губчастого заліза з використанням твердого вуглецю як відновника:

1 – тарілчастий гранулятор; 2 – конвеєр; 3 – трубчаста піч; 4 – очищувач вихідного газу від пилу.

При відновленні залізорудних матеріалів використовують коксовий дрібняк, антрацитовий штаб, бітумінозне і буре вугілля. Для запобігання утворення наростів на футерівці печей відновлення руди проводять при температурі 1100°C. Ця температура нижча, ніж температура плавлення рудного матеріалу. В основному такий спосіб застосовують для переробки комплексних і бідних руд, які перед відновленням збагачують. Руду розміром 12-25 мм, шматочки флюсу розміром менше

3 мм і твердий відновник у співвідношенні 100:50:6 завантажують у трубчасту піч, яку обігрівають газом або мазутом. Відновлене губчасте залізо разом із залишками палива й флюсу завантажують в обортовий барабан для охолодження інертним або слабковідновним газом. Після охолодження губку очищають від залишків палива та флюсу шляхом магнітної сепарації.

Процес Хагенса використовують для одержання губчастого заліза, із якого виробляють залізні порошки. Суть процесу полягає у відновленні заліза із концентрату (71,5% Fe, 0,3% SiO₂, 0,015% P, 0,015% S) або окалини в суміші з твердим вугіллем та вапняком. Концентрат і суміш вугілля та вапняку вертикальними концентричними шарами завантажують у керамічні капсули, які безупинно подають у тунельну піч, де їх нагрівають і витримують при температурі 1150-1200°C. Після охолодження губчасте залізо виймають із капсулів, очищають і використовують для виробництва порошку.

2.2. Одержання чавуну

2.2.1. Доменний процес

Основними сплавами заліза з вуглецем є сталь та чавун. Сталь – це залізний сплав зі вмістом вуглецю до 2%, а чавун – більше 2%. Чавуни, які виплавляють у доменних печах, є багатокомпонентними сплавами на основі заліза, які вміщують, крім вуглецю, різну кількість кремнію, марганцю, сірки, фосфору та інших елементів. Наприклад, хімічний склад ливарного чавуну, який виробляють на комбінаті “Азовсталь”, має такий склад: (3,86-4,06)% C, (2,73-2,91)% Si, (0,38-0,67)% Mn, (0,21-0,43)% P, (0,020-0,023)% S, (0,021-0,031)% Ti, (0,019-0,024)% Ni, (0,017-0,025)% V, (0,021-0,022)% Cu, (0,003-0,010)% As, (0,096-0,142)% домішки.

Утворення чавуну в доменній печі починається при порівняно низьких температурах у результаті розчинення вуглецю у відновленому залізі. При низьких температурах залізо знаходиться в твердому стані, і взаємодія його з активним вуглецем, який утворюється з газової фази, та коксом відбувається дуже повільно через малий контакт між реагентами.

Виробництво чавуну потребує знання властивостей сировини, підготовки її до плавки, закономірностей процесу, технології та організації доменного виробництва. У зв'язку з цим металургію чавуну поділяють на

чотири розділи: 1 – теорія і технологія підготовки сировини для доменної плавки; 2 – теорія доменного процесу; 3 – конструкції доменних печей і цехів; 4 – технологія доменної плавки.

Доменна піч відома з XV ст., а перше наукове пояснення процесу було зроблено тільки біля 100 років тому. Загальний вигляд доменної печі та зон, у яких відбуваються фізико-хімічні процеси відновлення та одержання чавуну, наведено на рис. 2.6-2.8.

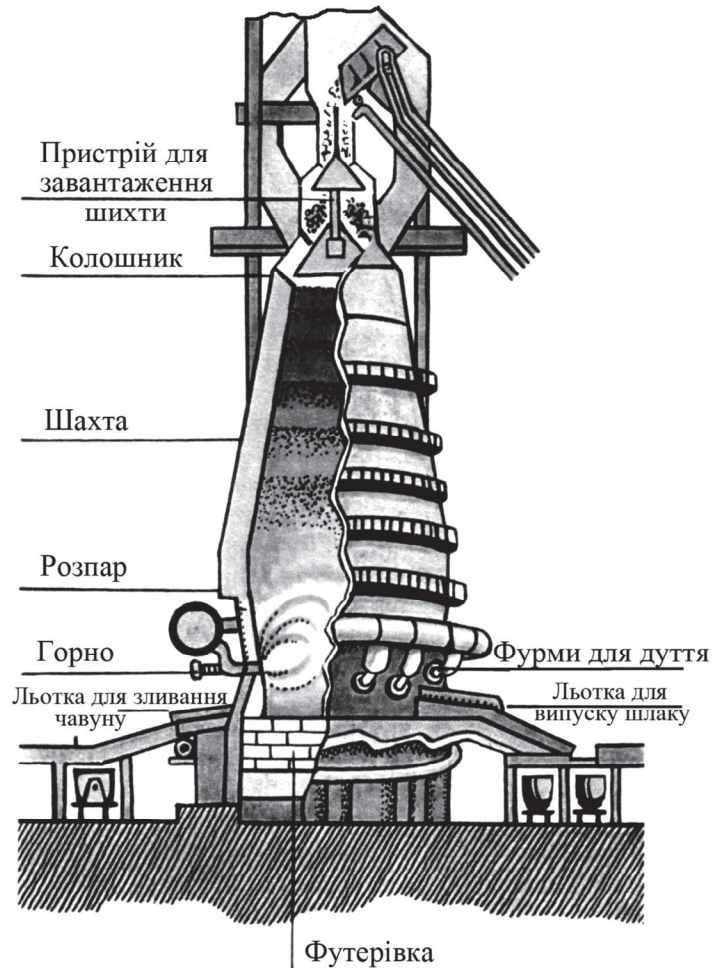


Рис. 2.6. Загальний вигляд доменної печі.

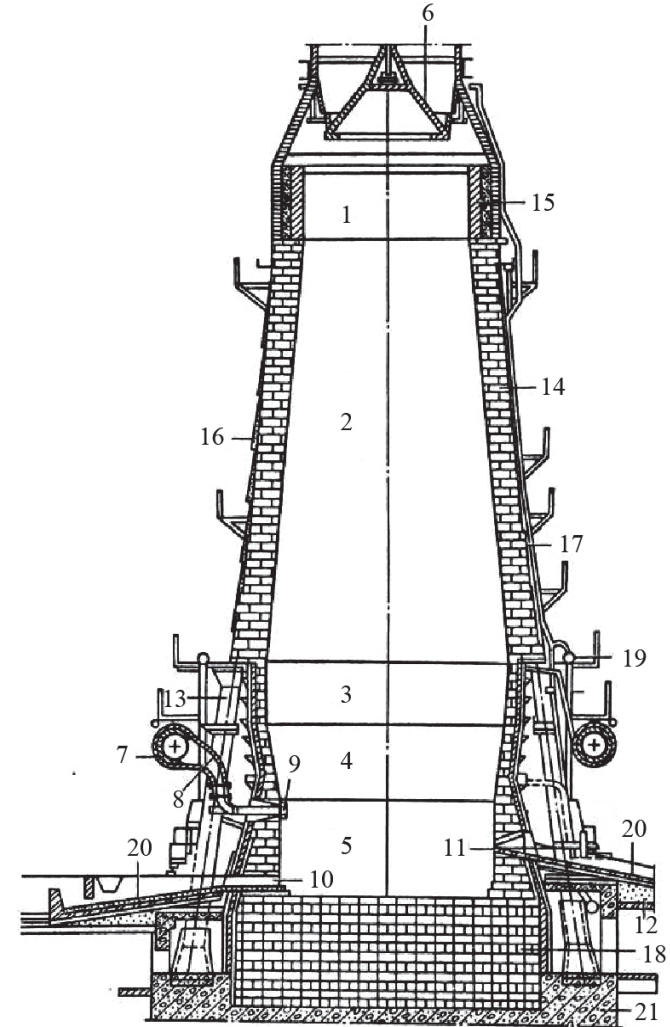


Рис. 2.7. Переріз доменної печі:

- 1 – колошник; 2 – шахта; 3 – розпар; 4 – запечики; 5 – горно;
 6 – пристрій для завантаження шихти; 7 – кільцева труба для дуття;
 8 – фурменний рукав; 9 – фурма; 10 – чавунна льотка; 11 – шлакова льотка;
 12 – шлаковий жолоб; 13 – колона шахти; 14 – вознетрівка футерівки;
 15 – металева обійма; 16 – кожух печі; 17 – горизонтальні холодильники;
 18 – футерівка горна; 19 – кільцева водорозподільна труба;
 20 – жолоб для чавуну; 21 – фундамент.

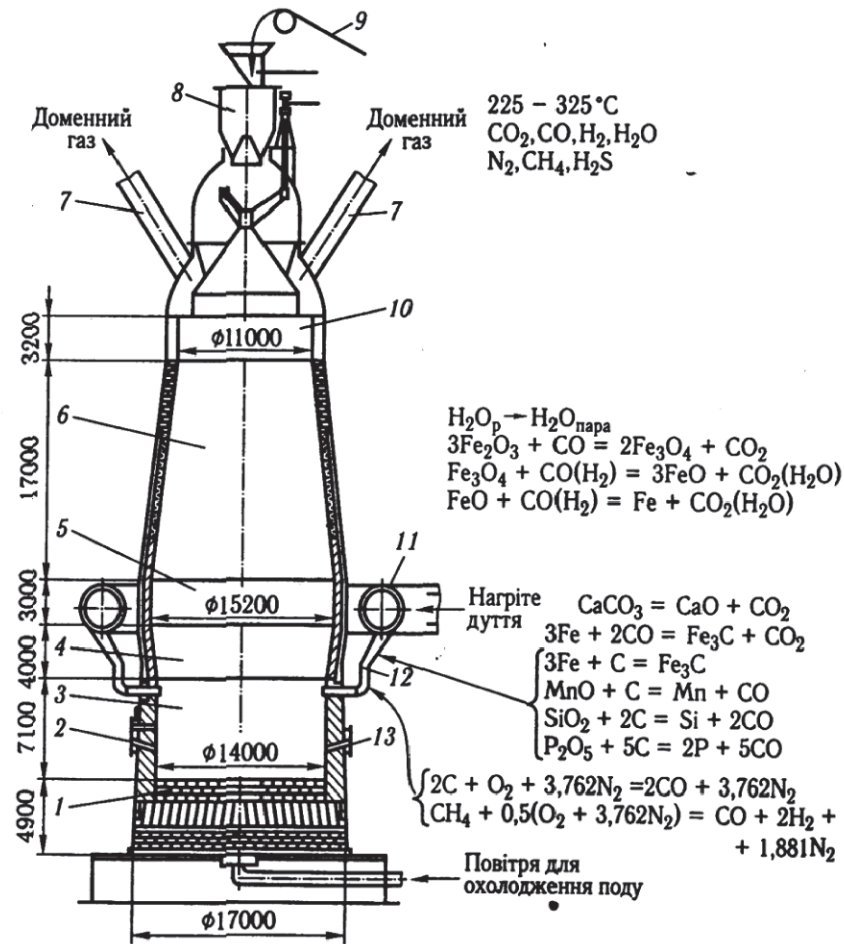


Рис. 2.8. Переріз доменної печі об'ємом 3000 м³ та процеси, що відбуваються в ній:

1 – под печі; 2 – лійка для чавуну; 3 – горно; 4 – заплечики; 5 – розпар; 6 – шахта; 7 – газоходи; 8 – пристрій для завантаження шихти у піч; 9 – конвеєр; 10 – колошник; 11 – повітропровід; 12 – фурмовий пристрій; 13 – лійка для зливання шлаку.

Доменний процес одержання чавуну відбувається так. Руду, концентрат (продукт збагаченої руди) та флюс направляють на фабрику окусковування, де з них виготовляють агломерат або окатки.

Відсіяний агломерат направляють в доменний цех. Одночасно туди подають кокс та допоміжний флюс. Агломерат, флюс і відсіяний від пилу кокс завантажують в домену піч. Повітря для продувки підігрівають до температури 1100-1350°C і подають у піч. Одночасно з продувкою можна також подавати технологічний кисень, який одержують із повітря на спеціальних установках. Із метою зниження витрат коксу в піч можуть вводитися інше паливо та відновники: природний газ, мазут та інші паливо і відновники.

Основним флюсом для доменної плавки є вапняк (CaCO_3), який після розкладання в печі переходить в оксид кальцію. Необхідність застосування флюсу пов'язана з тим, що після відновлення оксидів заліза в печі залишається тугоплавка пуста порода. Додавання флюсу значно знижує температуру плавлення породи й інтенсифікує процес шлакоутворення.

У процесі доменної плавки одержують рідкий чавун, шлак та колошниковий газ. У доменних печах виплавляють три типи чавунів: переробний чавун, із якого виготовляють сталь; ливарний чавун, що використовують для виробництва литих виробів; феросплави, які використовують у сталеплавильних цехах.

Колошниковий газ, який виходить із домни, містить близько 20% оксиду вуглецю (CO), 5-6% водню, близько 0,5% метану і має теплотворну здатність біля 900 ккал/м³. Його використовують здебільшого для підігрівання повітря, що подається через фурми в піч. Перед продувкою газ очищають від пилу.

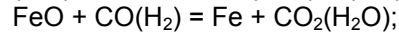
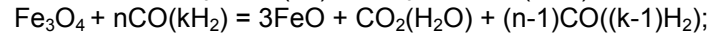
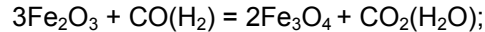
До складу доменних шлаків входять головним чином CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO . Ці шлаки часто використовують для виробництва цементу (шлакового цементу), бетону та штучного каміння. Іноді шлаки містять цінні домішки, які надходять в них з руди. Наприклад, шлаки від переробки керченських руд є хорошою сировиною для одержання ванадію.

Повітря, що містить підвищену концентрацію кисню, перед продуванням домни можна не підігрівати. У зв'язку з цим рекуператори (пристрої для підігрівання повітря) можна не використовувати. Поряд з цим кисневе продування значно підвищує продуктивність домни та покращує якість побічних продуктів виробництва – газів та шлаку. Зокрема, доменний газ, окрім значного збільшення його калорійності (за рахунок газифікації коксу), стає придатним для різних каталітичних синтезів. Таким чином, сама домна перетворюється в комплексний агрегат, який одночасно виробляє напівпродукти для металургійної (чавун), хімічної (газ) і будівельної промисловості (шлак).

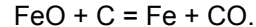
Для виплавки чистого заліза використовують іноді електричні доменні печі. У таких печах шихту нагрівають до заданих температур за

допомогою електричного струму, що подається до електродів. Повітря в ці печі зовсім не вводять, а вугілля завантажують лише в кількості, яка необхідна для відновлення руди. При цьому частину газів, які утворюються в процесі відновлення, повертають назад у домну, щоб зберегти її тепло.

В умовах доменної плавки при 570°C і надлишку CO та H₂ відбувається відновлення оксидів заліза:



при цьому частина FeO відновлюється твердим вуглецем:

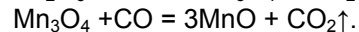
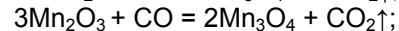
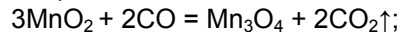


Разом із залізом відновлюються оксиди марганцю, кремнію, фосфору та інших елементів.

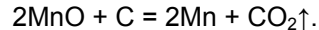
За термодинамічною стійкістю до відновлення монооксидом вуглецю та воднем оксиди поділяють на чотири групи:

- 1) легковідновлювальні CO та H₂: MnO₂, Mn₂O₃, Fe₂O₃, Cu₂O, NiO, CoO;
- 2) оксиди, термодинамічна стійкість яких наближається до Fe₃O₄ та FeO: V₂O₃, Mn₃O₄, P₂O₅, SnO;
- 3) оксиди, стійкість яких більша, ніж FeO: Cr₂O₃, SiO₂, TiO₂, MnO;
- 4) оксиди, спорідненість металів яких до кисню більша, ніж вуглецю при температурі доменного процесу: Al₂O₃, MgO, CaO, і вони майже повністю переходять в шлак.

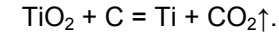
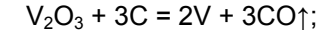
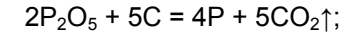
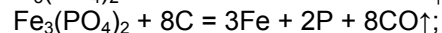
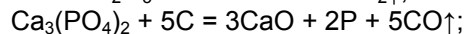
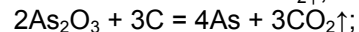
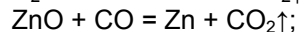
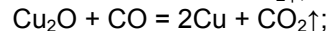
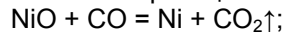
Реакції відновлення протікають у доменній печі за різних температур. Так, за температур, що менші, ніж 1100 °C, відновлюються вищі оксиди мангану за реакціями:



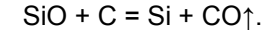
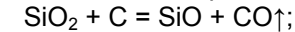
Надалі відновлення оксидів відбувається лише вуглецем при температурах понад 1100°C:



Значна кількість відновленого марганцю переходить у шлак. Інші елементи відновлюються за такими реакціями:



Зі шлакової фази відновлюється кремній:



2.2.2. Вихідні матеріали для виготовлення чавунів у ливарному цеху

Як вихідні матеріали використовується металічна шихта, феросплави, присадочні матеріали, паливо та флюси.

Шихтою називається визначена розрахунком сукупність матеріалів, які використовують для плавки в плавильних печах. Розрахунок шихти проводять для одержання необхідного хімічного складу сплаву з урахуванням особливостей плавильних агрегатів. При розрахунку шихти для виплавки чавуну та сталі використовують опосереднені дані хімічного складу сплавів.

Металічна шихта складається з первинних і вторинних матеріалів. Первинні – чушкові доменні чавуни. Вторинні – чавунний та сталевий брухт, брикетована стружка, відходи власного виробництва. Застосовують також різні феросплави та присадочні матеріали (Ni, Cu, Sn, Sb, Ti, Mg, Y, PЗМ суміші й лігатури) для доведення чавуну за хімічним складом та легування й модифікування металу шляхом введення їх у шихту або розплав.

Ливарні чушкові чавуни. Залежно від типу палива, яке використовується в доменній печі, розрізняють чавун коксовий та дерев'яновугільний (його кількість близько 1%). Ливарні чушкові чавуни залежно від вмісту кремнію поділяються на марки. При цьому кожна марка коксового чавуну в свою чергу поділяється залежно від концентрації марганцю на групи, залежно від вмісту в чавуні фосфору – на класи, а залежно від вмісту сірки – на категорії. Кількість вуглецю в чушкових коксових ливарних чавунах регламентується вмістом у них кремнію.

Випуск ливарних чушкових чавунів суттєво зменшується і в даний час їх випуск складає 7%. У зв'язку з цим в ливарному виробництві широко використовують переробні чавуни, які, залежно від призначення, виготовляють:

- для сталеливарного виробництва – марок П1 і П2;
- для ливарного виробництва – переробний чавун марок ПЛ1 і ПЛ2 та фосфористий чавун марок ПВК1, ПВК2 і ПВК3.

Переробні чавуни марок ПЛ1 та ПЛ2 повинні виготовлятися зі вказуванням масової частки С, Si та Cr.

Чавунний і стальний брухт та різні відходи чорних металів, залежно від хімічного складу, поділяють:

- за вмістом вуглецю – на два класи: стальний брухт і відходи та чавунний брухт і відходи;
- за наявністю в складі елементів для легування сплавів – на дві категорії: А – вуглецеві, Б – леговані;
- за показниками якості – на 28 видів;
- за вмістом елементів для легування – на 67 груп.

Як паливо для печей при плавці чавуну використовують кокс ливарний, кам'яновугільний, деревне вугілля, дрова, мазут, природний газ та карбід кальцію. Ливарний кокс відрізняється від доменного більшою густиною та значно меншою реакційною здатністю. У доменній печі кокс є джерелом теплоти й утворення CO (для створення відновлювальної атмосфери) й повинен мати велику реакційну здатність. У вагранці кокс є тільки джерелом теплоти, тому має малу реакційну здатність.

Синтетичний або пековий кокс (коксіві брикети) одержують шляхом спікання (79-88)% бідного вугілля (марки Т) або антрациту з (5-12)% жирного вугілля (марки Ж) із додаванням (7-9)% кам'яновугільного пеку, бітумів (нафтові відходи) або смоли.

Антрацит має малу зольність, високу питому теплоту згоряння та велику густину. Однак суттєвим його недоліком є низька термостійкість, тобто здатність розсипатися на маленькі шматочки, що порушує хід плавки. Висока масова доля сірки в антрациті (до 2,5%) не так небезпечна, як у коксі. Це обумовлено тим, що в антрациті вона знаходиться у вигляді піритної сірки, яка легко видаляється разом із газами.

Термоантрацит залежно від вмісту сірки поставляється двох сортів: I-го сорту зі вмістом сірки до 1,0% та II-го – не більше 1,75%. Термоантрацит є добрим паливом для вагранок, і він забезпечує більш високий перегрів чавуну порівняно з коксом.

Ливарний карбід кальцію призначається як добавка до основного палива в кількості (2-4)% від маси металічної калюші (маси завантаженої шихти). При витраті 2% цього карбіду кальцію температура чавуну у вагранці збільшується на 30-50°C. Для вагранок з діаметром шахти 500-700 мм використовують карбід кальцію з розміром шматків 8-15 мм, а для вагранок великого діаметру – 15-20 мм.

Мазут розрізняють за вмістом сірки на малосірчистий (до 0,5% S), сірчистий (до 2% S) і високосірчистий (до 3,5% S). Перед розпиленням форсунками мазут нагрівають паром до 70°C і вводять у вагранку через фурми (1-2%) для покращення її роботи. Природний газ

використовують в коксогазових та газових вагранках, у сушилах та інших печах.

Карбюризатори. При виплавці чавуну в індукційних і дугових електродних печах використовуються різні добавки, що містять вуглець – карбюризатори. До таких добавок належать: електродний бій, графітизований коксик, графітова стружка, відсів пекового коксу, графіт гранульований та подрібнений карбюризатор кам'яновугільний.

Флюси призначені для зниження температури плавлення шлаку, збільшення його рухомості, рідкоплинності, а також очищення металів від неметалевих включень та шкідливих домішок. Як флюси використовують вапняк металургійний, кускове вапно, що випалено, доломіт, доломітизоване вапно, плавиковий шпат, соду кальциновану, кріоліт, карбід кальцію.

Вапняк CaCO_3 з домішками SiO_2 до 0,8%, Al_2O_3 до 0,5% є основою шлаку. Вапно вміщує 88-93% CaO , 2% MgO , не більше 2% SiO_2 , не більше 3% ($\text{FeO} + \text{Al}_2\text{O}_3$) та не менше 0,2% S.

Доломіт підвищує рухливі властивості ваграночного шлаку при вмісті в ньому 6-8% Mg . Масова доля $\text{CaO} + \text{MgO}$ в доломіті складає 52%. Доломіт поставляють двох класів: I клас – $\text{MgO} < 19\%$, $\text{SiO}_2 \leq 3\%$, $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4) \leq 3\%$; II клас – $\text{MgO} \leq 17\%$, $\text{SiO}_2 \leq 5\%$, $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4) \leq 4\%$.

Плавиковий шпат (флюорит), який використовують в чавунно-ливарному виробництві, буває таким: ФК – флюорит кусковий сортований; ФР – флюорит рядовий (руда); ФГ – флюорит концентрат гравітаційний; ФФ – флюорит концентрат флотаційний; ФО – флюорит окатки відпалені. Флюорит марок ФК85, ФГ85, ФО85 вміщує $\text{CaF}_2 \leq 85\%$, $\text{SiO}_2 \leq 10\%$; марок ФГ75, ФГМ75 складається з $\text{CaF}_2 \leq 75\%$, $\text{SiO}_2 \leq 20\%$ і марок ФК65 – $\text{CaF}_2 \leq 65\%$, $\text{SiO}_2 \leq 30\%$. Іншими домішками у флюоритах є CaCO_3 та FeO .

Мартенівський шлак (основний) складається з $(\text{CaO} + \text{MgO}) \leq 40\%$, $(\text{FeO} + \text{MnO}) \leq 20\%$, $\text{SiO}_2 \leq 25\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 6-8\%$, $\text{P} \leq 0,9\%$, $\text{S} \leq 0,5\%$. Цінність шлаку зростає при збільшенні суми оксидів CaO та MgO .

2.2.3. Вогнетривкі матеріали та рекомендації щодо їх використання

Вогнетривкі вироби та матеріали, які використовують для футерування печей і ковшів, піддаються одночасній дії високих температур, тиску кладки та металу, хімічній взаємодії зі шлаками, розплавом, газами, механічному зношуванню під дією твердої шихти. Футерувальні матеріали

поділяють на вогнетривкі (стійкі за температур від 1580 до 1770°C), високовогнетривкі (від 1770 до 2000°C) та найвищої вогнетривкості (понад 2000°C).

Залежно від хіміко-мінералогічного складу, вогнетриви класифікують так:

- а) кремнеземисті (динасові) з масовою долею SiO_2 не менше 93%;
- б) алюмосилікатні (напівкислі, шамотні, мулітокремнеземисті, мулітові, мулітокорундові і корундові) зі вмістом Al_2O_3 від 28 до $\geq 93\%$;
- в) магнезитові з масовою долею $\text{MgO} > 80\%$;
- г) магнезійно-вапняні (магнезито-доломітові, доломітові, вапняні) з масовою долею MgO від 35 до 65% і CaO від 10 до 70% і більше;
- д) магнезійно-шпінелеві (магнезитохромітові, хромомагнезитові, хромітові, периклазошпінелеві, шпінелеві), які містять MgO від 25 до 60% і Cr_2O_3 від 5 до 70%;
- е) магнезійно-силікатні (периклазофорстеритові, форстеритові та форстеритові хромісти) з масовою долею MgO від 40 до 80% і SiO_2 від 10 до 35%;
- ж) вуглецеві (графітовані, неграфітовані, вуглецеві), до складу яких входить C від 5 до 98%;
- з) карбідокремнієві з масовою долею SiC від 20 до 90% та більше;
- і) цирконієві зі вмістом ZrO_2 від 35 до 90% та вище;
- к) оксидні складаються з BeO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 , ZrO_2 та інших;
- л) безкисневі – нітриди, бориди, карбіди (за винятком SiC), силіциди та інші не кисневмісні сполуки.

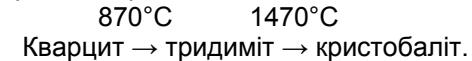
Для футерівки вагранок, ковшів та полум'яних печей використовують шамотні та напівкислі вироби. Середній склад шамотної цегли може бути прийнято як: 60-62% SiO_2 та 35-37% Al_2O_3 , а напівкислої – 74% SiO_2 і 22% Al_2O_3 . Динас використовують у вагранці лише в тих зонах, де цеглу міняють після кожної плавки. Найбільш використовують динас з вмістом 95-97% SiO_2 для футерівки кислих дугових печей.

Для одержання чавуну з малим вмістом сірки використовують у вагранках основну футерівку: магнезит, хромомагнезит, доломіт, які характеризуються високою вогнетривкістю (температура розм'якшення і плавлення відповідно 1500°C і 2000°C) і хімічною стійкістю по відношенню до основних шлаків.

Для зміцнення кислої футерівки використовують борну кислоту (98,3% $\text{SiO}_2 + 1,7\% \text{H}_3\text{BO}_3$). При нагріванні така суміш спікається згідно реакцій:



В інтервалі температур від 325°C до 450°C оксид бору плавиться та змочує зерна SiO_2 , який при підвищенні температури перетворюється в інші поліморфні модифікації:



2.3. Технологія плавки чавуну у вагранках

Вагранки для одержання чавуну почали використовувати з другої половини XVIII-го століття. Спочатку для плавки застосовували тільки доменний чавун, що обмежувало технологічні можливості вагранок і гальмувало розвиток ливарного виробництва. За типом палива, яке використовується при одержанні чавуну, вагранки поділяють на коксові, коксогазові та газові.

Вагранка – це шахтна піч безперервної дії, у якій шихта рухається назустріч потоку гарячих газів. Зверху в колошникове вікно завантажують шихту, що складається з металічних, паливних і флюсових матеріалів, які подають по черзі. Через фурму знизу подають повітря для горіння палива. При цьому плавлення шихти відбувається вище фурми у плавильному поясі, а нижче розміщується шар палива, який називають холостою калошею. Чавун краплями стікає в спеціально виконаний горн (копильник), звідки випускається через льотку по жолобу в ківш. Схему коксової вагранки наведено на рис. 2.9.

Вагранки класифікують за футерівкою (кислі, основні), за теплотехнічними особливостями (без підігріву і з підігрівом дуття), за ступенем очищення газів (відкриті, напівзакриті та закриті). У відкритих вагранках проводиться тільки грубе очищення газів від великих частинок пилу. У напівзакритих агрегатах очищається тільки частина газів, а в закритих – усі гази, що використовують для дуття. Вагранки з підігрівом газів до температури 350-500°C і повним їх очищенням рекомендують для застосування в ливарних цехах індивідуального виробництва.

Сучасна вагранка складається з плавильного агрегату, вагових та загрузочних пристроїв для подачі визначеної маси шихтових матеріалів.

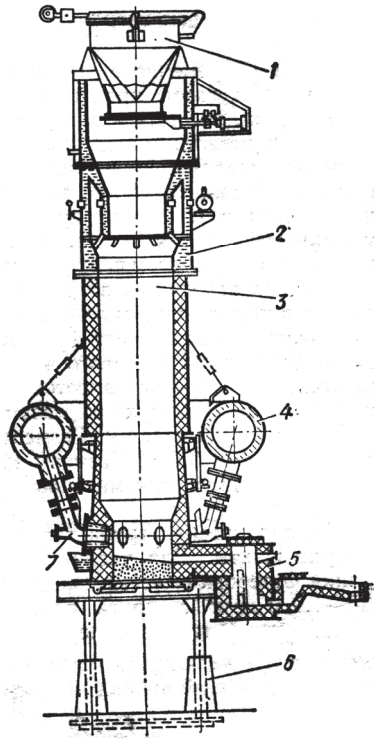


Рис. 2.9. Схема коксової вагранки: 1 – завантажувальний пристрій; 2 – водоохолоджуваний колошниковий пристрій з боковим відведенням газів; 3 – шахта; 4 – повітряний колектор; 5 – пристрій для затримання шлаку; 6 – опора; 7 – фурми.

Вагранка оснащена обладнанням для очищення відхідних газів і пилу; подачі та підігрівання дуття; зливання рідкого металу й видалення шлаку, а також системами автоматичного управління і контролю за процесом плавки.

Система підведення у вагранку повітря (повітропровід, фурмений пояс і фурми) забезпечує зону горіння необхідною кількістю кисню, який рівномірно розподіляють по її периметру. Для цього використовують різні за конструкцією фурми (круглі, квадратні, прямокутні, еліптичні, щілинні), які розміщують в один або декілька рядів під різним (10-15 градусів) кутом нахилу до горизонту.

Коксогазові вагранки. Часткова заміна у вагранках коксу природним газом дозволяє знизити вміст сірки та регулювати концентрацію вуглецю в металі, одержувати необхідний чавун при економних витратах палива. Коксогазові вагранки додатково обладнують двохрановими газовими нагрівачами. Повітря може надходити у вагранку від однієї або від двох повітродувок. Газові нагрівачі розміщують на відстані 600-900 мм від фурм залежно від діаметру шахти й висоти холостої калоші у вагранці.

2.4. Процес одержання чавуну в індукційних печах

В індукційних печах метал нагрівають струмом, який виникає в ньому за допомогою магнітного поля індуктора. Існуючі типи індукційних печей відрізняються:

- конструктивно – тигельні або каналні (рис. 2.10 та 2.11);

- за частотою електричного струму – промислової (50 Гц), підвищеної (150-450 Гц), середньої (до 10000 Гц) та високої (понад 10000 Гц) частоти.

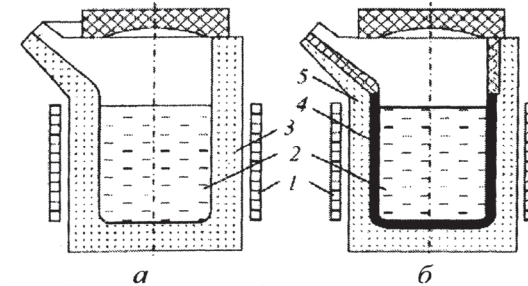


Рис. 2.10. Схема індукційних печей із тиглями з різних матеріалів: 1 – індуктор; 2 – металевий розплав; 3 – тигель з вогнетривкого матеріалу; 4 – тигель з електропровідного матеріалу; 5 – теплоізоляція.

Основними елементами індукційної тигельної установки є піч із механізмом нахилу, електрообладнання (генератор підвищеної частоти або трансформатор, батарея конденсаторів, щит управління).

До конструкції печі входять корпус (каркас), індуктор та вогнетривкий тигель, який у великих печах закривається.

Виробляють печі промислової частоти потужністю 400-20000 кВт, об'єм рідкого металу в них складає від 1,0 до 60 т (марки ІЧТ-1, ІЧТ-60). Тигельні печі середньої частоти мають потужність 800 – 2400 кВт, ємністю від 1 до 6 т (ІСТ-1, ІСТ-6). Канальні індукційні печі для чавуну (міксери) випускаються тільки промислової частоти ємністю 10 – 60 т (марки ІЧКМ-10, ІЧКМ-60).

В індукційних печах щільність струму досягає максимуму на поверхні металу біля стінок тигля та знижується у напрямку до центру. У поверхневому шарі виділяється найбільша кількість теплоти. Між глибиною проникнення струму в ванну або шихтовий матеріал і частотою струму існує така залежність:

$$\delta = 5,03 \rho / (\mu \cdot f),$$

де ρ – питомий опір шихти, Ом·м;
 μ – магнітна проникність шихти, Гн·М;
 f – частота струму, Гц.

Видно, що, чим вища частота, тим менша глибина проникнення струму і більш нерівномірний прогрів шихти, що негативно впливає на стійкість футерівки і швидкість розплавлення металу. Недоліком індукційних печей є низька активність шлаку, оскільки він нагрівається тільки металом, який плавлять.

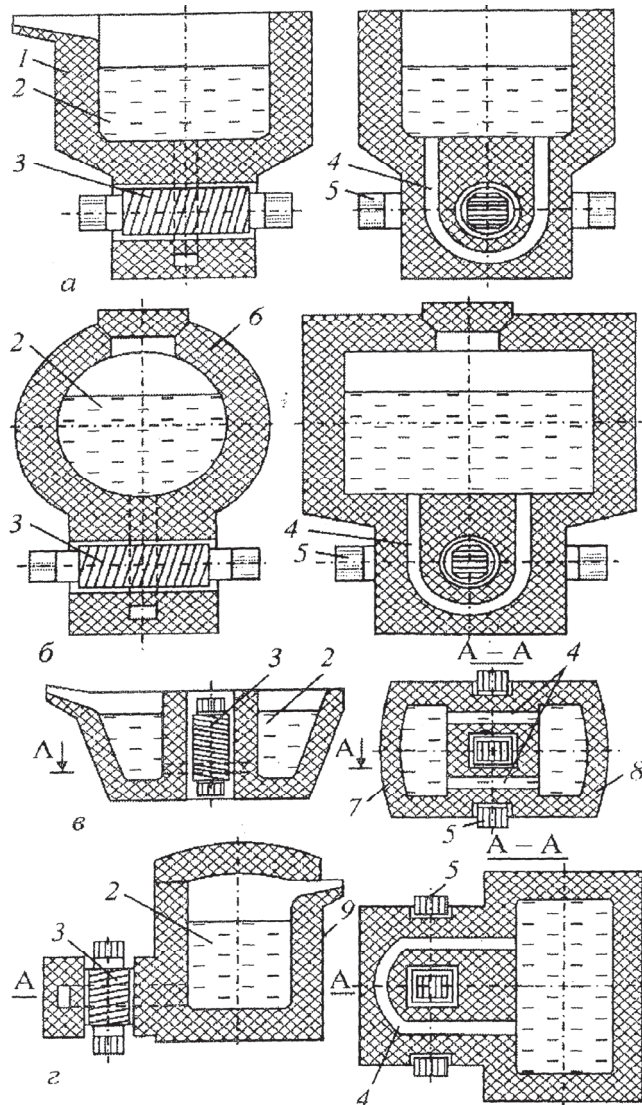


Рис. 2.11. Основні типи індукційних каналних печей:

а – тигельна піч; б – піч барабанного типу;

в – двохкамерна піч; г – піч із прямокутною ванною;

1 – тигель; 2 – металевий розплав; 3 – індуктор; 4 – канал;

5 – магнітопровід; 6 – футерований барабан; 7, 8 – камери з металом;

9 – прямокутний тигель.

2.5. Виробництво сталі

Сталь (рос. Сталь; англ. Steel; нім. Stahl) – сплав заліза з вуглецем, який містить до 2,0% вуглецю та домішки (кремній, марганець, сірка, фосфор та газу).

За вмістом вуглецю сталі поділяють на дві групи:

- м'яка сталь або технічне залізо (містить до 0,3% вуглецю);
- тверда сталь (містить від 0,3 до 2% вуглецю).

Вважається, що сталь уперше отримано китайськими металургам у II столітті до н. е. Спосіб мав назву “сто очищень” і полягав у багаторазовому інтенсивному обдуванні повітрям розплавленого чавуну при його перемішуванні. Це призводило до зменшення вмісту вуглецю в металі та збільшення його механічних властивостей. Винахід сталі згадується в трактаті “Хайнаньцзи” (122 р. до н. е.). У Європі подібний спосіб було освоєно лише у другій половині XVIII ст. (патенти братів Томаса і Джорджа Кранеджі та Г. Корта). Суть процесу переробки чавуну на сталь полягає у зменшенні до потрібної концентрації вмісту вуглецю і шкідливих домішок у металі – фосфору та сірки, присутність яких підвищують крихкість і ламкість останньої.

Фізичні властивості сталей такі: густина $\rho \sim 7860 \text{ кг/м}^3$; коефіцієнт теплового лінійного розширення $\alpha = (11-13) \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$; коефіцієнт теплопровідності $\lambda = 58 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$; модуль Юнга $G = 210 \text{ ГПа}$; питомий опір (при 20°C та вмісті 0,37-0,42% вуглецю в сталі) $= 1,71 \cdot 10^{-7} \text{ Ом} \cdot \text{м}$. Фізико-механічні властивості сталей залежать від їх складу та структури:

- при збільшенні концентрації вуглецю зростає твердість і міцність сталі, але при цьому пластичність зменшується;
- кремній і марганець у межах (0,5-0,7)% істотно не впливають на властивості сталі;
- сірка є шкідливою домішкою, що утворює з залізом хімічну сполуку FeS (сірчисте залізо). Цей сульфід утворює із залізом евтектику з температурою плавлення 985°C , яка обумовлює червоноламкість і крихкість сталі при підвищених температурах та обробці тиском. Указана евтектика при термічній обробці розплавляється, у результаті чого між зернами втрачається зв'язок і утворюються тріщини. Крім цього, сірка зменшує пластичність і міцність сталі, стійкість до зношування та корозії;
- фосфор надає сталі холодноламкість (крихкість при понижених температурах). Це пояснюється тим, що фосфор спричиняє сильну внутрішньокристалічну ліквідацію (нерівномірний розподіл по об'єму зерна в сталі);

- цементит – карбід заліза (Fe_3C) надає сталі твердості та крихкості;
- ферит – залізо з об'ємноцентрованою кристалічною ґраткою і сплави на його основі мають високі пластичні характеристики;
- перліт – евтектоїдна суміш двох фаз – фериту й цементиту. Перліт містить 1/8 цементиту і тому має підвищену міцність і твердість порівняно з феритом. У зв'язку з цим доевтектоїдні сталі мають більшу пластичність, ніж заевтектоїдні.

Для покращення механічних та інших характеристик сталей застосовують легування шляхом розчинення визначених елементів у фериті та аустеніті. Легувальні елементи можуть підвищувати стійкість проти корозії, теплостійкість, жаростійкість (окалиностійкість), жароміцність та ін. Такі елементи, як хром, марганець, молібден, вольфрам, ванадій, титан утворюють в сталі карбіди. Нікель, кремній, алюміній таких сполук у розплаві не утворюють. При значній кількості легувальних елементів може суттєво змінюватися структура литого металу порівняно з вуглецевими сталями.

2.5.1. Класифікація та маркування сталей

Сталі класифікують за способом виробництва, хімічним складом, структурою, їх призначенням та ін.

За способом виробництва сталь буває мартенівська основна і кисла, бесемерівська, електросталь основна і кисла, тигельна. Мартенівська сталь, яка виплавляється у мартенівській печі з основною футерівкою, має найбільше використання для виробництва великих виливків. Це обумовлено високою якістю та порівняно низькою ціною металопродукції. Сталь, що виплавляється у мартенівській печі з кислотою футерівкою, в основному використовується при виробництві малогабаритних виливків.

Бесемерівська сталь застосовується в основному для виробництва литих деталей із вуглецевих сталей різного призначення.

Тигельна сталь є найбільш кошовною. Нині тигельний процес майже не застосовують.

Електросталь (основну та кислу) виплавляють в дугових електропечах і використовують для одержання різних марок сталі. В індукційних електропечах виплавляють високоякісні леговані сталі. За своїми характеристиками вони не поступаються сталям, які виплавлено в тигельних печах.

За хімічним складом сталі поділяють на вуглецеві та леговані. Вуглецеві в свою чергу діляться на низьковуглецеві (менше 0,25% C); середньовуглецеві (0,25-0,60% C); високовуглецеві (більше 0,60% C).

До легованих сталей належать: низьколеговані (кількість легувальних елементів до 3,5% або одного – до 2,5%); середньолеговані (вміст легувальних елементів до 12% або одного – до 8%); високолеговані (кількість легувальних елементів більше 10% або одного – не менше 8%).

Сталі класифікують також за способом їх використання:

- конструкційна сталь використовується для виготовлення деталей у машинобудуванні і поділяється на вуглецеву та леговану;
- інструментальна, що використовується для виготовлення литого інструменту;
- сталі з особливими властивостями: корозійностійкі, окалиностійкі, жаростійкі, жароміцні, зносостійкі та з особливими магнітними властивостями.

Класифікацію сталей за структурою наведено в табл. 2.1. Такі сталі використовуються для виготовлення деталей і конструкцій у будівництві та машинобудуванні. Ці сталі доевтектоїдного класу (<0,83% C) і мають достатньо високу міцність та в'язкість.

До конструкційних, які піддаються деформації, відносять низько-, середньо-, та високовуглецеві сплави звичайної якості, а також автоматні сталі.

Сталі звичайної якості маркують літерами Ст і порядковими номерами 1, 2, 3, 4, 5, 6, які визначають хімічний склад (наприклад Ст1 містить від 0,06 до 0,12% вуглецю). У кінці марки сталі літери "кп", "нс" і "сп" вказують на ступінь її розкислення. У порядку зростання ступеню позначають киплячу, напівспокійну та спокійну сталь, які містять у собі не більше 0,05%, 0,05-0,15% та 0,15-0,30% кремнію відповідно.

Концентрація марганцю в сталях різних марок складає 0,25-0,80%. Літера Г після цифри в деяких марках визначає підвищений до 1,1-1,2% вміст марганцю. Допустимі концентрації шкідливих домішок фосфору та сірки в сталях не більше, ніж 0,04% і 0,05%, відповідно. Такі сталі за механічними властивостями іноді маркують як Ст0, Ст1, Ст2 та ін. Групу Б – за хімічним складом – БСт0, БСт1, БСт2 тощо. За механічними властивостями і хімічним складом (група В) – ВСт0, ВСт1, ВСт2 та ін. Ці сталі іноді називають будівельними, і до них не висуваються високі вимоги. Такі сталі використовуються без термічної обробки в гарячекатаному або кованому стані, а їхні механічні властивості визначаються вмістом вуглецю в металі.

Таблиця 2.1

Класифікація сталей за структурою та хімічним складом

Клас сталі	Характеристика структури	Клас сталі за хімічним складом
У рівноважному стані (після повільного охолодження)		
Доевтектоїдна	У структурі надлишок доевтектоїдного фериту	Низьковуглецева, низьколегована, < 0,83% С
Заевтектоїдна	У структурі надлишок карбідів (виділилися з аустеніту)	Високовуглецева, (0,83–1,7)% С, середньо- і високолеговані
Феритна	Стійка α – фаза	Високолегована елементами Cr, W, Mo, V, Ti, Si, що зменшують γ -область
Напівферитна	$\alpha \leftrightarrow \gamma$ – часткове	
Аустенітна	γ – фаза стійка	Високолегована Ni, Mo, Co, які розширюють γ -область
Напіваустенітна	$\gamma \leftrightarrow \alpha$ – часткове	
У термообробленому стані (після охолодження на повітрі)		
Перлітна	Аустеніт розкладається на перліто-феритну суміш	Вуглецева, низько- та середньолегована
Мартенситна	При охолодженні спостерігається переохолодження аустеніту до температури мартенситного перетворення	Високохромиста нержавіюча 20Х13НЛ
Аустенітна	Температура початку мартенситного перетворення нижче нуля	Високолеговані сталі Г13Л, жаростійкі та жароміцні

Що більший номер марки, то вищі вміст вуглецю в сталі й міцність, але менша пластичність. При переході від марки Ст1 до марки Ст6 тимчасовий опір при розриві збільшується приблизно від 300 до 600 МПа, а відносне видовження зменшується у 2 рази (від 30 до 15%). Сталі зі вмістом вуглецю більше 0,3% погано зварюються, і тому їхні марки (Ст5 та Ст6) використовують у будівництві тільки для конструкцій, які не з'єднують за допомогою зварювання.

Якісні сталі маркують двома цифрами, що вказують на вміст вуглецю в сотих долях відсотка: 05кп, 08, 08кп, 10, 10кп, 15, 15кп, 20, 20кп, 25, 30, 35, 40-85. Вміст шкідливих домішок у них менший, ніж у сталях звичайної якості (не більше 0,04% S та 0,035% P). Концентрація марганцю в сталях складає 0,35-0,80%, кремнію 0,17-0,37%. У киплячих сталях вміст кремнію обмежується (не більше 0,03% (05кп, 08кп), а для марок (10кп, 15кп, 20кп) – 0,07%.

Низьковуглецеві сталі (Ст10, Ст15, Ст20 і Ст25) використовуються для виготовлення відповідальних конструкцій, які з'єднуються за допомогою зварювання. Це протяжні багатопрольотні шосейні та залізничні мости, ємності для зберігання нафти, трубопроводи, конструкції хімічного машинобудування та кораблебудування.

Середньовуглецеві сталі (Ст30, Ст35, Ст40, Ст45, Ст50) використовуються для виготовлення різних деталей у машинобудуванні. Їх називають покращеними, тому що комплекс механічних властивостей у сталях забезпечує гартування з високим температурним відпуском. Зерниста форма частинок цементиту в цих сталях після відпуску сприяє підвищенню ударної в'язкості. Наприклад, Ст40, яка використовується для виготовлення колінчастих валів, шатунів, зубчастих коліс, болтів і осей. Після гартування за температури 850°C і відпуску при 500°C така сталь має тимчасовий опір при розриві $\sigma_b = 730$ МПа, умовну межу плинності $\sigma_{0,2} = 550$ МПа, відносне видовження $\delta = 12\%$, ударну в'язкість $KCU = 1,25$ МДж/м² та твердість за шкалою Брінелля $HB = 2060$ МПа.

Високовуглецеві сталі (Ст60, Ст65, Ст70, Ст75, Ст80 і Ст85) після нормалізації, гартування і відпуску мають високу міцність та зносостійкість. Ці сталі використовуються для виготовлення пружин, ресор, канатного дроту. Зі сталі Ст60 виробляють цільнокатані колеса для вагонів та валки для прокатних станів.

Автоматні сталі з підвищеною оброблюваністю різанням використовують у масовому виробництві гвинтів, болтів, гайок та інших деталей. Автоматні сталі маркують літерою А та цифрами, які вказують на вміст вуглецю в сотих долях відсотка: А11, А12, А20, А30, А35. Введення свинцю у вуглецеву сталь (до 0,3%) також покращує оброблюваність металу різанням. У даному випадку автоматна сталь маркується літерами АС: АС14, АС40. У зв'язку з тим, що такі сталі містять сірку, фосфор і свинець, вони мають знижені механічні властивості й використовуються для виготовлення малонавантажених деталей.

Конструкційні ливарні вуглецеві сталі маркуються з додаванням літери Л за цифрами: Ст15Л, Ст20Л, Ст25Л, Ст30Л, Ст35Л, Ст40Л,

Ст45Л, Ст50Л. До складу цих сталей входять до 0,9% Mn, до 0,52% Si і не більше 0,06% S та 0,08% P.

Низьковуглецеві ливарні сталі використовують для виготовлення деталей, які піддаються ударним та середнім статичним навантаженням: ролики, корпуси й арматура агрегатів, плити та ін. Середньовуглецеві сталі використовують для одержання станин і валків дрібносортих прокатних станив, шестерень, зубчастих коліс, бігунів і коліс підйомно-транспортних машин.

Інструментальні вуглецеві сталі маркують літерою У і цифрами, які вказують на вміст вуглецю в десятих долях відсотка: У7, У8, У9, У10, У11, У12 і У13. Ці сталі містять 0,3% Mn, 0,3% Si, 0,028% S та 0,03% P. Літера А за цифрами (наприклад У12А) означає, що інструментальна сталь високоякісна і містить менше сірки та фосфору.

Металургійні заводи постачають заготовки інструментальних сталей після відпалювання з зернистим перлітом у їх структурі. Це забезпечує кращу обробку металу при виготовленні ріжучого інструменту – різців, свердел, фрез та ін. Відпалювання з нагрівом до 750-780°C і охолодженням з ізотермічною витримкою 1-2 год. за температури 650-680°C дозволяє одержати мінімально можливу твердість 165-185 НВ.

Сталь У13 зі вмістом вуглецю (1,25-1,35%) використовують для виготовлення напилків та бритвених лез. Сталь У7 з меншим вмістом вуглецю (0,66-0,73%) використовують для виготовлення зубил, молотків та сокир. Доевтектоїдні сталі У7, У8, У9 мають вищу в'язкість, ніж заевтектоїдні, і використовуються для виготовлення ударного інструменту для гірськорудної промисловості та деревообробного обладнання.

Вуглецеві інструментальні сталі є дешевим матеріалом, але їх важко гартувати. У цих сталях виникають тріщини при нагріванні до температури 800-860°C через ріст аустенітного зерна в їх структурі. До недоліків таких сталей належить мала глибина гартування, що не дозволяє виготовити інструмент перерізом понад 20-25 мм. Окрім цього, при нагріванні сталей вище 200-250°C відбувається значне пом'якшення ріжучої кромки інструменту, що обмежує швидкість різання твердих матеріалів. У зв'язку з цим сталі такого типу все більше замінюються легованими.

У легованих конструкційних сталях перша цифра в марці показує масову долю вуглецю в сотих долях проценту. У десятих долях проценту – для сталей інструментальних та з особливими властивостями (15Х, 30ХГСА, 40ХНМА, 3Х2В8, 5Х4М, 9ХС, 2Х13, 4Х14Н14В2М). Якщо вміст вуглецю в сталі більше або дорівнює 1%, то цифру опускають (наприклад, ХВГ – 1% С, Х12М – 1,6% С). Іноді при низькому вмісті вуг-

лецю цифру також опускають (наприклад, Х18Н10Т замість 12Х18Н10Т), але це виняток, що зумовлений широким використанням такої сталі.

Далі за цифрами, які вказують вміст вуглецю в сталі, літерами позначають легуючі елементи: А – азот, Б – ніобій, В – вольфрам, Г – марганець, Д – мідь, М – молібден, Н – нікель, Р – бор, С – кремній, Т – титан, Ф – ванадій, Х – хром, Ю – алюміній. Цифри, що стоять за літерою, вказують на масову долю елемента в сталі у відсотках.

Індeksi "К" і "КГ" є умовними позначаннями категорії міцності, а цифри після них вказують на величину потрібної границі плинності сталі. Індексом "К" позначають матеріал у відпаленому, відпущеному або нормалізованому стані. Індексом "КГ" позначають сталі після гартування та відпуску. Літера А в кінці марки означає високу якість сталі за домішками (концентрація сірки та фосфору не більше 0,025% кожного). Особливо високочистими за домішками є конструкційні сталі, що позначаються літерою Ш в кінці марки після тире (наприклад, 30ХГС-Ш). Високолеговані інструментальні сталі та з особливими властивостями – завжди високоякісні за домішками. Сталі, які леговані азотом, позначаються в середині марки літерою А, наприклад Х17Г9АН4 (0,2% N).

Особливістю позначення сталей спеціального призначення є літера на початку марки, яка вказує на:

Р – сталь, яка швидко ріжеться (швидкорізкальна) з таким вмістом основних легувальних елементів: Р18 (18% W), Р6М5 (6% W, 5% Mo);

Ш – шарикопідшипникова з кількістю хрому в десятих частках відсотка, наприклад, ШХ6 (1% С і 0,6% Cr), ШХ15 (1% С та 1,5% Cr);

Е – електротехнічна зі вмістом кремнію в десятих частках відсотка, наприклад, Е12 (0,8-1,8% Si) – трансформаторна сталь;

ЕД, ЕП – електросталь дослідницька і пробна. Можуть бути й інші літери, наприклад ДІ – Дніпроспецсталь. Після літер наводять три цифри, які вказують на умовний порядковий номер сталі.

Сплав, який містить суму легувальних елементів понад 55%, не вважають сталлю. Якщо вміст заліза в сталі перевищує кількість будь-яких легувальних елементів, то її називають сплавом на основі заліза.

2.5.2. Конвертерне виробництво сталі

Суть конвертерних процесів (бесемерівського й томасівського) полягає в наступному. У конвертер заливають чавун і продувають його знизу повітрям, кисень якого окислює складові в розплаві, у першу чергу – вуглець. Теплота, що виділяється під час окиснення компонентів чавуну, забезпечує нагрівання металу до температури близько 1600°C.

Конвертер – це грушоподібна футерована ємність зі сталевим корпусом. Конвертер складається з нижньої конічної, середньої циліндричної та верхньої частини у формі зрізаного конуса. Зверху конвертер має отвір – горловину, через яку заливають чавун та випускають сталь. Знизу до корпуса конвертера прикріплене днище з трубою для подачі повітря (рис. 2.12). Із труби через фурми, що розміщені в днищі, у конвертер надходить повітря під надлишковим тиском 0,30-0,35 МПа. Стійкість днища в бесемерівському конвертері становить 15-25 плавов, а в томасівському – 50-100 плавов. Стійкість футерівки бесемерівського конвертера 1300-2000 плавов, а томасівського – 250-400 плавов.

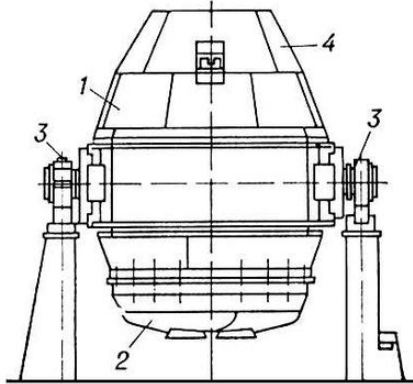


Рис. 2.12. Схема кисневого конвертера:

1 – корпус; 2 – днище; 3 – опорні цапфи; 4 – горловина.

Бесемерівський процес названий за ім'ям його винахідника Г. Бесемера. Він у 1856 р. запропонував спосіб і одержав рідку сталь шляхом продування чавуну повітрям через дно конвертера, футерованого динасовою цеглою (кисла футерівка). У цей конвертер заливають чавун із низькою концентрацією сірки та фосфору (мас. %: 3,8-4,4% С; 0,7-1,25% Si; 0,5-0,8% Mn; P < 0,06%; S < 0,06%). Рідкий метал продувають повітрям за температури 1250-1300°C.

Томасівський процес проводять у конвертері з основною футерівкою (випалений доломіт). Для утворення основного шлаку в конвертер завантажують вапно – (12-18)% від маси металу і заливають чавун, який не має обмежень по небажаним домішкам: (2,8-3,3)% С, (1,6-2,0)% P, (0,2-0,6)% Si, (0,8-1,3)% Mn, S > 0,06 %. Рідкий метал при температурі 1180-1250°C продувають повітрям 16-22 хв. Чавун для томасівського процесу містить меншу кількість вуглецю та більшу – фосфору порівняно з бесемерівським. Це обумовлено тим, що при основному процесі виплавки сталі існують умови для ефективного видалення фосфору з розплаву. При цьому кількість вуглецю, який видаляють з металу при продувці його повітрям, зменшується через низьку температуру процесу. Під час продувки чавуну в конвертері окислюються С, Si і Mn, а P і S переходять у шлак. Продування металу в конвертері закінчують, коли вміст фосфору в розплаві досягає 0,05-0,07%, після чого

метал заливають у ківш і вводять розкислювачі. Конвертерний шлак містить велику кількість P_2O_5 , тому його можна використовувати як добриво: 42-45% CaO, 16-24% P_2O_5 , 5-10% SiO_2 , 8-15% FeO, 7-10% MnO.

У фасонно-ливарних цехах машинобудівних заводів зазвичай встановлюють бесемерівські конвертери малої ємності (1-3 т) з бічним дуттям. Їх запускають у роботу залежно від потреби металу для лиття виробів. Конвертер із бічним дуттям має глухе днище. У бічній стінці конвертера приблизно на рівні спокійної ванни розміщені в один ряд сопла, які поєднані з повітряною коробкою. Футерівку стін і днища в конвертері виконують із динасової цегли. Шлак у конвертерах малого бесемерування є кислим, тому сірка й фосфор практично не переходять у шлак і залишаються в металі.

Киснево-конвертерний процес (ККП) – це виплавка сталі з рідкого чавуну з добавкою сталевих брухт. Виплавку сталі здійснюють у конвертері з основною футерівкою. Рідкий метал у конвертері продувають киснем зверху крізь водоохолоджувану фурму. Перші промислові дослідження із продуву чавуну киснем було проведено у СРСР у 1939 р. інженером М.І. Мозговим. У промисловому масштабі ККП реалізовано в Австрії у 1952-1953 роках. Місткість перших кисневих конвертерів не перевищувала 25-35 т., зараз вона становить 350-400 т.

Нині в Україні працюють 23 конвертери. Наприкінці 70-х років ХХ ст. створено комбіновані конвертерні процеси донно-верхнього дуття. При такій комбінованій продувці досягається інтенсивне й рівномірне перемішування металу в конвертері, а розосереджене дуття наближає систему “шлак – метал” до рівноваги.

Маса кисневого конвертера разом із футерівкою досягає 1000 т. Металевий корпус конвертера симетричний відносно вертикальної осі й футерований усередині вогнетривкими матеріалами. На відміну від конвертера з нижнім дуттям, кисневий конвертер має глухе днище. При цьому кисень у розплав подають зверху крізь водоохолоджувану фурму з витратою газу 2-6 м³/(т·хв.). Вертикальна фурма довжиною до 20 м може перемішуватися вертикально в процесі продувки металу. Фурму охолоджують водою, яку подають за допомогою насосів під тиском 0,8-1,6 МПа. Кисень для продувки розплаву подають від його магістралі під тиском 1,6-2,5 МПа через гофровані труби з нержавіючої сталі, які захищені дрововим обплетенням.

Основною складовою киснево-конвертерної плавки є рідкий чавун, частка якого становить 70-90% від маси сталі. Можливість переробки чавуну різного хімічного складу є головною перевагою киснево-конвертерного процесу. При виробництві сталі в таких конвертерах використовують чавуни з різним вмістом основних домішок: 3,9-4,5% С,

0,3-1,2% Si, 0,3-2,2% Mn, 0,08-0,3% P, 0,02-0,06% S та інші. На показники киснево-конвертерного процесу найбільше впливає вміст кремнію в чавуні, від якого залежить кількість SiO_2 та шлаку, а також витрата вапна на плавку. Шлак формується внаслідок розчинення вапна при його взаємодії з SiO_2 . Наприклад, при підвищенні вмісту кремнію в чавуні від 0,5 до 0,9% необхідно збільшувати витрату вапна з 4,8 до 7,4% від маси металу. При цьому вихід рідкої сталі зменшується з 92,7 до 91,7%. Залежно від кількості вапна в конвертері утворюється шлак, який по-різному впливає на стійкість футерівки. Окрім кремнію, на показники даного процесу впливає також марганець. Підвищення його концентрації в чавуні призводить до значного збільшення кількості шлаку і втрат заліза.

Фосфор і сірка за концентрації в чавуні відповідно $\leq 0,15$ і $\leq 0,045\%$ слабо впливають на шлакоутворення та показники конвертерної плавки. При підвищеній ($> 0,3\%$) концентрації в чавуні фосфору вміст його в металі знижують шляхом скачування з конвертера первинного шлаку і наведення нового. Оптимальним для киснево-конвертерних процесів є чавун, що містить: 0,6-0,9% Si; 0,6 -0,7% Mn; $\leq 0,15\%$ P; $\leq 0,045\%$ S.

Кількість сталевого брухту, який подається на плавку, становить 23-27% від маси металевої шихти. Легковаговий брухт для конвертерної плавки потрібно пакетувати. При використанні непакетованого брухту збільшується тривалість завалки і значно знижується температура ванни на початку продувки через швидке розчинення брухту в розплаві. Щільність пакетів брухту має бути не нижчою за 1800 кг/м^3 . Замість брухту в конвертер можна завантажувати руду з обмеженням (до 8%) вмістом кремнезему в ній.

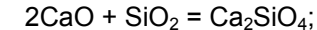
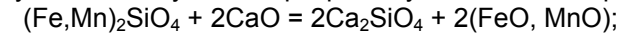
Технологія плавки полягає в наступному. У повалений (горизонтально розташований) конвертер завантажують брухт, а потім заливають рідкий чавун, який підвозять до конвертера в спеціальних ковшах. Після цього конвертер повертають у вертикальне положення і в його порожнину вводять кисневу фурму. На початку продувки в конвертер подають перші порції шлакоутворювальних матеріалів (вапна, бокситу або плавикового шпату). Тривалість кисневої продувки залежить від її інтенсивності та місткості конвертера й складає 12-30 хв. Після продувки кисневу фурму піднімають угору й повертають конвертер у горизонтальне положення. За результатами аналізу металу і його температури приймають рішення про випускання з конвертера сталі, або проведення коригуючих операцій (додаткова продувка та введення необхідних матеріалів) для одержання певного її складу. Загальна тривалість киснево-конвертерної плавки сталі складає 30-55 хв.

Істотним недоліком ККП виготовлення сталі є обмежена кількість сталевого брухту, який використовують на плавку. У тепловому балансі конвертерного процесу важлива роль належить монооксиду вуглецю (CO). Тому для збільшення маси сталевого брухту в конвертері використовують твердий вуглець, мазут, природний газ, які сприяють утворенню CO при продувці металу.

У процесі киснево-конвертерного виробництва утворюється $60\text{--}80 \text{ м}^3$ димових газів на тонну сталі, які складаються з 80-90% CO, 7-8% CO_2 , 2-5% H_2 та незначної кількості N_2 , CH_4 й інших газів. Вказані гази необхідно очищувати від пилу та шкідливих домішок. Конвертерний пил переважно складається з оксидів заліза і містить 60-65% Fe, 2-6% Mn, а решта – SiO_2 , CaO, Al_2O_3 та інші оксиди. При цьому 50-80% частинок пилу мають розміри менше, ніж 10^{-5} м , що ускладнює очищення газів від них.

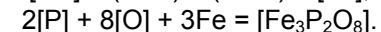
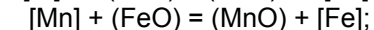
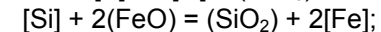
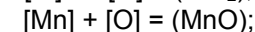
Для сухого очищення газу часто використовують електрофільтри. Принцип дії їх полягає в тому, що газ із пилом проходить через систему електродів, до яких подається електричний потенціал. В електричному полі, що утворюється при цьому, частинки пилу набувають заряду та осідають на електродах, які мають протилежну полярність. Для очищення димових газів використовують також мокрі системи, якими обладнані близько 80% всіх киснево-конвертерних цехів.

Формування шлаку в конвертері відбувається згідно реакцій:

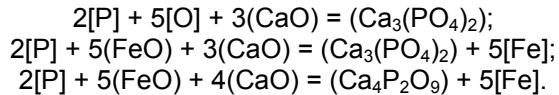


Шлакоутворення – найважливіша складова в технології конвертерної плавки. Саме шлак визначає ефективність процесу десульфурзації й дефосфорації металу. При цьому шлак негативно впливає на стійкість футерівки в конвертері. Раннє утворення активного основного шлаку значно зменшує винос й викиди металу з конвертера.

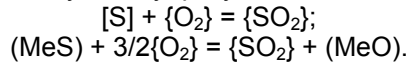
Окислення Si, Mn та P відбувається на міжфазній межі метал-шлак шляхом взаємодії їх із розчиненим в розплаві киснем та з оксидами заліза в шлаці:



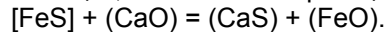
Продуктом окислення фосфору в конвертері є фосфати:



Вміст сірки в готовій сталі залежить від кількості її в шихтових матеріалах і ступеню десульфурації металу, що досягається в процесі плавки. Суть різних способів десульфурації полягає у зв'язуванні сірки в сульфіді MnS, CaS, MgS та Na₂S. Ці сульфіді практично не розчиняються у металі й переходять у шлак. При цьому невелика кількість окисленої сірки переходить у газову фазу:



Багато сірки переходить з металу в основний шлак за рахунок взаємодії з оксидами кальцію, магнію або марганцю:



Розкислення сталі з підвищеним вмістом кисню проводять у ковші під час випускання металу. При виробництві спокійної сталі розкислювачі додають на струмінь металу в такій послідовності: спочатку феромарганець або силікомарганець, потім феросиліцій і в останню чергу – алюміній.

Основним способом легування сталі, який використовують найчастіше, є обробка рідкого металу феросплавами у твердому стані. Феросплави вводять у ківш під час випускання сталі з конвертера. Легування сталі можна здійснювати також рідкими феросплавами. Для цього перед випуском сталі в ківш заливають легуючі добавки, які заздалегідь розплавляють в окремій печі.

Можна проводити легування сталі екзотермічними сумішами. До складу таких сумішей входять подрібнені легувальні компоненти (ферохром, феромарганець та ін.), окисники (натрієва селітра), відновники (алюмінієвий порошок) та зв'язуючі матеріали (кам'яновугільний пек). Екзотермічну суміш у вигляді брикетів завантажують у розливальний ківш перед випуском сталі з конвертера.

У конвертери комбінованого дуття разом із подаванням кисню зверху вводять різні присадки через дуттьові пристрої, які встановлені в днищі. За такою технологією можна регулювати процес шлакоутворення в конвертері шляхом зміни режимів дуття та збільшення кількості сталевих брухту на плавку. За рахунок інтенсивного перемішування металу в конвертері підвищується вихід придатного металу, шлак менше окислюється, повніше відбуваються процеси зневуглицювання, десульфурації та дефосфорації сталі.

При донному дутті кисень подають через пористі вогнетривкі блоки або через фурми, що встановлені в днищі конвертера. Для підвищення

стійкості днищ і керамічних фурм кисень подають знизу у вигляді струменів, оточених кільцевою захисною оболонкою із вуглеводнів. Така оболонка переміщує зону інтенсивного окиснення домішок і тепловиділення в рідкому металі від фурм у глибину ванни.

На комбінатах із повним металургійним циклом рідкий чавун із доменного цеху передають по залізничній колії в ковшах місткістю 80-140 т у міксерне відділення. У міксерах чавун різних плавок усереднюють за хімічним складом і температурою. Потім його переливають у ківш і перевозять в конвертерне відділення. У вітчизняних цехах використовують міксери місткістю 600, 1300, 2500 т для конвертерів на 50, 150, 250, 350 т чавуну. Такий запас чавуну в міксерах забезпечує безперебійну роботу конвертерів.

2.5.3. Виробництво сталі в мартенівських печах

За мартенівським процесом виробляють сталі в полум'яній відбійній печі з регенераторами. Спочатку цей процес застосовували для переробки металевих брухту, який непридатний для використання в конвертерах. Потім цю технологію почали використовувати для переробки чавуну й брухту в різних їх співвідношеннях. Залежно від складу шихти існує два види мартенівського процесу. Скрап-процес, у якому основною шихтою є сталевий брухт. Крім сталевих брухту, у піч завантажують твердий чавун (25-40% від маси шихти), який розплавляється за меншої температури, ніж сталь. У скрап-рудному процесі використовують рідкий чавун (55-75% від маси металевих шихти).

Крім вказаних видів мартенівського процесу, відомі скрап-вугільний процес, у якому шихта складається зі 100% твердого брухту з добавкою вугілля, і рудний процес, коли в піч завантажують тільки рідкий чавун без додавання брухту.

Залежно від виду вогнетривких матеріалів, які використовують для футерівки печі, мартенівські процеси виплавки сталі поділяють на два типи. Кислий, за яким плавильну піч футерують динасовою цеглою, а наварну подину в ній роблять із кварцового піску або кварцитів. До другого типу відноситься основний процес, у якому мартенівську піч футерують магнезитом, магнезитохромітом і частково доломітом.

Мартенівські печі (рис. 2.13) працюють на газоподібному паливі (коксово-доменна суміш, природний газ) і на мазуті. За об'ємом металу, який виплавляють, мартенівські печі поділяють на печі малої (до 125 т), середньої (125-300 т) та великої місткості (до 900 т).

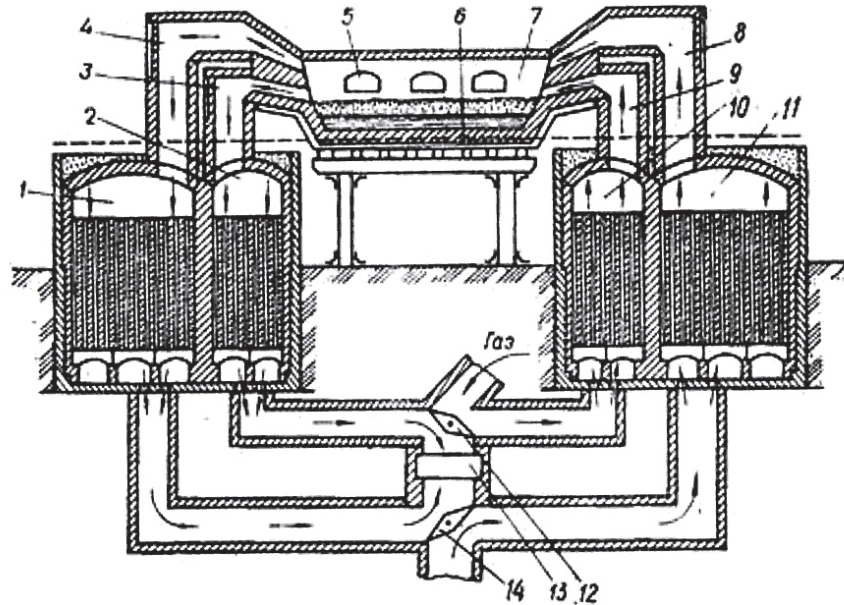


Рис. 2.13. Схема мартенівської печі:

1, 2, 10, 11 – регенератори; 3, 9 – канал для газу; 4, 8 – канал для повітря;
5 – вікно; 6 – подина; 7 – робочий простір печі;
12, 14 – перекидні клапани; 13 – труба.

Мартенівська виплавка сталі за скрап-рудним процесом складається з таких періодів:

- заправка печі (поточний ремонт футерівки перед плавкою металу);
- завалка твердої шихти;
- нагрівання шихти;
- заливання чавуну;
- плавлення;
- кипіння ванни (доводка);
- розкислення та легування;
- випуск металу.

Упродовж плавки в піч подають паливо, при згорянні якого утворюється високотемпературний факел. Під дією цього факела нагрівається футерівка печі та шихта. Приблизно 85-95% теплоти від факела до ванни передається випромінюванням, і 5-15% - конвекцією. У процесі плавки в мартенівському агрегаті з металу видаляються переважно Si, Mn, C, P та S. При цьому Si, Mn і P переходять у вигляді оксидів

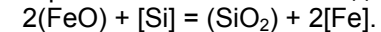
у шлак, вуглець – у газоподібні оксиди, що надходять в атмосферу печі. Сірка переходить у шлак у вигляді сполук із Ca і частково з Mg і Mn.

Основними джерелами утворення шлаку є:

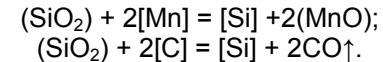
- продукти окислення домішок Si, Mn, P у металі з утворенням SiO_2 , MnO_2 , P_2O_5 ;
- продукти руйнування футерівки агрегату – MgO , CaO в основних печах і SiO_2 – у кислих;
- забруднення шихти: пісок і глина, тобто SiO_2 та Al_2O_3 ; міксерний шлак, що містить: 18-35% SiO_2 , 2,5-5,0% Al_2O_3 , 3,0-7,0% CaO , 2,5-7,0% FeO , 17-40% MnO , 7-32% MnS ;
- оксиди та іржа, що покривають брукхт: Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO ;
- додаткові матеріали (вапняк, вапно, залізна руда, агломерат, манганова руда), із яких у шлак надходять оксиди: CaO , Fe_2O_3 , MnO , SiO_2 , Al_2O_3 .

В основних мартенівських печах виплавляють понад 100 марок легованої сталі, зокрема 60% хромистих, 30% марганцевих, 6% кремнієвих, а також сталі, до складу яких входять Mo, Ti та інші елементи.

У кислій печі відбуваються два протилежні процеси – окиснення і відновлення кремнію. Кремній окислюється оксидом заліза за реакцією:



Відновлення кремнію зі шлаку відбувається також марганцем та вуглецем:



У результаті цих реакцій концентрація кремнію в рідкому металі підвищується.

Для підвищення продуктивності агрегатів проводять інтенсифікацію процесів плавки металу за рахунок:

- швидкого спалювання палива в робочому просторі печі за рахунок збагачення повітря киснем;
- вдування кисню у ванну для прискорення окислення вуглецю;
- подавання кисневого струменя на підігрітий та подрібнений брукхт для прискорення його розплавлення;
- подавання кисню в топливний факел під час завалки та на початку плавки з подальшим окисленням ванни на останніх етапах плавки і в процесі доведення металу.

Використовують також двованні печі – це агрегати з двома плавильними ваннами. У першій ванні розплавляють шихту, а в другій – доводять метал до необхідного хімічного складу перед випуском сталі. Технологія одержання сталі у двованних печах принципово не відрізняється від процесу плавки в звичайній мартенівській печі.

2.5.4. Виплавка сталі в електропечах

Для виробництва високоякісних сталей і сплавів використовують дугові, індукційні, плазмово-індукційні, вакуумно-індукційні, вакуумно-дугові, електронно-променеві печі. Основну масу електросталі виплавляють у дугових печах. В електричних печах можна створювати і точно регулювати температуру металу, проводити плавку сплавів в окисній, відновній і нейтральній атмосфері або у вакуумі. Це дає можливість виплавляти сталь будь-якого складу, із низьким вмістом домішок і неметалевих включень.

Найпоширенішими нині є трифазні дугові печі з трьома електродами і непровідною подиною (рис. 2.14). За принципом нагрівання вони належать до типу дугових печей прямої дії. У таких плавильних агрегатах електричні дуги горять між електродами й металевою шихтою або розплавом. Дугові печі випускають місткістю: 0,5; 1,5; 3; 6; 12; 25; 50; 100; 200; 300 і 400 т сталі.

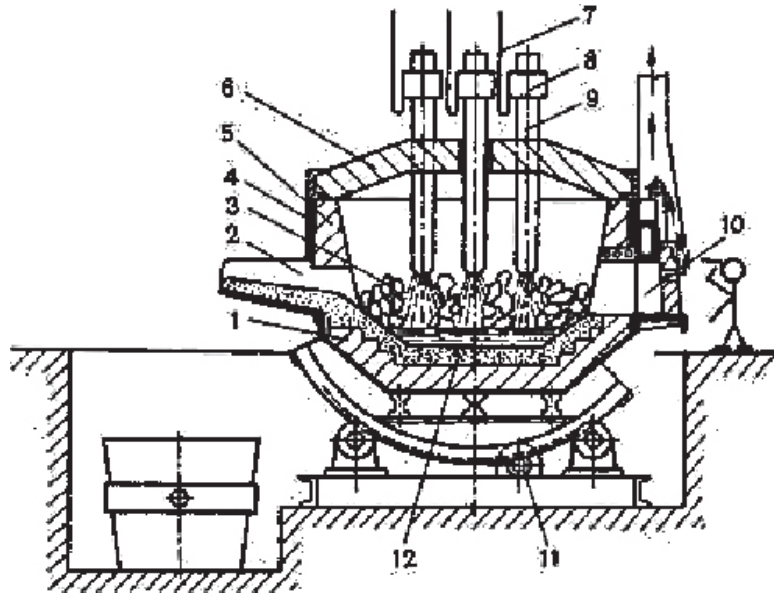


Рис. 2.14. Схема трифазної дугової печі:

- 1 – плавильний простір; 2 – зливний жолоб; 3 – електрична дуга;
4 – сталевий кожух; 5 – стінки печі; 6 – склепіння печі; 7 – кабелі;
8 – електродотримачі; 9 – електрод; 10 – робоче вікно;
11 – привід печі; 12 – под печі.

Дугова електропеч складається з робочого простору з електродами і струмовідводами та механізмів, що забезпечують нахилання печі та переміщення електродів. За способом завантаження дугові печі поділяють на два типи: із подачею шихтових матеріалів зверху і через робоче вікно. Печі із завантаженням зверху поділяють на три типи: із корпусом-ванною, яке викатується, з відкатним або поворотним склепінням.

В електросталеплавильному виробництві зазвичай використовують графітові електроди, які виготовляють із малозольних нафтового, пекового та сланцевого коксу. До вказаного коксу додають штучний графіт і зв'язувальну речовину (кам'яновугільний пек і смола). Суміш пресують і спочатку випалюють у газових печах за температури 1300°C, а потім спікають в електричних печах при 2500–3000°C.

Електроди виготовляють у вигляді циліндрів діаметром 100–810 мм і висотою 1500 мм. Для з'єднання електродів використовують гнізда в їхніх торцях із гвинтовою різьбою. У гнізда загвинчують графітовий ніпель, на якому за допомогою різьби закріплюють наступну частину електроду.

Основною складовою шихти в електроплавильних агрегатах є сталевий брухт (75–100)%. Брухт повинен бути не дуже окисненим, без іржі, не містити домішок кольорових металів. Кількість нікелю та міді в брухті повинна бути мінімальною, а фосфору – не перевищувати 0,05%. Останнім часом збільшується використання в шихті металізованих окатків і губчастого заліза – продуктів прямого відновлення руд.

Шлакоутворювальними матеріалами в основних електричних печах є вапно, вапняк, плавиковий шпат, боксит, шамотний бій. У кислих агрегатах використовують кварцовий пісок, шамотний бій, вапно. В якості окисників у цих печах застосовують залізну руду, окалину, агломерат, залізорудні окатиші, газоподібний кисень.

Плавку сталі в основній дуговій електропечі проводять одним із двох способів:

- із повним окисненням металу та використанням свіжих шихти й легувальних елементів;
- переплавом легованих відходів без окиснення або з частковим окисненням розплаву газоподібним киснем.

При плавці сталі першим способом в окисний період у дугову печ подають залізну руду або вводять газоподібний кисень. При одержанні сталі за другим способом окиснення металу в деяких випадках не проводять, а використовують нетривалу продувку розплаву газоподібним киснем.

Процес дугової плавки сталі з повним окисненням металу складається з таких технологічних операцій:

- заправка печі;
- завалка шихти;
- плавлення шихтових матеріалів;
- окисний період;
- відновний період;
- доводка металу (при необхідності) та його випускання.

Дугові печі постійного струму мають переваги (менше шуму і пилу, вище к.к.д. та працездатність, менші витрати електродів) перед плавильними агрегатами змінного струму. У промисловості введено в дію декілька типів печей: одно-, дво-, трьох- і чотирьохелектродних, які відрізняються за конструкцією подового електрода, ванни печі та наявністю випрямлячів струму. Найбільше розповсюдженими є одноелектродні печі постійного струму. У такій печі графітовий електрод є катодом, а метал, що контактує з подовим електродом, – анодом. По мірі розплавлення металу в шихті утворюється велика порожнина, у якій горить довга електрична дуга. У процесі плавки в порожнину можливе обвалювання шихти, при якому відбувається коливання ванни й утворюються бризки металу. Однак ці явища істотно не впливають на стабільність горіння дуги та витрату електроду.

Інколи економічно вигідним є застосування комбінованих способів плавки в дугових електропечах. До таких технологій одержання сталі відносяться дуплекс- (кисневий конвертер – дугова електропіч) або триплекс-процес (вагранка – конвертер – дугова електропіч).

Виплавка сталі за дуплекс-процесом має такі переваги:

- зростає продуктивність електропечей;
- знижується витрата електроенергії на 250-300 кВт·год/т;
- зменшується витрата електродів на 2,5-3,0 кг/т;
- використовуються електроди меншого діаметра.

При плавці сталі в індукційних печах відбувається інтенсивна циркуляція рідкого металу за рахунок взаємодії електромагнітних полів індуктора з вихровими струмами в розплаві. Перевагами індукційної плавки є високі к.к.д. нагріву металу та продуктивність печі. Головним недоліком такої технології є низька активність шлаку по відношенню до металу. Це обумовлено тим, що шлак в процесі плавлення не нагрівається індуктором і залишається холодним в порівнянні зі сталлю. У результаті цього шлак практично не взаємодіє з рідким металом.

Індукційні печі мають такі переваги, порівняно з дуговими:

- відсутність високотемпературних дуг, що зменшує поглинання водню й азоту та вигорання металу й легувальних елементів під час плавлення;
- невеликі габаритні розміри печей, що дає змогу розміщувати їх у закритих камерах і вести плавку та розливання у вакуумі або атмосфері інертного газу;
- інтенсивне перемішування розплаву, що сприяє рівномірному розподілу температури й хімічних елементів по об'єму ванни.

2.5.5. Позапічне рафінування, розкислення та легування сталі

Вимоги до якості сталі постійно зростають, і вони не можуть бути забезпечені використанням звичайних технологій виплавки сплавів у конвертері, дуговій, мартенівській або індукційній печах. Тому для виготовлення якісної металопродукції широко застосовуються різні способи позапічної обробки сплавів. Позапічне рафінування, розкислення та легування сталі проводять у ковшах, ковші-печі та спеціальних агрегатах. Сталь обробляють в умовах розрідження над розплавом (вакуумування), продувають інертними або активними газами та порошкоподібними реагентами, пропускають краплі металу через "синтетичний" шлак, що спеціально готується, використовують магнітогідродинамічні, ультразвукові та інші дії на розплав.

При обробленні металу за допомогою вакуумування ефективно видаляється зі сталі водень і азот. Даний процес очищення прискорюється за рахунок зневуглюювання металу та видалення бульбашок CO, які активно перемішують метал. Оскільки парціальний тиск H_2 і N_2 у цих бульбашках близький до нуля, то відбувається дифузія вказаних газів у газове середовище та видалення їх із рідкого металу.

Продування металу інертними газами дозволяє знизити вміст газів і неметалевих включень у сталі. Метал при цьому інтенсивно перемішується газом, що сприяє усередненню його складу. На газових бульбашках адсорбуються неметалічні включення і виносяться на поверхню із розплаву.

Перемішування шлаку з металом (емульгування) дає змогу інтенсифікувати перехід у шлак S, P, O_2 у вигляді неметалевих включень. Зазвичай "синтетичний" шлак використовують для видалення сірки,

оскільки основою його є СаО. Шлак заздалегідь розплавляють, а для зниження температури плавлення в нього вводять оксиди, фториди та інші хімічні сполуки.

При обробці сталі порошкоподібними матеріалами забезпечується максимальне контактування з розплавом реагентів, які в потоці газу надходять у рідкометалеву ванну. Газом-носієм може бути окисник (кисень або повітря) або відновник (природний газ). Для транспортування в розплав порошків використовують також і азот. Для видавлення сірки зі сталі в струмені аргону вдувають у рідкий метал суміш СаО і СаF₂. Для очищення від фосфору сталь обробляють сумішшю, яка складається з СаО, руди та СаF₂. Таку суміш уводять в розплав у струмені кисню.

РОЗДІЛ 3

ВИРОБНИЦТВО ФЕРОСПЛАВІВ

Феросплави – це сплави заліза з різними хімічними елементами, які використовують для розкислення й легування сталі, одержання різних видів чавуну та спеціальних сплавів. Промисловість виробляє близько 150 різних видів та марок феросплавів, до складу яких у різному співвідношенні входить 25 елементів. До них належать більшість легких (Mg, Ca, Sr, Ba, Al, B, Ti), частина рідкісних і розсіяних (V, W, Mo, Nb, Ta, Ce, Y, Sc) та важких (Co, Mn, Ni, Cr) металів, а також неметалів (Si, P, Se, N).

Історія розвитку виробництва феросплавів складається з двох періодів. У XIX столітті феросплави отримували лише із руд у доменних печах. Із початку XX століття поширюється виробництво феросплавів у електропечах. Нині основну кількість феросплавів одержують у дугових електропечах із використанням різних відновників (вуглецю, кремнію, алюмінію, та інших).

Україна має розвинену феросплавну промисловість, яка за обсягами виробництва практично забезпечує потреби металургійного комплексу. Сумарна потужність вітчизняних заводів перевищує 2 млн. т. феросплавів на рік. Сплави марганцю, кремнію з залізом та деякі лігатури виплавляють на Нікопольському, Запорізькому і Кадіївському феросплавних заводах, Побузькому феронікелевому комбінаті (сплави нікелю й хрому з залізом), Запорізькому алюмінієвому комбінаті (сплави кремнію з алюмінієм). На Донецькому хіміко-металургійному заводі позапічним способом одержують сплави молібдену та ванадію з залізом, а на Краматорському металургійному заводі в доменних печах – феромарганець. Плавильні агрегати для виробництва феротитану, феромолібдену і ферованадію уведено в експлуатацію на підприємствах Кам'янського та Новомосковська Дніпропетровської області.

3.1. Класифікація та призначення феросплавів

Сучасна електрометалургія феросплавів базується на первинному відновленні металів із руд і концентратів, а також із технічно чистих оксидів. До феросплавів можна віднести лігатури та модифікатори.

Лігатура (від. лат. *ligatura* – зв'язую) – це багатокомпонентний сплав, призначений для легування металу. Лігатури одержують сплавленням різних компонентів або відновленням їх із руд і концентратів. Лігатура має меншу температуру плавлення, ніж кожний з елементів, що входять до її складу.

Модифікатор (від лат. *modifico* – видозмінюю), введення якого в розплав навіть в незначній кількості змінює структуру і властивості закристалізованого сплаву без зміни його хімічного складу. Процес введення таких компонентів в рідкий метал називають модифікуванням. Модифікатори, які адсорбуються на зародках у металевих розплавах при їхньому твердінні, гальмують ріст кристалів, і структура сплавів подрібноється. Крім того, модифікування інтенсифікує процеси утворення зародків у сплаві, що додатково сприяє подрібненню його структурні складові. При диспергуванні структури сплаву підвищуються механічні властивості литого металу.

Умовно феросплави поділяють на групи та підгрупи. Група найбільш розповсюджених феросплавів складається з трьох підгруп:

- кремністі феросплави (феросиліцій усіх марок, кристалічний кремній);
- марганцеві феросплави (високо-, середньо- і низьковуглецевий фероманган, силікоманган, металевий марганець, азотований манган, манганові лігатури);
- хромісті феросплави (високо-, середньо- і низьковуглецевий ферохром, товарний і переробний феросилікохром, металевий хром, азотований ферохром, лігатури, що містять складні композиції).

Друга група феросплавів має одинадцять підгруп:

- 1) феровольфрам;
- 2) феромолібден;
- 3) ферованадій;
- 4) сплави лужноземельних металів – силікокальцій, силікобарій, силікомагній, силікостронцій, комплексні сплави систем Fe-Si-Mg-Ca, Si-Ca-Ba-Fe, Si-Ba-Sr;
- 5) фероніобій і сплави систем Ni-Nb, Nb-Ta-Fe, Nb-Ta-Mn-Al-Si-Ti, Nb-Ta-Al;
- 6) феротитан і сплави систем Fe-Si-Ti, Ti-Cr-Al, Ti-Cr-Al-Fe, Ti-Ni;
- 7) феробор, фероборал і лігатури з бором (Ni-B, Cr-B, грейнал B-Si-Al-Zr-Ti);
- 8) сплави з алюмінієм (силікоалюміній, фероалюміній, феросилікоалюміній, сплави систем Fe-Al-Mn-Si, Fe-Mn-Al);

9) сплави з рідкісноземельними металами (РЗМ) систем РЗМ-Si, Ce-Si-Fe, РЗМ-Ni-Si;

10) феросилікоцирконій, фероалюміноцирконій;

11) феронікель, ферокобальт.

Назва феросплаву (російською мовою) складається з назви хімічних елементів, що входять до його складу, за винятком Fe і Si. Стосовно цих елементів прийняті латинські найменування “ферум” і “силіцій” (відповідно Ф і С), а також азоту (Н). Числа, які стоять після вказаних літер, означають вміст відповідного елементу у відсотках, за винятком ферохрому, у якому числа, що стоять після літери Х, означають вміст вуглецю в сотих частках відсотка. Наприклад, ФХ800, ФХ25 – ферохром із вмістом вуглецю відповідно 8 і 0,25%; ФМн75У7С4 – 75% марганцю, 7% вуглецю, 4% кремнію; ФСХ40 – феросилікохром із вмістом 40% хрому.

При маркуванні феросплавів вводять додаткову інформацію. Про способи виробництва (а – алюмотермічний; с – силікотермічний; в – вуглетермічний; к – конвертерний; е – електролітичний; п – переробний; г – гранульований; ш – шлаковий). Про використання феросплавів (зв – зварювальний; л – для виробництва ливарних чавунів; ел – для виробництва електротехнічних сталей; ед – для виробництва електродів). Про вміст у феросплаві шкідливих домішок (ч – відрізняється високою чистотою від шкідливих домішок; р – рафінований; нф – низькофосфористий; ф – фосфористий; нк – низькокремністий; к – кремністий; нв, св, вв – відповідно низько-, середньо- і високовуглецевий), а також про умови постачання (якщо на початку марки стоїть літера Е, то феросплав постачається на експорт).

До основних властивостей феросплавів належать температура плавлення, густина й теплові ефекти розчинення в металічних розплавах. Необхідну кількість потрібного елементу вводять при плавленні шихти або в рідкий метал при зливі його в ківш у вигляді феросплаву з відомим хімічним складом.

Феросиліцій поділяється на марки залежно від вмісту кремнію: ФС92, ФС90, ФС75, ФС70, ФС65, ФС45, ФС25, ФС20. Силікокальцій, поширенішими марками якого є СК20, СК25 та СК30, поставляють в металевих барабанах. Ці сплави додають в основному в ківш при розливанні металу для модифікування сірого чавуну. Силікомарганець вміщує 60-65% марганцю, 10-26% кремнію, решта – залізо.

Ферохром складається з 60-70% хрому та класифікується за марками залежно від вмісту вуглецю. Розрізняють низьковуглецевий ферохром – 20 марок (від ФХ001 до ФХ005), середньовуглецевий –

6 марок (від ФХ1000 до ФХ400) та високовуглецевий – 8 марок (від ФХ650 до ФХ900). Виробляють також 8 марок азотованого ферохрому, який містить від 1,0 до 6,0% азоту (ФХН100А, ФХН200А, ФХН400А та ін.). Феросилікохром випускається промисловістю 6-ти марок: ФСХ13, ФСХ20, ФСХ26, ФСХ33, ФСХ40, ФСХ48.

Феротитан має 12 марок і вміщує від 20 до 68% Ti. Марки різняться за вмістом домішок, особливо Al та Si (5-8)%, а також фосфору (0,04-0,20)%. У чавунно-ливарному виробництві в основному використовуються три марки феротитану: ФТі20, ФТі30, ФТі35.

Ферованадій вміщує 35% ванадію та ділиться на марки Вд1, Вд2, Вд3 залежно від концентрації вуглецю та інших домішок і використовується для легування чавуну з метою подрібнення зерна в ньому.

Феромолібден містить (52-60)% Mo і ділиться на марки ФМо52, ФМо58, ФМо60, ФМо55А, ФМо55Б залежно від кількості домішок.

Феровольфрам вміщує (65-80)% W, його ділять на 6 марок (ФВ80А, ФВ75А, ФВ70, ФВ70Б, ФВ65, ФВ65Б) залежно від концентрації вольфраму та домішок. Буква Б вказує на різну кількість фосфору у феровольфрамі.

Феробор випускають 4-х марок, які відрізняються за вмістом бору, кремнію, алюмінію та інших домішок (ФБ20, ФБ17, ФБ10, ФБ6), які використовують для виробництва ковкого чавуну або для мікролегування.

Ливарний феронікель одержують із окислених нікелевих руд. Марка ФН09 використовується в будь-яких плавильних агрегатах для легування чавуну та сталі і дає кращі результати порівняно з чистим нікелем. Нікель, залежно від чистоти, постачається шести марок (Н-0, Н-1, Н-1у, Нл-2, Н-3, Н-4) у вигляді виливків або гранул.

Мідь, залежно від вмісту домішок, постачається у виливках і має різні марки. При одержанні залізовуглецевих сплавів використовують найдешевшу марку МЗ, що містить 99,5% міді.

Алюміній, який в основному використовують для розкислення сталей, має марки АВ97, АВ92, АВ91, АВ88, АВ86 із різним вмістом домішок Mg, Cu, Zn, Si, Pb, Sn та інших елементів.

Магній постачається, залежно від ступеню його чистоти, у вигляді трьох марок – Мг96 (99,96% Mg), Мг95 (99,95% Mg), Мг90 (99,90% Mg). Гранульований магній (розмір гранул 0,5-1,6 мм) марок МГП-1 містить не менше 92% та МГП-2 – більше 90% Mg, хлору не більше 2,5 та 4,0%, відповідно.

Олово різних марок поставляється у вигляді чушок масою 24-26 кг та прутків. Для обробки чавуну використовують марки ОЗ і О4, які містять 98,40% і 96,35% олова відповідно.

Для додавання сурми в чавун використовують марки Су0, Су1, Су2 з масовою часткою в них 99,6; 99,4; 98,8% Sb.

Для введення в рідкий метал сплавів системи Sn-Sb використовують п'ять марок із масовою часткою стибію від 12 до 20%.

У виробництві використовують вісмут марок Ви1, Ви2. У них концентрація вісмуту складає не менше ніж 97,7 та 96,5%. Основна домішка у вісмути – це свинець, у Ви1 його міститься до 2%, а у Ви2 – до 3%.

Телур технічний випускається чотирьох марок: Т00, Т0, Т1 та Т2 з масовою часткою основного елемента 99,9; 99,8; 99,0; 96,0% у вигляді виливків або порошку сірого кольору.

Окрім феросплавів та чистих металів, при виплавці сталей та чавунів із різною формою графіту застосовують магнієві, церієві, ітрієві та інші лігатури, а також комплексні модифікатори, які містять кальцій, барій, РЗМ, тощо.

3.2. Способи одержання феросплавів

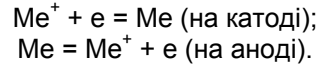
Для виробництва феросплавів використовують чотири основних способи їх одержання: доменний, електролітичний, електро- та металотермічний. Перші феросплави на основі Mn, Cr, Si були одержані в доменних печах. Такі печі дозволяють виплавляти бідний або доменний феросиліцій (9 – 15% Si), дзеркальний чавун (10 – 25% Mn), ферофосфор (до 15% P), високовуглецевий фероманган. Основним недоліком доменного процесу є те, що виплавлені феросплави насичені вуглецем і мають підвищений вміст сірки та фосфору.

Електротермічний процес одержання феросплавів проводять у спеціальних установках. У таких агрегатах можна створювати високі температури за допомогою електричних дуг, які мають низьку хімічну активність, і проводити плавку сплавів у будь-якій газовій атмосфері або у вакуумі. Тому більшість феросплавів виплавляють електротермічним способом.

Металотермічний процес ґрунтується на використанні теплоти хімічних реакцій для відновлення оксидів потрібних металів алюмінієм, кремнієм, іноді – кальцієм, магнієм і натрієм. У даному процесі можна для відновлення оксидів одночасно використовувати алюміній і кремній.

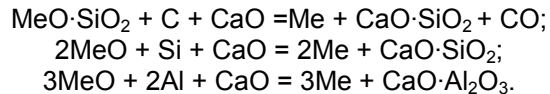
Електролітичний процес дозволяє одержувати метали із водних розчинів або розплавлених солей шляхом електролізу. Застосовують

цей спосіб для виробництва особливо чистих металів. Під час електролізу розчинів на аноді відбувається реакція окислення, а на катоді – відновлення:



При безперервному процесі шихту постійно завантажують у відновну електропеч із закритим колошником. Рідкий феросплав, що одержують, і шлак періодично або безперервно випускають із електропечі (за аналогією отримання чавуну доменним процесом). Термін “закритий колошник”, тобто закритий верхній горизонт печі, означає, що рівень металозавалки в плавильному просторі весь час підтримується постійним, а розплав зверху закритий шихтою. У процесі плавлення електроди постійно занурені в шихту.

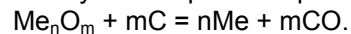
У періодичних процесах використовують визначену кількість шихтових матеріалів, призначених лише для однієї плавки. У періодичних відновлювальних процесах плавки звичайно застосовують флюси. Відновлення з оксидів різних елементів у цих процесах можна представити такими реакціями:



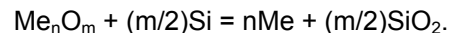
Флюс (CaO, MgO) подають у плавильний агрегат разом із шихтою для зменшення активності SiO_2 і Al_2O_3 . У всіх флюсових процесах одержання феросплавів утворюється шлак. Електротермічні процеси відносять до шлакових (або безшлакових) залежно від того, чи використовують окрему ємність (шлакову чашу) для зливання з печі шлаку.

Найважливішими характеристиками технологій виготовлення феросплавів є температури плавлення шихти, шлаку та відновлювання металів із хімічних сполук. Оптимальними вважають умови, якщо всі три зазначені температури будуть близькими за своїми значеннями.

Залежно від відновника процеси виробництва феросплавів класифікують на вуглетермічні (ВТП), силікотермічні (СТП) й алюмотермічні (АТП). У вуглецевотермічному процесі основним продуктом реакції відновлення металу є оксид вуглецю, який постійно видаляється із плавильної ванни, що забезпечує необоротність реакції:

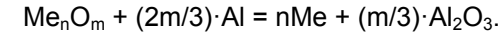


Силікотермічне відновлення металів із оксидів відбувається за такою реакцією:



У силікотермічних процесах для відновлення металів кремній звичайно використовують у вигляді силікомангану, феросиліцію, феросилікохрому, які одержують заздалегідь вуглетермічним способом.

Алюмотермічний процес одержання феросплавів відбувається за реакцією:



При алюмотермічному відновленні металів виділяється значна кількість додаткової теплоти, яка витрачається на реалізацію технології. До переваг алюмотермічних процесів також належать: можливість відновлення багатьох елементів із хімічною спорідненістю до кисню меншою, ніж у алюмінію; одержання сплавів і чистих металів із низькою концентрацією вуглецю і домішок; простота процесу та невеликі витрати на його реалізацію; можливість використання у виробництві високоглиноземистих шлаків та інші.

3.3. Печі для виплавки феросплавів

Феросплавні печі за призначенням бувають відновними або рафінувальними, а за конструкцією – відкритими, напівзакритими і герметизованими. Залежно від форми плавильної ванни, печі бувають круглими, прямокутними, трикутними й овальними. За способом видачі металу та шлаку печі поділяють на стаціонарні та ті, що нахилиються.

У феросплавній промисловості широке застосування знайшли круглі трифазні печі, електроди в яких розміщені у вигляді трикутника. При роботі цих печей плавильні зони в шихті під кожним електродом з'єднуються між собою.

Для виробництва феросплавів використовують також прямокутні шестиелектродні печі з трьома парами однофазних електродів (три однофазні печі зі спільною ванною). Такі печі відрізняються високою надійністю в роботі й простотою завантаження в них шихти. У цих плавильних агрегатах краще регулюється відстань між електродами залежно від електричного опору шихти.

Для виплавки рудновапняного розплаву при одержанні феросплаву з низькою концентрацією вуглецю застосовують печі, що нахилиються (рис. 3.1). Низьковуглецевий ферохром виплавляють також у вакуумних печах опору та індукційних. Для азотування феросплавів використовують компресійні печі різних типів (рис. 3.2).

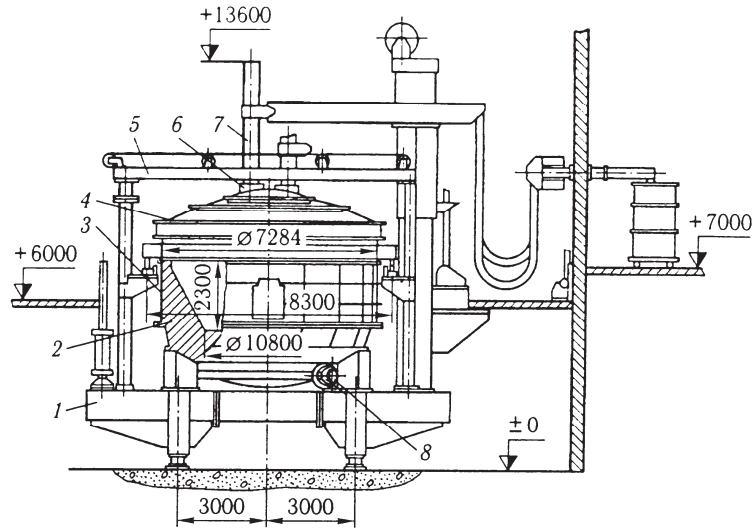


Рис. 3.1. Піч для виплавки рудно-вапняного розплаву:

1 – механізм нахилення печі; 2 – футерівка; 3 – кожух; 4 – склепіння печі;
5 – механізм підйому склепіння; 6 – ущільнення електроду; 7 – електрод;
8 – механізм обертання ванни.

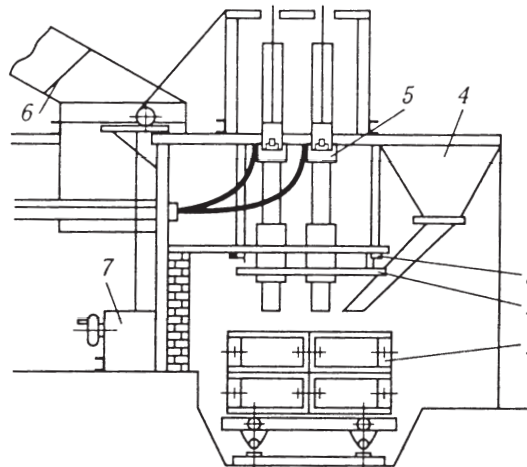


Рис. 3.2. Агрегат для виплавки азотованого ферохрому:

1 – плавильний горн; 2, 3 – теплоізоляційні екрани;
4 – завантажувальний бункер; 5 – електродотримачі;
6 – витяжний зонд; 7 – механізм підйому електродів.

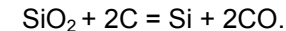
Важливими елементами в феросплавних печах є електроди. На рафінувальних феросплавних печах установлюють графітові електроди. Рудовідновлювальні печі, особливо значної потужності, обладнують самоспівними електродами. Такий електрод складається зі сталевого кожуха, у якому розміщена самоспівна маса. Для приготування маси використовують термоантрацит, доменний та ливарний кокс, у якості зв'язуючого – кам'яновугільний пек. Крім цих матеріалів, для одержання самоспівної маси застосовують також природний графіт, карбід кремнію, відходи графітових матеріалів, олію тощо.

3.4. Процеси одержання феросплавів

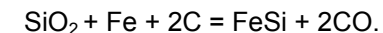
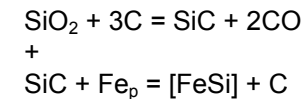
3.4.1. Виробництво феросиліцію

Феросиліцій використовують для розкислення та легування сталі й чавуну, а також як відновник у виробництві деяких металів та сплавів. В електричних печах виплавляють різні марки феросиліцію зі вмістом кремнію в них 18-95%. Шихтою в цих процесах є кварцити, що містять 95% SiO_2 , < 0,02% P, при обмеженій кількості шлакоутворювальних домішок (глинозему) в них. Кварцит перед завантаженням у піч подрібнюють до розмірів 25-80 мм і відмивають від глини. Відновником при виплавці феросиліцію ФС45 і ФС75 є подрібнений (фракція 10-25 мм) металургійний коксик. Основними вимогами до коксика є низькі зольність і вміст летучих речовин у ньому.

Феросиліцій одержують в електричних печах, плавильна ванна яких викладено вуглецевими блоками, а верхня частина – шамотною цеглою. У печі розташовано дві льотки для випускання сплаву – робоча і резервна. Процес відновлення кремнію в цих печах протікає за двома реакціями. Перша ендотермічна, яка відбувається при температурах вище 1950°C:



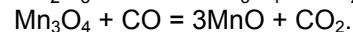
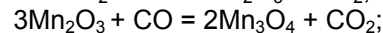
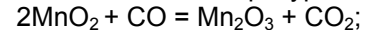
Друга реакція проходить за температури 1500°C з утворенням проміжних продуктів:



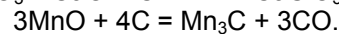
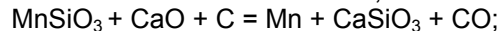
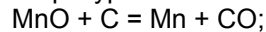
Плавку феросиліцію проводять безперервно при занурених в шихту електродах. Відстань від кінців електродів до подини при плавленні шихти становить 300-600 мм. Під час завантаження матеріалів у піч намагаються створити навколо електродів конус із насипної шихти, який перевищує рівень металозавалки.

3.4.2. Виробництво феро- та силікомарганцю

Феро- та силікомарганець використовують для розкислення й легування багатьох марок сталей. Звичайні конструкційні сталі містять до 0,6% Mn, а леговані – від 0,8 до 13% Mn. Шахтою для приготування вуглецевих феро- та силікомарганцю є марганцеві руди, коксик і сталева стружка. Марганець у процесі плавлення відновлюється за схемою: $MnO_2 = Mn_2O_3 = Mn_3O_4 = MnO = Mn$. Вищі оксиди марганцю, що розташовані до MnO, відновлюються за температур 200 – 500°C:



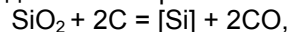
За наявності вапна MnO створює силікати, які разом із ним відновлюються вуглецем за температури 1200°C за реакціями:



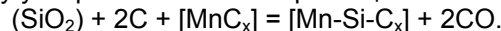
Процес відновлення вуглецевого феромарганцю проводять без додавання вапна. При цьому одержують, окрім вуглецевого феромарганцю, ще й безфосфористий марганцевий шлак (40-50% MnO і 0,02-0,05% P). Такий шлак використовують замість марганцевої руди для приготування силікомарганцю або низькофосфористих марганцевих сплавів.

Силікомарганець – це комплексний розкислювач, який широко використовують при виплавці сталей у кисневих конвертерах, електричних та мартенівських печах. Верхня межа допустимого вмісту фосфору в силікомарганці складає 0,35%.

У процесі утворення силікомарганцю спочатку відновлюються вищі оксиди маргану MnO, Mn_2O_3 і Mn_3O_4 при взаємодії їх з CO, а потім MnO за реакцією прямого відновлення до карбіду. У зоні високих температур полегшується відновлення кремнію із кремнезему в розплаві:



також при цьому утворюється силікомарганець:



Виплавку силікомарганцю проводять безперервним способом при постійному завантаженні шихти в піч по трубопроводах із бункерів.

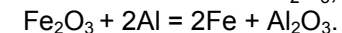
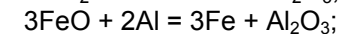
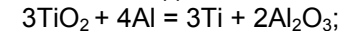
3.4.3. Виробництво вуглецевого ферохрому

Хром як легувальний елемент входить до складу багатьох сталей і сплавів. Для виплавки ферохрому застосовують хромову руду, мінералами якої є хромшпінеліди, що містять до 62% Cr_2O_3 та оксиди FeO, MgO, Al_2O_3 , SiO_2 . Для відновлення хрому з оксидів застосовують відсортований коксик розміром 10-25 мм, що містить не більше ніж 0,5% сірки і 0,04% фосфору. Із оксидів FeO, що містить хромову руду, у феросплав надходить визначена кількість заліза. Для виробництва сплавів феромангану та ферохрому з низькою концентрацією вуглецю як відновник використовують кремній. Останнім часом розроблено одностадійний спосіб одержання ферохрому. Цей процес реалізують шляхом замішування у вапняно-рудний розплав (28-32% Cr_2O_3 , 40-45% CaO, 6-8% Al_2O_3 , 8-10% MgO, 2,5-3% SiO_2 , < 10% Fe_2O_3) рідкого силікохрому (50% Si, 30% Cr, 0,02-0,03% C). Рудновапняний розплав випускають у ківш, що футерований магнезитовою цеглою, а потім в нього заливають рідкий силікохром. Співвідношення між кількостями розплавів обирають таким, щоб кремній, який міститься в силікохромі, повністю відновив хром та залізо з рудновапняного розплаву. Цим способом одержують ферохром, концентрація вуглецю в якому складає 0,01-0,05%.

3.4.4. Виробництво феротитану

Стандартний феротитан містить, мас. %: 23-30 Ti, < 0,20 C, 6-8 Al, < 4 Cu, 4-6 Si. Мідь, алюміній та кремній є небажаними домішками, але завжди присутні в сплаві. Цей феросплав використовують для зв'язування вуглецю в карбід титану в кислототривких нержавіючих сталях. У конструкційні сталі титан вводять у кількості 0,1-0,2% для кінцевого їх розкислення та подрібнення литої структури.

Феротитан одержують алюмотермічним способом із шихти, що складається з ільменітового концентрату, залізної руди, алюмінію та вапна. Ільменітовий концентрат, який містить 40-42% TiO_2 , 50-55% (FeO + Fe_2O_3) відділяють з титаномagnetитової руди шляхом магнітної сепарації. Для відновлення титану та заліза використовують алюмінієвий порошок (фракція ≤ 2 мм). Основними хімічними реакціями, що відбуваються при відновленні оксидів є:



Для одержання феротитану на дно плавильної ванни з бункера завантажують ~ 500 кг шихти. Запальну суміш, що складається з магнієвої стружки та селітри, поміщають в центр засипаного шару шихти і запалюють її електричною іскрою. Від нагріву запальною сумішшю починається екзотермічне відновлення оксидів у шихті. Із бункера в плавильну ванну рівномірно за допомогою лотка або шнека постійно подають шихтові матеріали. Екзотермічний процес відновлення оксидів у шихті проходить достатньо інтенсивно. Проплавлення завалки, яка містить 4 т концентрату, триває 12-15 хв. Ступінь відновлення титану при цьому становить 72-75%.

3.4.5. Процес одержання ферованадію

Ферованадій переважно використовують у виробництві хромова-надієвих конструкційних і швидкорізальних сталей, а також жароміцних сплавів. Ванадій навіть при малій (0,04-0,08%) концентрації значно зміцнює конструкційні сталі.

Сировиною для одержання ванадію є залізні руди, у яких його вміст не перевищує 0,3-0,5% у вигляді оксиду (V_2O_3). Із руди спочатку отримують оксид п'ятивалентного ванадію (V_2O_5), який потім відновлюють в електропечах за допомогою кремнію або алюмінію. Через незначну кількість ванадію в рудах застосовують пірометалургійний спосіб його вилучення, тобто комбінацію піро- і гідрометалургійних процесів. Основні стадії цієї технології такі:

- збагачення та підготовка руди, залізо-ванадієвий концентрат піддають агломерації або окускованню;
- виплавка чавуну з агломерату або окатків залізо-ванадієвого концентрату, що містить 0,4-0,8% ванадію. При плавці чавуну відновлюється 80-90% ванадію, а одержаний метал містить 0,4-0,6% ванадію;
- окислення ванадію, що міститься в чавуні, проводять у конвертері. При цьому ванадієвий шлак, який містить 7-10% оксидів $FeO \cdot V_2O_5$, видаляють. Напівпродукт, що залишається в конвертері після зливання ванадієвого шлаку, переробляють на сталь. Шлак спрямовують на гідрометалургійну переробку для видалення з нього оксидів ванадію.

Процес вилучення оксидів ванадію з конвертерного шлаку гідрометалургійним способом складається з таких етапів:

- а) шлак змішують з содою Na_2CO_3 або сильвінітом $NaCl \cdot KCl$ і проводять окисне відпалювання в трубчастих оберткових печах

при температурі 800-850°C. За цих температур у шлаковій суміші утворюється ванадат натрію $Na_2V_2O_9$;

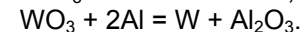
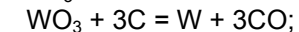
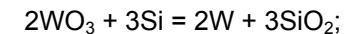
- б) шлак після відпалювання вилугують водою, а потім 60%-м розчином H_2SO_4 . На фільтрах виділяється осад, у якому концентрація ванадію досягає 25-30 г/л;
- в) осад просушують і переплавляють у полум'яній печі за температури 750°C. У результаті цього одержують технічний оксид ванадію, який містить 80-90% V_2O_5 ;
- г) із технічного оксиду ванадію в електропечі одержують ферованадій у дві стадії: спочатку відновлюють частину оксиду ванадію феросиліцієм із додаванням алюмінію. На цій стадії одержують сплав, що містить 21-23% кремнію й відвальний шлак, у якому ванадію лише 0,35%. На другому етапі сплав рафінують від кремнію іншою частиною оксиду ванадію V_2O_5 і одержують ферованадій, що містить 45-50% V, ~1,5% Si, та шлак з концентрацією 10-15% V_2O_5 в ньому. Така технологія забезпечує ступінь вилучення ванадію (із урахуванням втрат на всіх технологічних операціях від руди до феросплаву), у межах 60-65%.

3.4.6. Виробництво феровольфраму

Вольфрам використовують для легування сталей із метою підвищення їх міцнісних, пластичних та ударних характеристик, а також для зменшення можливості утворення гарячих тріщин у сплавах при кристалізації.

Для виплавки феровольфраму застосовують концентрат, який містить 55-65% WO_3 , 4-5% SiO_2 , 2-3% CaO та інші домішки. Для одержання сплавів із вмістом вольфраму близько 70% як відновники використовують нафтовий та пековий коксик і феросиліцій марок ФС65 або ФС75. У випадку приготування сплавів із великою (>70%) концентрацією вольфраму відновником є алюміній.

Оксиди вольфраму порівняно легко відновлюються кремнієм, вуглецем і алюмінієм:



Вуглецево-силікотермічна технологія, яку реалізують у рудовідновлюваних печах із магнезитовою футерівкою, дозволяє виплавляти сплави зі вмістом вольфраму до 70%. Умовно виділяють три періоди

плавки, що різняться за фізико-хімічними процесами й технологічними операціями. Температура плавлення феровольфраму близько 2600°C, і він має велику в'язкість, що не дозволяє випускати розплав із печі через лютку. Тому феровольфрам вичерпують із печі сталевими ложками, які охолоджують разом зі сплавом водою.

Сплави зі вмістом понад 80% вольфраму виплавляють алюмотермічним способом. При цьому використовують шихту, до складу якої входять вольфрамовий концентрат, залізна окалина, первинний алюміній і вапно. Плавку проводять у дуговій печі, обладнаній з'ємною ванною з магнезитовою футерівкою.

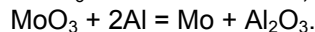
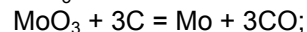
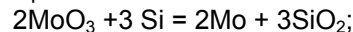
Перед плавкою на подину печі завантажують шихту й термічну суміш (алюмінієвий порошок із залізною окалиною), яку запалюють під електродами печі. Після утворення на подині розплаву електроди опускають і підвищують електричну потужність печі. У процесі плавлення шихти електроди постійно занурені в шлак для оптимального його нагріву та осадження на подину печі крапель відновленого металу.

У кінці плавки шлак додатково відновлюють подрібненим алюмінієм (стружкою) і випускають його з печі. У плавильній ванні залишається злиток феровольфраму і невеликий шар сплаву з підвищеним вмістом домішок, який потім направляють для рафінувального переплаву. Така технологія забезпечує ступінь вилучення вольфраму із його концентрату до 99%.

3.4.7. Технологічний процес одержання феромолібдену

Феромолібден переважно застосовують у виробництві інструментальних та корозійностійких сталей. Для одержання феромолібдену використовують молібденовий концентрат, який містить 50-58% Mo, 14-16% CaO, 2-3% FeO, 1,2-1,5% MgO, 0,6-0,8% Al₂O₃ та невелику кількість домішок кольорових металів (Sb, Bi, Zn, Cd). При одержанні феросплаву як відновник застосовують феросиліцій ФС75 і частково алюміній. У шихту вводять також залізовмісні добавки (залізняк або сталеву стружку) і шлакоутворювальні компоненти (вапно та плавиковий шпат).

Залежно від відновника, вилучення молібдену з концентрату може відбуватися за реакціями:



Приготування феромолібдену проводять у плавильній шахті, яка має сталевий корпус, що футерований шамотною цеглою і встановлений на підставку з піском. У нижній частині плавильної шахти є отвори для випускання шлаку.

Після завантаження й ущільнення шихти на її поверхні підпалюють термічну суміш (порошок алюмінію з окалиною заліза). Температуру при плавленні шихти підтримують в межах 1850-1950°C за рахунок тепла екзотермічних реакцій, що відбуваються при відновленні молібдену кремнієм із феросиліцію. Температуру термічних реакцій підвищують шляхом додавання в шихту визначеної кількості алюмінію. Зниження в'язкості шлаку, що утворюється під час відновлення молібдену, забезпечують присадкою в шихту плавикового шпату. Після закінчення процесу відновлення шлак випускають, а феромолібден у вигляді блоку продовжує охолоджуватися в печі. Кінцеве охолодження феросплаву здійснюють водою. За такою технологією одержують феросплав, вміст молібдену в якому складає 98-99%.

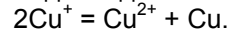
РОЗДІЛ 4

ВИРОБНИЦТВО МІДІ

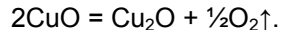
Знайомство людини з міддю відбулося в доісторичні часи. У природі вона іноді зустрічається в самородному стані у вигляді окремих кристалів та шматків різного розміру. Учені вважають, що наукова назва міді “купрум” походить від острова Кіпр, де були мідні рудники стародавніх римлян. Назва сплаву міді з оловом – бронза з'явилася пізніше і пов'язана з невеликим італійським містечком Бриндізі. Уперше високої майстерності в одержанні литва з бронзи досягли японці. Так, статую Будди в храмі Тодайзі вагою 400 т було відлито ще в 749 р.

Мідь – елемент I групи періодичної таблиці Д.І. Менделєєва, який має два ізотопи з атомними масами 63 і 65. Температура плавлення міді складає 1085°C, кипіння – 2560°C, а густина – 8900 кг/м³. Мідь має високу пластичність, що дозволяє одержувати з неї вироби під дією тиску. Електропровідність міді трохи менша, ніж у срібла, але вища, порівняно з алюмінієм, платиною та залізом. Тому мідь є основним матеріалом для електро- та радіотехніки.

Мідь у сполуках буває одно- і двовалентною:

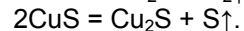
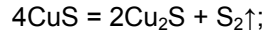


На повітрі при температурі нижче 400°C мідь повільно окислюється до CuO. При більш високих температурах на ній утворюється окалина, яка складається з CuO, Cu₂O та CuCO₃·Cu(OH)₂. При нагріванні вище температури 800°C на повітрі оксид міді розпадається на закис міді та кисень:



Закис міді плавиться при температурі 1230°C і легко відновлюється газами CO і H₂ до металу за температури близько 450°C.

Властивості сульфідів міді Cu₂S і CuS подібні до оксидів. За температури понад 450°C в нейтральній атмосфері CuS розкладається на сульфід закису та сірку:

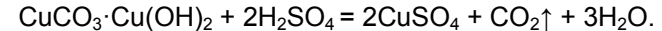


За високих температур у мідних розплавах присутній тільки Cu₂S, що плавиться за температури 1127°C. Розглянуті сульфідні при нагріванні на повітрі окислюються до CuO і Cu₂O. Цей процес часто проходить через стадію проміжного утворення CuSO₄ та основних солей – nCuSO₄·mCu(OH)₂. При нагріванні CuSO₄ до 700°C розкладається

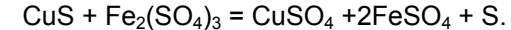
з утворенням спочатку основних солей, а потім CuO. У руді мідь, як правило, знаходиться у вигляді сірчистих сполук, оксидів і гідрокарбонатів (малахіт, алурит, куприт, халькопірит тощо).

4.1. Гідрометалургійна переробка мідних руд

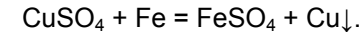
Бідні окислені та змішані руди, які важко піддаються збагаченню, переробляють за допомогою гідрометалургії. Мідь із таких руд вилугують розчинами H₂SO₄ або солями амонію. Наприклад, H₂SO₄ легко переводить у розчин малахіт, а сульфідні мінерали не реагують з H₂SO₄:



Сірчана кислота взаємодіє з міддю і одночасно з мінералами заліза. Тому в розчинах збирається сульфат заліза Fe₂(SO₄)₃, який може вступати в реакцію з сульфідами міді:

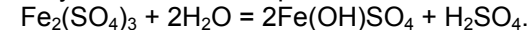


Із одержаного розчину мідь висаджують залізним скрапом за реакцією:



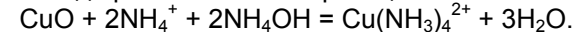
Після виділення осаду розчин повертають на вилугування. Закисне залізо в них окислюється киснем повітря до Fe³⁺, яке знову розчиняє мінерали міді з утворенням цементної міді. Одержану при цьому мідь переплавляють та рафінують.

Вилугування сполук Fe₂(SO₄)₃ може відбуватися також природним шляхом у результаті збирання води в гірських джерелах. При природному вилугуванні сульфату заліза сірчана кислота утворюється за рахунок гідролізу солей заліза за реакцією:



Із джерельних вод, які відкачують, мідь висаджують також залізом.

Вилугування міді солями амонію використовують для переробки окислених і самородних руд. Окислені мінерали легко утворюють розчинні комплексні сполуки з аміаком. Мідь вилугують шляхом пропускання через шар руди розчину вуглекислого амонію з аміаком. При цьому окислена мідь розчиняється за реакцією:



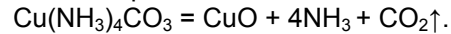
Амонійний комплекс Cu(NH₃)₄²⁺ розчинює металеву самородну мідь. При цьому утворюється одновалентна мідь:



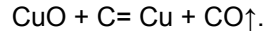
У присутності амонійних солей комплекс одновалентної міді окислюється киснем повітря і знову стає розчинником для міді:



Після накопичення міді в розчині при вилуговуванні та продувці її повітрям аміачні комплекси розкладають за допомогою пари:



Мідь одержують плавленням осаду, який випав, разом із вугіллям, а газоподібні аміак і CO_2 повертають на вилуговування:



Гідрометалургійним способом одержують біля 10-12% міді від її загального об'єму. Головним недоліком гідрометалургії є неможливість разом із міддю видаляти золото та срібло, які присутні майже в усіх мідних рудах.

4.2. Пірометалургійний спосіб одержання міді

Технологія пірометалургійного виробництва міді передбачає збагачення руди й одержання концентрату. Потім концентрат випалюють для зниження в ньому вмісту сірки й часткового переведення сульфідів міді та заліза в оксиди. Після випалювання з концентрату одержують багатий на мідь розплав сульфідів (штейн). Потім штейн продувають повітрям у горизонтальному конвертері й одержують чорнову мідь, яку рафінують за схемою (рис. 4.1). Із багатих на мідь рудних концентратів можна виплавляти штейн без попереднього випалювання сірки з нього.

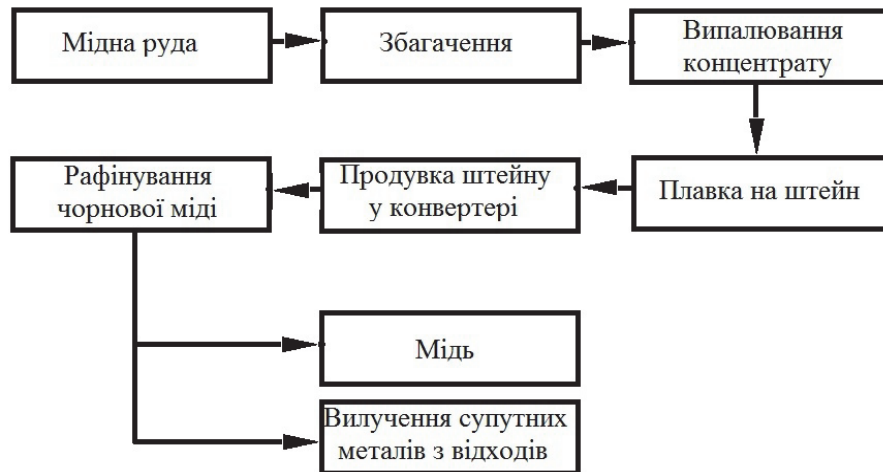


Рис. 4.1. Схема пірометалургійного процесу одержання міді.

4.2.1. Збагачення руд та випалювання мідного концентрату

Уміст міді в звичайних рудах складає 0,7-2%. Руди з більшою концентрацією міді трапляються рідко. Головні запаси – це сульфідні руди, а також колчедан. Збагачування сульфідних руд проводять шляхом флотації, у результаті якої одержують концентрати, що можуть містити до 55% міді. У більшості випадків одержують концентрати зі вмістом міді від 11 до 35%. Вилучення міді з таких концентратів складає 80-95%. Після збагачення комплексних руд із них можна вилучати інші супутні цінні елементи. Для цього застосовують селективну флотацію, яка дає змогу послідовно вилучати частки різних металів.

Процес випалювання руд використовують також для одержання бідних концентратів із кількістю міді в них 8-25%. При випалюванні з руди видаляється сірка внаслідок її окиснення. Сірку, що при цьому виділяється у вигляді SO_2 , використовують для виробництва H_2SO_4 .

Сульфіді при нагріванні полум'ям згоряють із виділенням тепла за реакцією:



У процесі випалювання подрібнені часточки сульфідів окислюються повітрям, яке потрапляє в піч (рис. 4.2) крізь отвори в поді. Під тиском повітря сульфідні часточки перебувають у безперервному русі й утворюють "киплячий" шар. По мірі випалювання концентрату збільшується товщина шару оксидів, що ускладнює проникнення газів через нього. У результаті цього горіння сульфідів затухає і може зовсім припинитися. Для інтенсифікації процесу горіння сульфіді необхідно випалювати у вигляді шматочків малого розміру.

Температура відпалювання сульфідних мінералів різна. Середній розмір сульфідних часток у мідному концентраті після флотації складає 0,07 мм. Головною складовою таких часток, що горить, є пірит, вміст якого в них досягає 40-50%. При згоранні 1 кг піриту до Fe_2O_3 виділяється 6749,4 Дж (1607 ккал) тепла, якого достатньо для випалювання концентрату. У зв'язку з цим для роботи печей не потрібно багато палива, а сам процес випалювання концентрату є порівняно дешевим.

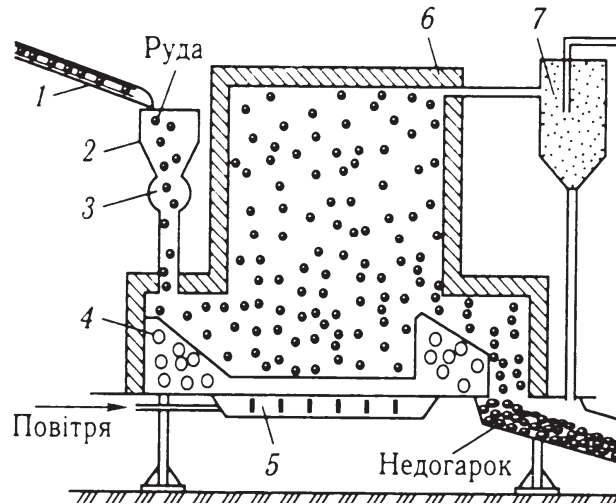
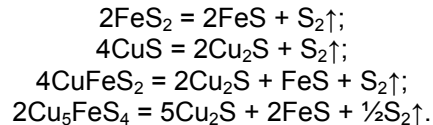


Рис. 4.2. Випалювання міді в киплячому шарі:

1 – конвеєр; 2 – бункер; 3 – дозатор; 4 – газорозподільна подина;
5 – повітряна коробка; 6 – камера печі; 7 – пиловловлювач.

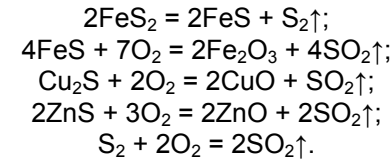
Концентрат руди подається з одного боку печі, а з іншого виходить так званий “недогарок”. Шихта добре перемішується у випалювальній печі й попередньо нагрівається теплом від горіння сульфідів. Сірчисті гази, що виходять із печі, очищають від пилу й спрямовують на виробництво H_2SO_4 . При нагріванні під час випалювання мінерали міді та заліза суттєво змінюють склад із утворенням простих сульфідів і парів сірки:



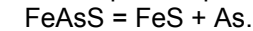
Для випалювання мідних концентратів використовують також багатоподові (до 10 робочих подів) печі з механічним перемішуванням шихти. Максимальна температура ($850^\circ C$) у таких печах досягається на середніх подах. Випалювальні печі мають мінімум один под для перемішування шихти. Зовнішній діаметр таких печей складає 6,5 м, висота – до 10 м.

Концентрат, що переміщується зверху вниз по подам випалювальної печі, нагрівається до температури, за якої настає горіння

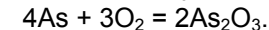
сульфідів. При цьому відбувається розкладання вищих сульфідів на прості й сірку за реакціями:



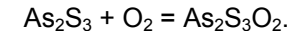
Подібним чином дисоціює арсенопірит:



Миш'як має високу пружність пари, він легко випаровується й окислюється пічними газами до As_2O_3 :



При наявності надлишку кисню в повітрі окислення оксиду миш'яку продовжується:



У випалювальній печі може відбуватися також безпосереднє окиснення арсенопіриту:

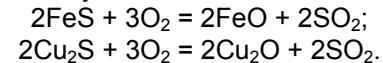


Тверді складові концентрату при його випалюванні взаємодіють між собою. Так, кислотні оксиди SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 реагують із основними FeO , CaO , Cu_2O й утворюють сполуки типу солей – силікати, алюмінати та ферити.

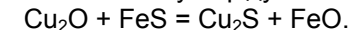
4.2.2. Технології одержання мідного штейну

Прості сульфідні заліза та міді стійкі за високих температур, тому штейн, незалежно від сировини, завжди складається з Cu_2S і FeS . Штейн має густину приблизно 5000 кг/м^3 , яка залежить від його складу. Пуста порода переходить при плавці в шлак (SiO_2 , CaO , Al_2O_3), який має густину $\sim 3000 \text{ кг/м}^3$, і його можна легко відділити від штейну. У зв'язку з цим навіть при простому розплавленні руди або концентрату мідь залишається в штейні.

Для переведення в шлак частини заліза його сульфід FeS окислюють повітрям. При цьому одночасно може окислюватися також Cu_2S :



На практиці окислюється тільки сірка, що міститься в FeS , а закис міді знову взаємодіє з залишками сульфиду заліза:



Остання реакція є основною в процесах пірометалургії, за якою мідь відділяється від заліза. При цьому одержують штейн, у якому кількість міді досягає 80%, і його називають білим.

Виплавку мідного штейну проводять у відбивних полум'яних (рис. 4.3), шахтних і електродугових печах. У процесі плавки одержують мідний штейн ($\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS}$) і шлак (FeO , SiO_2 , Al_2O_3 , CaO), у який переходять домішки з розплаву.

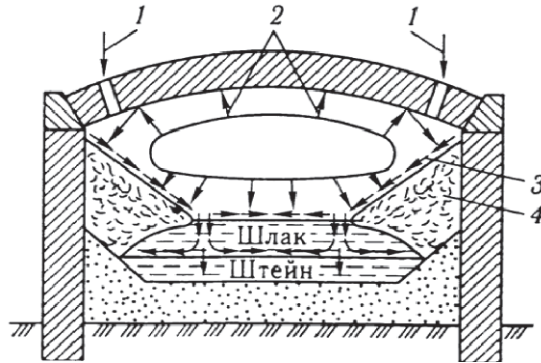


Рис. 4.3. Схема одержання штейну у відбивній полум'яній печі:

- 1 – отвори для завантаження шихти;
2 – тепловипромінювання від факела;
3 – зона розплавлення шихти; 4 – шихта.

Відбивні полум'яні печі для плавки мідних концентратів почали застосовувати наприкінці XIX-го століття. У цих печах основну частину штейну виплавляють із сирих концентратів. Нагрівають концентрат факелом, що утворюється під час спалювання вуглецевого палива в печі. Процес нагрівання концентрату супроводжується його сушінням і термічною дисоціацією вищих сульфідів та нестійких сполук. Поступово в поверхневих шарах шихти утворюється рідкий метал із сульфідних і оксидних евтектик. Штейн проходить крізь шлак і збирається в нижній частині ванни.

Якщо переробляють концентрат, який пройшов термічну обробку, механізм плавки дещо змінюється. Такий концентрат розподіляється по поверхні шлакової ванни. При контактуванні зі шлаком відбувається розчинення оксидних плівок на частках концентрату. При цьому сульфідні опускаються на дно печі й утворюють штейн.

Конструкція печі для плавлення концентратів складається з фундаменту, стін, подину, склепіння, пальників (форсунок), пристроїв для завантаження шихти та видалення з печі продуктів плавки. Для нагріву та розплавлення шихти використовують природний газ, мазут або кам'яновугільний пил. Повітря для окислення компонентів шихти підігрівають до 200-400°C. Температура газів у плавильній зоні досягає 1550-1600°C.

Відбивні полум'яні печі для плавки мідних концентратів почали застосовувати наприкінці XIX-го століття. У цих печах основну частину штейну виплавляють із сирих концентратів. Нагрівають концентрат факелом, що утворюється під час спалювання вуглецевого палива в печі. Процес нагрівання концентрату супроводжується його сушінням і термічною дисоціацією вищих сульфідів та нестійких сполук. Поступово в поверхневих шарах шихти утворюється рідкий метал із сульфідних і оксидних евтектик. Штейн проходить крізь шлак і збирається в нижній частині ванни.

Подину печі виготовляють із динасової цегли або з кварцового піску товщиною 0,6-1,5 м. Стіни викладають хромомagneзитовою, магнезитовою або магнезитохромітовою цеглою. Склепіння печі виготовляють із динасової цегли. Штейн видаляють із дна ванни крізь чавунні льотки, які охолоджуються водою, а шлак – через шлакові вікна.

Процес плавлення мідних концентратів і руди здійснюють також в електричних руднотермічних печах (руднотермічна плавка). У цих електродугових печах шихта плавиться за рахунок теплоти, що виділяється при пропусканні електричного струму крізь шлаковий розплав. Для плавлення штейну використовують шестиелектродні печі, які мають більшу продуктивність порівняно з відбивними.

Готувати мідний штейн можна й у шахтних печах із вертикальним робочим простором (рис. 4.4). Шахтні агрегати, які використовують у кольоровій металургії, мають прямокутну форму. Шихтові матеріали (руда, флюс і кокс) окремими порціями (колошами) завантажують у піч зверху по мірі їх плавлення. У нижню частину крізь фурми вдувають повітря, де відбувається згоряння сульфідів шихти та палива (коксу). Цю зону називають фокусом печі, і температура в ній досягає 1300-1500°C. У високотемпературній зоні печі плавиться шихта, а розплав стікає у горно, де відбувається розподіл його на шлак і штейн. Відомо чотири види шахтної плавки – відновна, піритна (окисна), напівпіритна та мідно-сірчана.

Відновна плавка дозволяє переробляти окислену сировину за рахунок

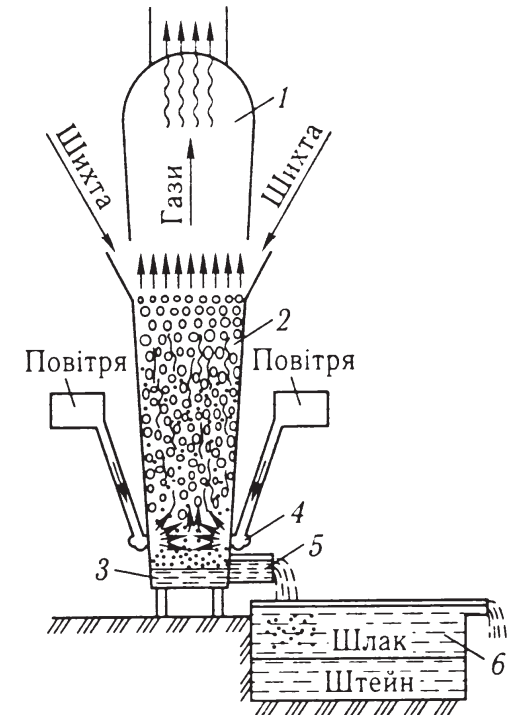


Рис. 4.4. Схема одержання штейну у шахтній печі:

- 1 – колошник; 2 – шахта печі; 3 – горно;
4 – фурма; 5 – випускний жолоб;
6 – сміс для відстоювання та розділення рідких шлаку та штейну.

тепла, що виділяється при спалюванні коксу. Цей спосіб широко використовують при виробництві чорнової міді зі вторинної сировини.

У піритному процесі плавки використовують лише тепло від окиснення (спалювання) самої сульфідної шихти. Цей спосіб плавлення придатний тільки для руд, що містять не менше, ніж 75% піриту.

У сучасній металургії міді застосовують два основних способи плавки – напівпіритний та мідно-сірчанний, у яких використовують тепло від горіння сульфідів у шихті або від спалювання коксу. При плавці в рідкій ванні вихідну сировину безперервно завантажують на поверхню розплаву, який постійно барботується окислювальним газом. Плавку проводять у шахтній печі (рис. 4.5), середня частина якої виготовлена з мідних плит (кесонів), що охолоджуються водою, а подину та склепіння футерують вогнетривкими матеріалами.

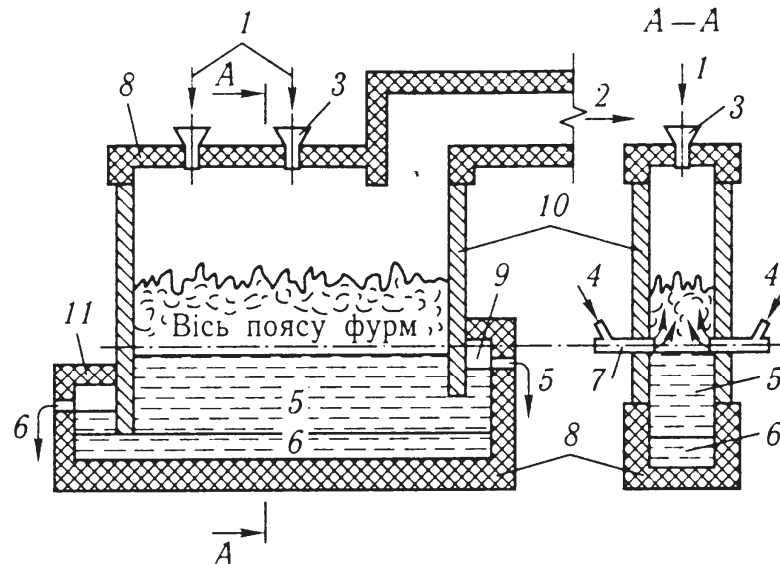


Рис. 4.5. Схема печі для плавки шихти в рідкій ванні:

- 1 – шихта; 2 – газ; 3 – завантажувальна лійка; 4 – дуття; 5 – шлак;
6 – штейн; 7 – фурми; 8 – вогнетривка футерівка; 9 – сифон для шлаку;
10 – мідні литі кесони; 11 – сифон для штейну.

Кисневмісний газ у плавильну зону подається крізь фурми, що розміщені в бічних стінках уздовж печі на висоті 1,5–2 м від подину. Шихту в піч завантажують дозовано зверху через склепіння. Нагрів

і плавлення сировини здійснюються за рахунок згоряння подрібненої сульфідної шихти, яка переміщується назустріч потоку продувочного газу.

Технологія одержання штейну, що створена фірмою “Оутокумпу” (Фінляндія), реалізується в шахтній печі з використанням повітряного дуття, яке збагачене киснем (~ 31%) і нагріте до 800°C. Через склепіння печі в плавильну зону подають шихту та продувають її вказаною повітряною сумішшю. Після розплавлення сульфідно-оксидні краплі поступають на поверхню шлаку й розділяються. Температура в плавильній зоні печі досягає 1350-1400°C, а в камері з рідкими шлаком та штейном – 1250-1300°C. Штейн, що одержаний за цим способом, містить до 60% міді.

Для виробництва штейну застосовується також киснево-факельна плавка в завислому стані. За цією технологією суху сульфідну шихту спалюють у горизонтальному факелі, який створюють шляхом подавання кисневого дуття крізь спеціальні пальники. Температура горіння сульфідів у кисневому середовищі досягає 1500-1600°C. Газ, що при цьому утворюється, містить до 80% SO₂. Такий спосіб широко використовується в Казахстані, Канаді та США і дозволяє одержувати штейн із концентрацією міді до 50%.

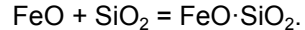
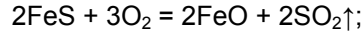
Відома технологія безперервного приготування штейну, що розроблена фірмою “Норанда” (Канада) і подібна до плавки шихти в рідкій ванні. Нагрівання та плавлення шихти проводять у горизонтальній циліндричній обертовій печі. Повітря з підвищеним (до 37%) вмістом кисню подають через фурми, що розміщені в зоні завантаження шихти. Газ на виході з плавильного агрегату містить 16-20% SO₂. Тому їх використовують для виробництва сірчаної кислоти. Штейн, який одержують за такою технологією, містить 70-75% міді.

4.2.3. Конвертування мідного штейну

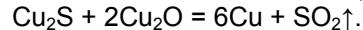
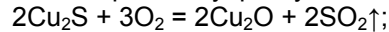
Залежно від складу вихідної сировини та способу її переробки, штейн містить від 20 до 80% міді і піддається конвертуванню. Мета конвертування – одержати чорнову мідь шляхом окиснення сірки та заліза, які входять до складу штейну. Для окислення вказаних елементів розплав штейну продувають повітрям у горизонтальному конвертері. Процес конвертування мідних штейнів поділяють на два періоди. На початку продування (перший період) відбувається окиснення FeS. Закис заліза ошлаковується кварцитом, який додають у конвертер. Утворений при цьому шлак (FeO·SiO₂) періодично зливають, а у конвертер

додають нові порції штейну й продовжують його продувку. Після одержання білого штейну в конвертерному шлаці залишається невелика кількість міді, і його відправляють на перероблення.

Окиснення сульфідів заліза та шлакування утвореного в штейні оксиду при продуванні штейну повітрям відбувається за реакціями:



У другий період конвертування розплавлений білий штейн продовжують продувати повітрям для окислення сульфиду Cu_2S до Cu_2O . Закис міді, що утворюється при цьому, реагує з залишковим сульфідом:



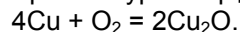
У результаті цих реакцій утворюється мідь. Тривалість періоду одержання чорнової міді при конвертуванні штейну складає 2-3 години. Чорнову мідь потім очищують від домішок шляхом плавлення її в інших печах або електролізом.

Існує також процес фірми "Міцубісі" (Японія), який призначений для прямого одержання чорнової міді. Він відбувається у трьох різних агрегатах. Сульфідний концентрат разом із флюсами та повітрям, яке збагачене киснем, подають у першу плавильну піч крізь вертикальні фурми. Після розплавлення шихти штейн і шлак із печі перетікають у електропіч, де відбувається їх розподіл та зменшення концентрації міді в шлаку до 0,4-0,5%. Штейн через сифон безперервно перетікає у піч для конвертування. Після продування штейну повітрям у цій печі одержують чорнову мідь, яку подають у міксер і на полум'яне рафінування. Конвертерний шлак, який після продувки штейну містить 13-18% міді, повертають у першу плавильну піч.

4.2.4. Рафінування міді

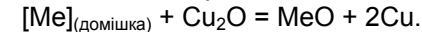
Рафінування чорнової міді проводять полум'яним та електролітичним способами. При цьому відбувається видалення шкідливих домішок і вилучення з чорнової міді благородних та інших металів. Вогневе рафінування здійснюють у відбивних печах за температури 1130-1150°C протягом 20 годин. Якщо чорнову мідь заливають у піч з конвертера, то процес її рафінування скорочується на 6-8 годин.

Під час рафінування відбувається окислення міді й домішок киснем повітря, що надходить крізь занурені в рідкий метал сталеві труби:



Утворений оксид Cu_2O добре розчиняється в міді й швидко розповсюджується по всьому об'єму ванни. Багато домішок (Al, Si, Mn, Zn,

Fe, Sn, Ni та ін.) мають вищу спорідненість до кисню, ніж мідь, тому майже одночасно окислюються за реакцією:



Оксиди SbO_2 , PbO , ZnO випаровуються і виводяться з пічного простору. Інша частина домішок утворює оксиди, що переходять до шлаку (FeO , Al_2O_3 , SiO_2). Au і Ag окислюються й залишаються розчиненими в міді.

Шлак скачують, а метал відновлюють продувкою природним газом:

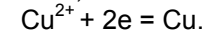


Після вогневого рафінування розплав містить 99,0-99,5% міді та 0,5-1,0% домішок. Мідь розливають у виливниці спеціальної форми для анодів, які потім використовують для електролітичного рафінування.

Електроліз проводять для одержання міді високої чистоти шляхом вилучення з неї благородних та інших металів-домішок. Проводять електроліз в електролітичних ваннах, заповнених розчином CuSO_4 із додаванням H_2SO_4 (рис. 4.6).

Електролітичні ванни футерують листовим свинцем, асфальтом або вінілпластом. На рівній відстані один від одного по черзі в електроліт занурюють анодні пластини чорнової міді та катоди, якими слугують тонкі пластини чистої електролітичної міді.

Після включення постійного струму аноди поступово розчиняються, катіони Cu^{2+} переходять в електроліт, і на катодах відбувається їх розрядження з виділенням металічної міді чистотою 99,95%:



Електроліт періодично поповнюють. Частина домішок (As, Sb, Bi) залишається в розчині, а інші (Au, Ag, Se, Te, Pb, Sn, Pt) випадають у вигляді шламу, який вивантажують з ванни, переробляють та вилучають цінні метали. Розчинення анодів, маса яких становить 200-300 кг, триває 20-30 діб. Питомі витрати електроенергії – 250-350 кВт·год на 1 т міді. Катодна мідь, що одержана шляхом електролізу, не завжди придатна для безпосереднього використання, особливо в електротехнічній промисловості. Тому катоди переплавляють на злитки у відбивних, електродувових та індукційних печах.

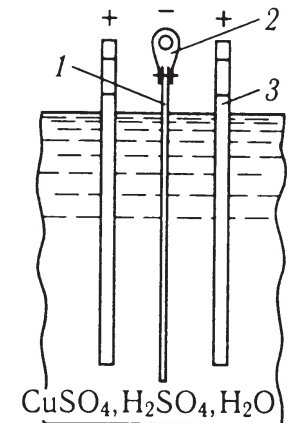


Рис. 4.6. Схема електролітичного рафінування міді:
1 – катод з електролітичної міді;
2 – катодна штанга;
3 – анод з чорнової міді.

Поряд із розглянутими технологіями до 40% всієї міді одержують зі вторинної сировини: стружка, вирубка, висічка, брухт і зношені деталі машин, предмети домашнього побуту та інші. Спочатку вторинну сировину сортують, а потім переплавляють. Одержану таким шляхом мідь рафінують відомими способами.

4.3. Сплави на основі міді

Мідь є основою важливих для промисловості сплавів, до яких належать латуні та бронзи. Латуні – подвійні (прості) або багатокомпонентні (леговані) мідні сплави, у яких цинк є основним легуючим елементом. Подвійні латуні, які містять до 14% цинку, називають томпаком, а від 14 до 20% – напівтомпаком. Порівняно з міддю, латуні характеризуються набагато вищою міцністю (у тому числі при підвищених температурах), корозійною стійкістю та пружністю. Латуні є найбільш дешевими мідними сплавами.

Структура подвійних латуней при кімнатній температурі містить α та β -фази. Латуні, до складу яких входить до 39% Zn, мають структуру α -твердого розчину цинку в міді. У латунях з концентрацією цинку від 39 до 45% утворюється двофазна структура – ($\alpha + \beta$). Залежно від структури змінюються механічні властивості латуней. Збільшення вмісту цинку в α -латуні призводить до підвищення її міцності та пластичності. Поява β -фази супроводжується значним зниженням пластичності. Перехід латуні в однофазний стан зі структурою β -фази призводить до суттєвого зниження її міцності. На практиці використовуються латуні, які в своєму складі мають до 45% цинку. Для збільшення міцності латуней їх часто піддають холодній пластичній деформації. Такий спосіб зміцнення добре реалізується на однофазних α -латунях, що мають високу пластичність. Холодна пластична деформація підвищує міцність α -латуней до 450-700 МПа. При цьому зростає й твердість сплавів. Для того, щоб понизити твердість й отримати в напівфабрикатах необхідні властивості (наприклад, пластичність) проводять рекристалізаційне відпалювання латуней за температури 600-700°C. Зміною температурних режимів відпалювання можна регулювати в латунях величину зерна.

У латунях зі вмістом 15-20% цинку можуть зароджуватися тріщини, що призводить до зменшення міцнісних властивостей виробів. Цей ефект називають сезонним розтріскуванням ("season cracking"), тому що він частіше за все проявляється у вологій атмосфері та

в середовищі, у якому наявна пара аміаку або ртуті. Для блокування процесу розтріскування латуней використовують відпалювання їх за температури 250-260°C.

Однофазні латуні в основному одержують у вигляді холоднокатаних напівфабрикатів (смуг, дроту, листів), із яких виготовляють радіаторні трубки, трубопроводи, а також різні деталі (шайби, втулки, ущільнювальні кільця та інше).

Двофазні ($\alpha + \beta$)-латуні порівняно з α -латунями мають більшу міцність і зносостійкість, але меншу пластичність. У зв'язку з цим їх випускають у вигляді гарячекатаних напівфабрикатів. Подвійні латуні мають вузький температурний інтервал кристалізації, тому вони не схильні до утворення дендритної ліквідації та розсіяної пористості; мають високу рідкоплинність і герметичність. Спеціальні латуні використовують як для деформованих напівфабрикатів (листи, смуги, труби, дріт), так і для виготовлення фасонних виливків. Ливарні латуні відрізняються від сплавів, які обробляють тиском, кількістю цинку та інших легувальних елементів. Для легування ливарних латуней використовують елементи, які підвищують міцність сплаву, корозійну стійкість та покращують його антифрикційні властивості (Al, Mn, Sn, Ni, Fe, Si та ін.). Введення вказаних легувальних елементів, окрім Ni, знижує розчинність цинку в міді, що сприяє утворенню β -фази в сплавах.

Для покращення механічної обробки та підвищення антифрикційних властивостей в латунь іноді додають свинець. Додатки миш'яку захищають латунь від знецинковування в агресивних прісних водах. Фосфор підвищує твердість, температуру рекристалізації, прискорює ріст зерна, але знижує пластичність латуней.

Олов'яні латуні (ЛО70-1) називають морськими. Ці сплави широко використовуються в річковому та морському суднобудуванні. В машинобудуванні застосовуються також латуні з високим вмістом міді та добавками (до 4%) алюмінію (ЛА77-2), які мають однофазну структуру та добре обробляються тиском. Алюмінієві латуні легують нікелем, залізом, марганцем, кремнієм. Ці добавки дозволяють зміцнювати такі латуні за допомогою гартування та старіння. Нікелеві латуні (ЛН65-5) добре обробляються тиском у холодному й гарячому станах.

Бронзами називають сплави міді з оловом (олов'яні бронзи), алюмінієм, кремнієм, берилієм, свинцем (безолов'яні бронзи). Безолов'яні бронзи залежно від основного легувального елементу поділяють на алюмінієві, свинцеві, берилієві та інші. Вказані бронзи додатково легують фосфором, залізом, нікелем, марганцем, цинком, титаном.

Олов'яні бронзи зі вмістом олова понад 5% мають знижені в'язкість і пластичність. У зв'язку з цим, не дивлячись на підвищення міцності сплавів при збільшенні в них концентрації олова до 25%, практичне значення мають бронзи з вмістом Sn до 10%. В олов'яних бронзах часто присутній фосфор. Останній підвищує рідкоплинність, зносостійкість, межу міцності та пружності бронз, але знижує їх пластичність. Олов'яні бронзи також часто легують цинком, свинцем, нікелем. Цинк покращує технологічні та механічні властивості цих сплавів і зменшує їх вартість. Із метою економії дорогого олова в бронзи додають від 2 до 15% цинку. Цинк звужує інтервал кристалізації олов'яних бронз, підвищує рідкоплинність сплавів, щільність виливків та здатність до зварювання та паяння. Свинець знижує механічні властивості, покращує механічну обробку та антифрикційні властивості бронз. Нікель сприяє подрібненню структури та підвищенню механічних властивостей і корозійної стійкості олов'яних бронз.

Олов'яні бронзи (BrO10Ц2, BrO3Ц12C5, BrO4Ц4C17) належать до антифрикційних сплавів. Висока корозійна стійкість в атмосферних умовах, прісній та морській воді дозволяє виготовляти з ливарних бронз пароводяну арматуру, що працює під надлишковим тиском.

Алюмінієві бронзи. Збільшення концентрації алюмінію в бронзах біля 4-5% поряд із міцністю й твердістю підвищує їх пластичність. При подальшому зростанні вмісту алюмінію (до 10-11%) пластичність бронз значно зменшується, а міцність литого металу продовжує зростати.

Алюмінієві бронзи мають високі корозійні, механічні та технологічні характеристики, легко оброблюються тиском. Вони відрізняються високими антикорозійними й антифрикційними характеристиками, набагато дешевші за олов'яні бронзи. Невеликий інтервал кристалізації алюмінієвих бронз забезпечує низьку схильність сплавів до дендритної ліквідації, високу рідкоплинність розплаву та герметичність литих виробів.

Однофазні алюмінієві бронзи мають хорошу пластичність і належать до сплавів, які деформуються. У цих сплавах достатньо високі значення міцності ($\sigma_b = 400-450$ МПа) і пластичності ($\delta = 60\%$). Однофазна бронза BrA5 гарно деформується й відрізняється високою корозійною стійкістю.

До недоліків подвійних алюмінієвих бронз поряд із великою усадкою при кристалізації відносяться також схильність до газонасичення та окислення металу в процесі плавки, утворення грубокристалічної стовпчастої структури у виливках та труднощі пайки цих сплавів. Указані недоліки можна частково або повністю усунути шляхом легування

алюмінієвих бронз залізом, нікелем та марганцем. Додатки марганцю покращують корозійні властивості бронз. Після легування залізом або нікелем зростає міцність сплавів при кімнатній і підвищеній температурах. Зміцнювати алюмінієві бронзи можна також за допомогою термічної обробки. Із таких бронз виготовляють деталі, які працюють у важких умовах зношування при підвищених (400-500°C) температурах, для насосів і турбін, а також шестерні та інші. Високі механічні, антикорозійні й технологічні властивості мають алюмінієві бронзи, що містять залізо та леговані замість нікелю більш дешевим марганцем (BrAJMц10-3-1,5).

Для виготовлення вставок підшипників ковзання широко використовують свинцеву бронзу BrC30. Порівняно з олов'яною бронзою теплопровідність сплаву BrC30 в чотири рази більша. Тому бронзи такого типу добре відводять тепло, яке виділяється в процесі тертя. Через невисокі механічні властивості ($\sigma_b = 60$ МПа, $\delta = 4\%$) свинцеву бронзу часто наплавляють тонким шаром на сталеві поверхні й одержують біметалеві вироби.

РОЗДІЛ 5

ВИРОБНИЦТВО АЛЮМІНІЮ ТА ЙОГО СПЛАВІВ

У 1825 р. шведський хімік Ерстедт уперше одержав алюміній у суміші з калієм. Через 20 років (у 1845 р.) Велер одержав новий метал у вигляді дрібних зерен. Вихідною сировиною для цього металу були кваски $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, що латинською значить “алюмен”. Тому метал, що був одержаний із квасків, назвали алюміній.

Через великі труднощі одержання алюмінію цей легкий і сріблястий метал спочатку був дорожчий, ніж золото. У зв'язку з цим алюміній почали використовувати для виробництва ювелірних виробів, і він зайняв одне з чільних місць серед благородних металів. Підтвердженням цього факту є те, що у 1889 р. під час перебування в Лондоні, Д.І. Менделєєва за значні заслуги в розвитку хімії було нагороджено терезами, які були виготовлені зі сплаву золота з алюмінієм.

Лише через 60 років після відкриття алюмінію, а саме у 1886 р. американський студент Чарльз Мартін Холл і французький інженер Поль Еру, незалежно один від одного, відкрили один і той же спосіб одержання алюмінію. Новий спосіб базувався на розкладанні оксиду алюмінію, який розчиняли в розплаві кріоліту при пропусканні через нього електричного струму. Кріоліт – мінерал, який порівняно рідко трапляється в природі і складається з суміші фтористих сполук алюмінію та натрію.

Алюміній за вмістом (8,45%) в земній корі є найбільш розповсюдженим елементом. Нині найбільше використовуються для одержання алюмінію боксити, що складаються з глинозему у вигляді його гідратів. Вміст глинозему в бокситах досягає 50-60%.

Процес промислового виробництва алюмінію поділяється на два етапи: одержання чистого глинозему та його електролізу. Труднощі трапляються на кожному з етапів. Довгий час не могли знайти надійний спосіб виробництва чистого глинозему. Значний вклад у розробку процесів одержання глинозему внесли російський вчений австрійського походження К. Байєр із інженерами.

Алюмінієва промисловість виникла у 30-і роки минулого століття. Уперше отримали алюміній на Волховському комбінаті у вигляді виливків 14 травня 1932 р. Другим виробником алюмінію став Дніпровський комбінат (при Дніпрогес) – перша плавка відбулася 15 липня 1933 р.

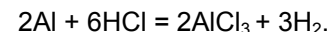
Завдяки великій питомій міцності, тобто відношенню міцності до густини, алюміній спочатку став основою сплавів для авіаційної промисловості і одержав назву “крилатий метал”, а потім – для водного й наземного транспорту. Сплави алюмінію складають 65-75% маси літаків і до 50% ракет. Багато чавунних і сталевих деталей для автомобільного й водного транспорту з кожним роком замінюють на більш легкі вироби з алюмінієвих сплавів.

Грубозернистий порошок алюмінію використовують в алюмотермії, яка була відкрита у 1959 р. Цей процес часто використовують для одержання високих температур при зварюванні металевих деталей. Вихідною речовиною в цьому випадку є суміш – “терміт”, яка складається з порошоків алюмінію та оксидів заліза. Підпалена за допомогою спеціального джерела нагріву суміш при горінні забезпечує температуру до 3000°C. Так, термітний брикет вагою 50 г, за декілька секунд проплавляє залізний лист товщиною 2 мм.

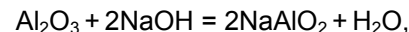
5.1. Властивості алюмінію

Алюміній – елемент третьої групи періодичної таблиці Д.І. Менделєєва. На його зовнішній електронній оболонці знаходиться три електрони, які він віддає, це свідчить про його найвищу валентність, яка дорівнює трьом. Нижчі валентності алюмінію також існують, але проявляються рідко, тому що сполуки одно- і двохвалентного алюмінію не стійкі.

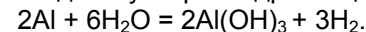
Алюміній менш активний, ніж натрій і магній, а його стандартний електродний потенціал складає 1,66 В. Алюміній із таким низьким потенціалом не розкладає воду й порівняно стійкий до дії розбавлених кислот, що пов'язано з наявністю оксидної плівки на його поверхні. Після руйнування поверхневої плівки метал починає енергійно розчинятися в кислотах:



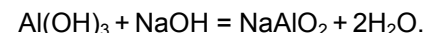
Луги при підвищеній температурі розчиняють поверхневу плівку за такою реакцією:



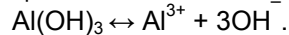
а потім метал реагує з водою і утворює гідрооксид алюмінію:



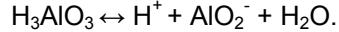
Гідрооксид алюмінію в свою чергу теж взаємодіє з лугом і дає алюмінат:



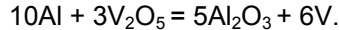
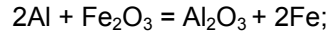
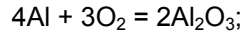
Схильність алюмінію реагувати як з кислотами, так і з лугами пояснюється його амфотерністю. У кислому середовищі гідроксид алюмінію подібно лугам дисоціює на іони:



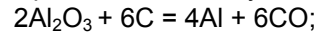
У лужних розчинах дисоціація подібна до кислот:



Алюміній у вигляді порошку горить на повітрі, а також горіння можливе й за рахунок взаємодії його з киснем, який хімічно зв'язаний з іншими металами:



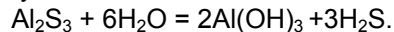
Алюміній відновлюється з оксиду вуглецем при температурі 2500°C, але при цьому утворюється, крім чистого металу, ще і його карбід:



Алюміній і його карбід енергійно випаровуються, тому відновлювальна плавка дуже рідко використовується в процесах одержання алюмінію.

Оксид алюмінію – Al_2O_3 – це біла дрібнокристалічна речовина густиною 39600 кг/м³ з температурами $T_{\text{пл.}} = 2050^\circ\text{C}$ і $T_{\text{кип.}} = 2980^\circ\text{C}$ відповідно.

Алюміній виявляє низьку спорідненість до сірки, і тому його сульфід не зустрічається в природі. Синтезований в лабораторних умовах сульфід не стійкий і дуже швидко взаємодіє з вологою повітря:



5.2. Сировина для виробництва алюмінію

Алюміній знаходиться в рудах у вигляді мінералів, що містить окисли, подвійні основні сульфати та силікати.

Існують такі мінерали алюмінію:

- корунд – 100% Al_2O_3 ;
- діаспор або беміт – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 85% Al_2O_3 ;
- гібсит або гідраргіліт – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – 65,4% Al_2O_3 ;
- нефелін – $(\text{Na}_x\text{K}_y)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ – 32-36% Al_2O_3 ;
- алуніт – $(\text{Na}_x\text{K}_y)\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$ – 37-39% Al_2O_3 ;
- каолініт – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 39,5% Al_2O_3 ;
- кіаніт або силіманіт – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ – 63,2% Al_2O_3 .

Гірські породи, які складаються з гідраргіліту, беміту або діаспору і невеликої кількості корунду та алюмосилікатів, називаються бокситами. Боксити – це головна сировина в процесі виробництва алюмінію. Окрім алюмінію, у них завжди присутні домішки Ti, V, Cr і Ga. Пуста порода складається з гідратованих оксидів заліза, різних водних силікатів і карбонатів кальцію та магнію.

Боксити слугують також сировиною для виробництва електрокорунду, глиноземистого цементу й вогнетривких виробів. Боксити також використовують як флюс у мартенівському виробництві сталі.

5.3. Способи одержання алюмінію

На даний час найбільш зручним і економічним способом одержання алюмінію є електроліз глинозему, який розчиняють у розплаві кріоліту (Na_3AlF_6). На рис. 5.1 наведено схему одержання алюмінію цим методом.

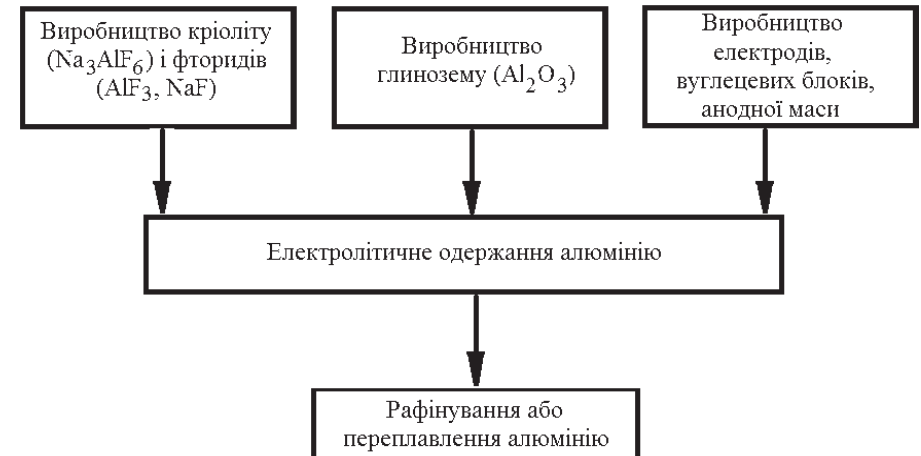


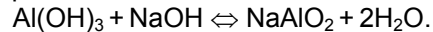
Рис. 5.1. Схема одержання алюмінію електролітичним способом.

5.3.1. Процес одержання глинозему з руди

Виробництво чистого глинозему з руд є першою стадією процесу одержання алюмінію. Способи одержання глинозему із руд різні. Технологія виробництва глинозему (Al_2O_3) з бокситів, що розроблена

К.І. Байєром, є так званим “мокрим” способом збагачення руди. Разом зі збагаченням із руди вилучають домішки, які можуть при електролізі перейти в менш активний рідкий катодний алюміній. Вилучати шкідливі домішки з алюмінію важче, ніж із глинозему. Існує також альтернативний (“сухий”) спосіб збагачення руди й одержання концентрованого глинозему.

Спосіб Байєра базується на оборотності реакції між гідрооксидами алюмінію та натрію:



При нагріванні бокситу в концентрованому лузі оксид алюмінію переходить у розчин у вигляді алюмінату натрію за прямою реакцією.

Наступне розбавлення й охолодження розчину NaAlO_2 викликає його гідроліз, у результаті якого в осад випадає гідрооксид алюмінію $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Гідраргіліт реагує з розчином NaOH за температури 100°C , а беміт або діаспор – при $160\text{--}200^\circ\text{C}$ і підвищеному тиску в автоклаві (рис. 5.2). Після взаємодії подрібненого бокситу з лугом в автоклаві одержують пульпу з алюмінату й нерозчинного осаду. Цей осад в основному складається з червоно-бурого оксиду заліза (червоного шламу). Шлам відділяють від розчину відстоюванням, фільтруванням і промиванням. Осад, що очищують таким чином, надходить у відвал. Розчин алюмінату піддають гідролізу при постійному перемішуванні. У процесі гідролізу алюмінат розкладається з утворенням осаду – глинозему. Для прискорення процесу приготування гідроксиду алюмінію в розчин добавляють частину осаду $\text{Al}(\text{OH})_3$, який одержано раніше.

У виробничих умовах при вилуговуванні бокситів частіше за все використовують барботажне перемішування повітрям у чанах, які називаються декомпозирами. Тому процес виділення осаду називається декомпозицією.

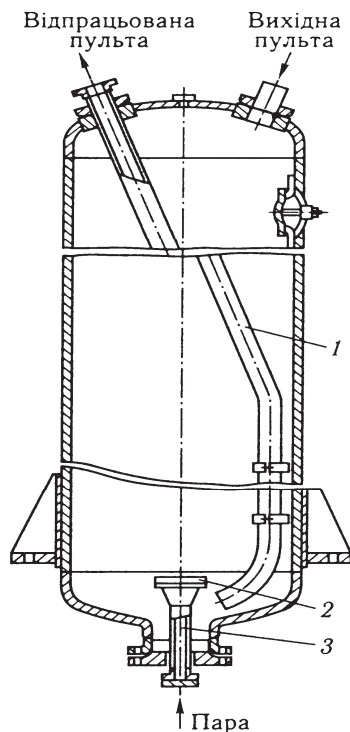
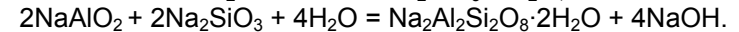
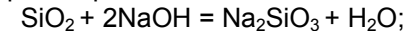


Рис. 5.2. Автоклав для вилуговування бокситів: 1 – труба для виходу пульпи; 2 – барботер; 3 – патрубок для підводу пари.

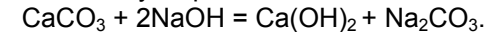
Осад гідрооксиду алюмінію відокремлюють від розчину за допомогою процесу фільтрування. Після цього його промивають, сушать та нагрівають до температури 1200°C , при якій $\text{Al}(\text{OH})_3$ перетворюється в $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Метод Байєра, що використовують в усьому світі, не можна застосовувати для переробки бокситів із великим вмістом оксиду кремнію. Присутність SiO_2 призводить до взаємодії його з гідрооксидом натрію й утворення силікату. У свою чергу, цей силікат реагує з алюмінатом і утворює нерозчинні алюмосилікати:

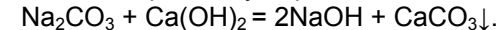


У результаті таких реакцій частина алюмінію і лугу з розчину переходять в осад, який транспортують у відвал разом із червоним шламом.

У бокситах часто присутні карбонати кальцію та магнію, які розчиняються в автоклавах із утворенням кальцинованої соди:

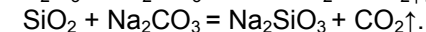
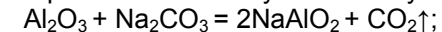


Сода утворюється також при взаємодії гідрооксиду натрію з вуглекислим газом повітря. У процесі випаровування розчинів сода виділяється у вигляді кристалів моногідрату $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ці кристали відокремлюють і нагрівають разом із вапняним молоком. У результаті утворюється луг, який повертають у виробництво:



Спосіб спікання, а саме спосіб розділення алюмінію та кремнію вперше запропонував Д.А. Пеняков (1916 р.). Цей спосіб детально розробили та впровадили у виробництво (1924-1931 рр.) А.А. Яковкін і І.С. Лілеєв. Технологія ґрунтується на переведенні оксиду алюмінію з бокситу у водорозчинний алюмінат натрію. Реагентом у цьому процесі є сода, яка набагато дешевша й менш активна, ніж гідрооксид натрію.

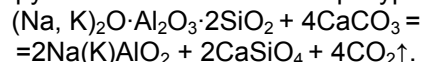
Подрібнений боксит нагрівають у суміші з содою за температури 1200°C . При цьому сода одночасно реагує з оксидом алюмінію й діоксидом кремнію з утворенням алюмінату та силікату натрію:



Окрім соди, у шихту додають вапняк або вапно. Оксид кальцію також взаємодіє з Al_2O_3 і SiO_2 з утворенням нерозчинних у воді алюмінату $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$ і силікату Ca_2SiO_4 кальцію. Залежно від різної спорідненості оксидів, сода витрачається в основному на утворення алюмінату натрію, а вапно – силікату кальцію. Шихту, до складу якої входять боксити, сода та вапняк, спікають за температури 1200°C і одержують спек.

Спек містить алюміній, який входить до складу водорозчинного алюмінату натрію. До спеку входить також кремнезем у вигляді нерозчинних силікатів кальцію і натрію (Na_2SiO_3). При вилуговуванні водою алюмінат натрію (NaAlO_2) переходить у розчин, а силікат кальцію залишається в осаді. Гідроліз алюмінату натрію проводять аналогічно процесу Байєра: відділяють осад від розчину; сушать і прожарюють його при температурі 1200°C . Розчин соди випаровують, а кристалічну Na_2CO_3 знову використовують для обробки бокситу.

У нефелінах, окрім глинозему (Al_2O_3), присутні лужні метали – натрій і калій, кількість яких у більшості випадків достатня для утворення алюмінату натрію. При переробці нефелінів одночасно одержують поташ (K_2CO_3) і соду. Технологія переробки нефелінів полягає в наступному. Нефеліновий концентрат і вапняк дисперсністю $\sim 0,1$ мм перемішують і спікають в трубчастих печах за температури 1300°C :

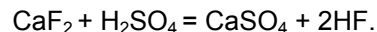


Спек подрібнюють і вилуговують в мішалках за температури $70-80^\circ\text{C}$. Після цього розчин, що очищений від шлаку, рафінують в автоклавах від кремнію й піддають повній карбонізації. Осад гідроокису алюмінію ($\text{Al}(\text{OH})_3$) відфільтровують, промивають та прожарюють. Біля двох третин розчину повертається у виробництво. Третю частину, що залишилася, випаровують та кристалізують. У результаті цього спочатку одержують $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а потім, після додаткового випаровування до сухого стану, виділяють поташ – K_2CO_3 .

Шлам – нерозчинний залишок після вилуговування, подрібнюють у суміші з вапняком. Потім спікають пульпу в трубчастих печах при температурі 1550°C й одержують клінкер. Останній подрібнюють за допомогою млинів до фракції $\sim 0,08$ мм і одержують цемент. Із кожної тони глинозему виробляють ~ 1 т соди й поташу, а цементу – до 8 т.

5.3.2. Виготовлення електроліту

Головну частину електроліту складає кріоліт (Na_3AlF_6). Технічний кріоліт виробляють на алюмінієвих комбінатах із природного флюориту (плавикового шпату – CaF_2) і гідроокису алюмінію. Мінерал подрібнюють, збагачують флотацією та обробляють за температури 200°C концентрованою сірчаною кислотою:

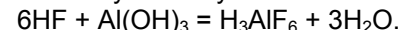


Домішки кремнезему (SiO_2) при цьому взаємодіють з фтористим воднем (HF) і утворюють леткий фторид кремнію (SiF_4). Суміш газів

HF і SiF_4 поглинається водою й утворює плавикову кислоту, що забруднена кремністофтористоводневою кислотою H_2SiF_6 , яку обробляють каустичною содою. У результаті оброблення кислоти содою одержують дві солі – Na_2SiF_6 та NaF . Сіль Na_2SiF_6 набагато менше розчинна у воді, ніж NaF , і тому випадає в осад:



Очищену таким способом плавикову кислоту фільтрують, потім змішують її (за стехіометричною кількістю) з гідрооксидом алюмінію й одержують фторалюмінієву кислоту:

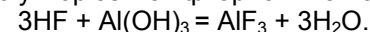


У результаті наступної нейтралізації кислоти содою одержують кріоліт, який випадає в осад:

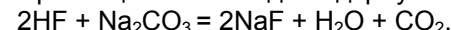


Одержаний осад кріоліту фільтрують і висушують.

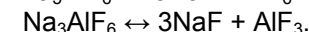
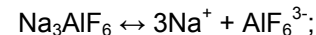
У результаті нейтралізації плавикової кислоти великою кількістю гідрооксиду алюмінію утворюється фтористий алюміній:



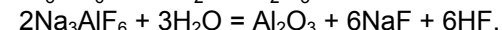
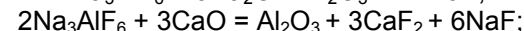
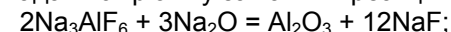
У випадку нейтралізації кислоти содою одержують фтористий натрій:



Для виробництва алюмінію електролізом необхідні всі три солі: Na_3AlF_6 , AlF_3 , NaF . Додатки AlF_3 і NaF в кріоліт ($T_{\text{плавл.}} = 100^\circ\text{C}$) знижують температуру його плавлення. У розплаві кріоліт дисоціює двома способами:



Домішки Na_2O , H_2O , CaO і SiO_2 , які присутні в кріоліті та глиноземі, сприяють розкладанню кріоліту за такими реакціями:



Установлено, що кріолітове відношення або число в процесі електролізу алюмінію повинно бути близько трьох ($3\text{NaF}/\text{AlF}_3 = 3$). Тому при електролізі необхідно підтримувати задані концентрації фторидів натрію і алюмінію, щоб кріолітове число складало $2,6 \div 2,8$.

Для одержання електродів готують спеціальну масу. Для цього антрацит, нафтовий і пековий кокс подрібнюють, прожарюють при високій температурі, подрібнюють у кульових млинах, сортують і змішують із високотемпературним зв'язувальним компонентом – кам'яновугільним пеком. Потім таку масу пресують, випалюють і одержують вугільні електроди і блоки.

5.3.3. Електроліз глинозему

Електроліз глинозему проводять у ваннах (рис. 5.3), подина й стіни яких викладено вуглецевими блоками та плитами. Електролітичну ванну заповнюють розчином кріоліту зі вмістом у ньому до 8% глинозему. Зверху в розплав занурюють вуглецевий анод. За температури 900-1000°C глинозем, що розчинений в електроліті, дисоціює на іони:

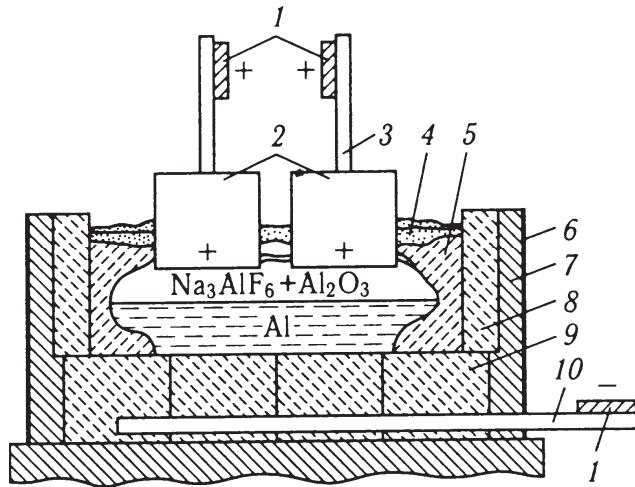


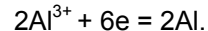
Рис. 5.3. Схема електролітичної ванни для виготовлення алюмінію:

1 – шини для підведення струму; 2 – аноди; 3, 10 – струмопідводи;

4 – глинозем; 5 – шар затверділого електроліту; 6 – кожух;

7 – футерівка з шамоту; 8 – бічні вугільні блоки; 9 – вуглецеві катодні блоки.

У ванні на вуглецевій подині, яка слугує катодом, іони Al^{3+} відновлюються до металу:



Рідкий алюміній збирається на подині за рахунок різниці в густині алюмінію та електроліту ($\rho_{\text{Al}} = 2340 \text{ кг/м}^3$, $\rho_{\text{елект.}} = 2030 \text{ кг/м}^3$). На вугільному аноді розряджаються іони кисню. При цьому кисень окислює анод до моно- та діоксиду вуглецю (CO і CO_2). Напруга, яка необхідна для електролізу глинозему, складає 1,6-1,7 В за температури 950°C, а для домішок Fe_2O_3 і SiO_2 – 0,89 та 1,69 В відповідно.

Тобто в процесі електролізу на катоді будуть виділятися залізо та кремній. Саме тому для одержання чистого алюмінію необхідно використовувати чистий глинозем. Для виробництва алюмінію застосовують електроліти, які містять від 1,3 до 8,0% глинозему.

У процесі електролізу алюмінію до ванни підводиться напруга – 4,5-5 В. Підведена до ванни енергія витрачається на підтримання температури електроліту (2/3 кількості) та 1/3 – на електроліз. Процес електролізу проводять за температури 950-970°C. Після пуску або капітального ремонту електролітична ванна працює безперервно більше 3 років. Поверхня електроліту у ванні завжди вкрита твердою кіркою. Глинозем доставляють до ванн за допомогою пневматичного або іншого транспорту й завантажують на тверду кірку. Після цього кірку пробивають спеціальними пристроями, і глинозем потрапляє в розплав кріоліту. Глибина рідкого електроліту складає 0,17-0,20 м. У виробничих умовах її визначають за допомогою каліброваного залізного стержня.

У процесі електролізу періодично перевіряють кріолітове число та підтримують його на заданому рівні шляхом регулювання концентрації фторидів натрію та алюмінію. За допомогою вакуумного ковша метал зливають із ванни один раз протягом 2-4 діб (рис. 5.4). При цьому на подині у ванні залишають шар алюмінію товщиною ~ (0,25-0,30 м).

В електролізерах можна виплавляти також сплави алюмінію з кремнієм – силуміни. Для одержання сплавів використовують силікоалюміній (25-70% Al; 28-70% Si; 1-2% Fe), каоліни, кіоніти та низькосортів боксити. Алюміній і кремній відновлюють малозольним антрацитом, деревним або торф'яним вугіллем, пековим та нафтовим коксом у дугових електропечах за температури ~ 2500°C. У процесі відновлення вказаних елементів утворюється також карбід алюмінію (Al_4C_3), однак кількість його незначна.

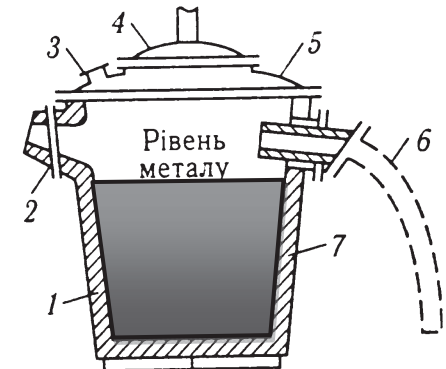
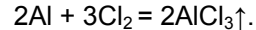


Рис. 5.4. Вакуум-ківш для випушення алюмінію з електролітичної ванни:

1 – футерований ківш; 2 – носок для зливання; 3 – патрубок до вакуумного насоса; 4 – люк; 5 – кришка; 6 – патрубок для забирання металу з електролізера.

5.3.4. Рафінування алюмінію

Алюміній, який випускають із електролітичної ванни, містить різні включення (електроліту, вугілля та вогнетривких матеріалів), а також газу (водень, монооксид вуглецю та ін.). Перегрітий алюміній добре розчинює водень, що надходить у ванну з вологою глинозему. Неметалеві домішки та газу з алюмінію видаляють хлоруванням розплаву, що проводять у футерованому ковші, який встановлюють у витяжну шафу. Алюміній за температури $\sim 750^\circ\text{C}$ продувають хлором через графітову трубку, що занурена в розплав. При продувці в рідкому металі утворюється хлорид алюмінію за реакцією:



Температура кипіння хлориду алюмінію складає 180°C , тому в розплаві утворюються пухирці з його парів. Ці пухирці спливають із металу на поверхню й виносять із собою неметалеві включення. Газу, що розчинені у металі, при цьому дифундують у пухирці парів, де парціальний тиск газів дорівнює нулю. У результаті продування розплаву хлором відбувається очищення алюмінію від газів і неметалевих включень.

У багатьох галузях техніки застосовують алюміній з низьким вмістом домішок, який відповідає маркам А99–А999. Такий алюміній має високі електропровідність, корозійну стійкість і схильний добре відбивати світло. Алюміній більш високої чистоти (99,999–99,9996% Al) використовують у радіотехнічних приладах, атомній енергетиці та у виробництві напівпровідникових матеріалів. Такий алюміній одержують шляхом глибокого рафінування розплаву від домішок Fe, Si, Ti, Cu та інших елементів.

Електролітичне рафінування алюмінію проводять у трьохшаровій ванні за температури $760\text{--}800^\circ\text{C}$ в розплаві, який містить 55% BaCl_2 ; 24% Na_3AlF_6 ; 16% AlF_3 та 5% NaCl . Густина цього розплаву складає 2700 кг/м^3 , алюмінію – 2340 кг/м^3 . Тому алюміній у процесі електролізу спливає на поверхню ванни. Для того, щоб рідкий алюміній тону в електроліті, у нього додають мідь ($\sim 30\%$ Cu). Густина такого сплаву алюмінію з міддю складає $3000\text{--}3500\text{ кг/м}^3$.

У процесі такого електролізу алюмінію нижній шар ванни поляризують за допомогою анодів, а верхній – катодами. При електролізі на аноді метали розчиняються та переходять у стан іонів. На катоді іони розряджаються й утворюються атоми металів. Із анодного сплаву в іони переходять найбільш електровід'ємні елементи – лужні, лужно-земельні метали та алюміній. Елементи, що більш позитивні, ніж алюміній (кремній, залізо і мідь), залишаються у сплаві. Рафінування алюмінію

в електролітичній ванні здійснюють при напрузі 6–7 В. Шляхом електролізу одержують зі звичайного алюмінію (99,5–99,7%) метал, який містить 99,9965% Al. Однак рафінування алюмінію за такою технологією потребує великих витрат енергоресурсів.

Метал підвищеної якості (99,9999% Al) одержують за допомогою зонної плавки алюмінію. Після рафінування електролізом із алюмінію відливають зразки діаметром 15–20 мм і довжиною 300 мм. Циліндричний зразок установлюють у кварцову трубу, із якої відкачують повітря до залишкового тиску 10^{-2} Па (10^{-4} мм.рт.ст.). Потім трубу зі зразком встановлюють в індуктор, який рухається. При нагріванні індуктором частина зразка плавиться, а інша залишається в твердому стані. Разом із переміщенням індуктора рухається вздовж стрижня зона плавлення алюмінію. Домішки концентруються в розплавленому металі і разом із ним переміщуються до краю зразка. Після багатьох (10–15 разів) проходів зоною плавлення по зразку кінці стрижня відрізають. Такий процес очищення алюмінію від домішок більш витратний порівняно з електролізом. Тому зонною плавкою очищують невеликі кількості металу, який використовують у виробництві напівпровідників.

5.4. Вплив хімічних елементів на властивості алюмінію

Для легування алюмінієвих сплавів застосовують всього 5 елементів – 4 метали (Mg, Cu, Zn, Li) і напівпровідник – кремній. Зміцнення сплавів при легуванні досягається за рахунок утворення в розплаві твердого розчину та виділення зміцнюючих фаз в його матриці.

Частинки, які не розчиняються при цьому, утворюють в сплаві інтерметаліди: Mg_2Si , CuAl_2 , Al_2CuMg , $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$, Al_3Mg_2 тощо – або знаходяться в структурі металу у вигляді чистих елементів (Si, Bi, Cd, Pb, Sn).

Магній підвищує корозійну стійкість алюмінієвих сплавів. При цьому незначно знижується пластичність литого металу. Сплави алюмінію з магнієм мають широке застосування і належать до системи Al-Mg (магналиї), які термічно не зміцнюються.

Мідь суттєво знижує корозійну стійкість алюмінію та його сплавів. Тому кількість міді в сплавах обмежують. Алюмінієві сплави, що легують міддю (дюралі), зміцнюються при термічній обробці і належать до жароміцних.

Цинк при введенні з іншими добавками, особливо з магнієм та міддю, суттєво впливає на властивості сплавів. Сплави систем Al-Zn-Mg і Al-Zn-Mg-Cu після термічної обробки мають найбільш високу міцність серед усіх, що існують.

Кремній забезпечує високі ливарні властивості сплавів, що пов'язано з утворенням у сплавах системи Al-Si (силуміни) евтектичної складової. Силуміни – це широко розповсюджені ливарні сплави на основі алюмінію. Подвійні силуміни термічно не зміцнюються. Уведення в силуміни магнію та міді дозволяє підвищувати їх механічні властивості шляхом гартування з наступним старінням сплавів. Тому на практиці використовуються здебільшого багатокомпонентні силуміни на основі систем Al-Si-Mg і Al-Si-Cu-Mg.

Літій як легувальний елемент силумінів почали використовувати в останні роки. Основні характеристики, які забезпечує введення літію у сплав, це підвищення модуля пружності та питомої міцності литого металу.

Окрім основних легувальних елементів у промислові алюмінієві сплави вводять невеликі добавки інших металів. Малими добавками називають легувальні компоненти, вміст яких у сплавах не перевищує 1% по масі. У якості таких добавок використовують Mn, Ti, Zr, Cr, V, Ni, Be, Cd, B, Sc тощо. При введенні в розплав цих елементів у невеликій кількості (до десятих часток відсотка) подрібнюються та рівномірно розподіляються зерна в сплавах. Найбільш ефективно диспергують алюмінієві сплави скандій, титан та цирконій, особливо при введенні їх разом із бором.

Підвищену жароміцність ливарним сплавам надають добавки марганцю, цирконію та хрому. Включення цих елементів або їх інтерметалідів на 30-50% збільшують жароміцність сплавів.

Сплави на основі алюмінію поділяють на дві підгрупи: ливарні та ті, що деформуються. Найкращі ливарні властивості мають сплави, склад яких близький до евтектичного (11-12% кремнію). Основною структурною складовою сплавів, що деформуються, є α -твердий розчин на основі алюмінію з невеликою об'ємною часткою інтерметалідів.

5.5. Сплави на основі алюмінію

Сплави, що деформуються, застосовують для безперервного лиття круглих та плоских заготовок, які в подальшому піддають гарячій або холодній обробці тиском. Для підвищення міцності та спеціальних характеристик такі сплави термічно обробляють. Існують різні види термічної обробки. Гомогенізуючий відпал використовується для усунення дендритної ліквіації в заготовках перед пластичною деформацією. Рекристалізаційний відпал сплавів після їх деформації застосовують для зняття наклепу й одержання дрібного зерна у виробках.

Проводять також гартування та старіння сплавів, які сприяють розпаду пересиченого твердого розчину та коагуляції в ньому зміцнювальних фаз. У результаті цього підвищується пластичність та корозійна стійкість сплавів.

Особливістю алюмінієвих сплавів є малий температурний інтервал нагріву при гартуванні. Витримка в процесі гартування повинна бути мінімальною й забезпечувати розчинення надлишкових фаз у твердому розчині. Витримка виробів при температурі закалювання складає 2-15 годин. За цей час повинні диспергуватися грубі інтерметалідні фази в сплавах.

Старіння загартованих сплавів на повітрі за нормальної температури протікає декілька діб (природне старіння). За підвищеної температури (150-200°C) старіння проводять протягом 10-24 годин (штучне старіння). У процесі старіння розпадається пересичений твердий розчин, що одержаний при гартуванні сплаву. У результаті цього відбувається зміцнення сплавів і виробів із них.

Сплави алюмінію з магнієм (АМг) і марганцем (АМц) термічно не зміцнюються. Сплави АМц, АМг2, АМг3 мають міцність σ_b , яка складає 150-170 МПа, сплавів АМ₆, АМг61 $\sigma_b = 350-370$ МПа. Сплави АМг гарно зварюються та мають високі пластичність та корозійну стійкість.

Сплави на основі систем: Al-Zn-Mg, Al-Zn-Mg-Cu (високоміцні сплави); Al-Cu-Mg (дюралюміній); Al-Cu-Mg-Si (авіаль); Al-Mg-Cu-Si (жароміцні сплави) зміцнюються термічно.

У сплавах Al-Zn-Mg сумарний вміст легувальних елементів цинку і магнію ($C_{Zn} + C_{Mg}$) знаходиться в межах від 5,2 до 8,2%, а співвідношення C_{Zn}/C_{Mg} складає 0,7-4,0. Для цих сплавів характерні низька швидкість охолодження при гартуванні та широкий інтервал температур (375-500°C), при яких проводять термічну обробку. Більшість таких сплавів гартуються при охолодженні на повітрі, що дозволяє проводити термообробку напівфабрикатів одразу після гарячої деформації без попереднього нагрівання. Зварювальні з'єднання цих сплавів за властивостями не відрізняються від основного металу.

Високоміцні сплави системи Al-Zn-Mg-Cu. Добавка міді в ці сплави (разом із малою кількістю в них Cr, Mn, Zr) дозволила суттєво покращити корозійну стійкість металу при збереженні високої міцності (для сплаву В95 значення $\sigma_b = 550-600$ МПа). Алюмінієвий сплав В95 широко використовують у конструкціях, які працюють під тиском за температур до 100°C. Високоміцні сплави здатні до старіння за кімнатної та підвищеної температур. Штучне старіння проводять за температури 120-125°C протягом 24 годин. Підвищену межу міцності сплаву можна

одержати при більш низьких температурах старіння, але при цьому зростає схильність сплаву до поверхневого розтріскування.

У сплави системи Al-Cu-Mg додатково вводять марганець для підвищення корозійної стійкості. Найбільш розповсюдженим сплавом цієї системи є дюралюміній Д16, який витримує значні статичні та вібраційні напруження, але має знижену корозійну стійкість. Максимальні механічні властивості цих сплавів досягають шляхом гартування їх від температури $500\pm 5^\circ\text{C}$ у воді з наступним природним старінням протягом 96 годин. Сплави такого типу після термічної обробки використовують у конструкціях, що працюють за температур до 200°C .

Сплави системи Al-Cu-Mg-Si (авіалі) поступаються дюралюмінію міцністю, але мають кращу пластичність у холодному та гарячому стані, вищу корозійну стійкість та добре зварюються. Авіалі характеризуються тим, що зберігають високу міцність протягом тривалого часу. Сплави типу АВ використовують для виготовлення листів, труб, лопатей гвинтів в авіації, кованих деталей для двигунів, рам та ін.

Ливарні алюмінієві сплави використовують для одержання фасонних виробів і за призначенням їх умовно поділяють на 5 груп. Сплави, які мають високу герметичність, АК12 (АЛ2), АК9ч (АЛ4), АК7ч (АЛ9), АК8МЗч (ВАЛ8), АК8М (АЛ32). Сплави високоміцні та жароміцні АМ5 (АЛ19), АК5М (АЛ5), АК5Мч (Ал5-1), а також корозійностійкі АМг11(АЛ22), АЦ4Мг (АЛ24), АМг10 (АЛ27), АМг10ч (Ал27-1).

Перша група включає сплави на основі системи Al-Si (силуміни), які містять (6,0-13,0%) Si, Mg до 0,55%, Mn до 0,06%, Ti до 0,3%, решта – алюміній та домішки. Сплави АК12, АК7ч та АК9 мають гарні ливарні властивості та достатньо високу міцність.

До другої групи належать сплави системи Al-Si-Cu (мідисті силуміни), що мають такий хімічний склад: (4,0-22,0%) Si, (1,0 - 8,0%) Cu, (0,2-0,3%) Mg, Mn до 0,8%, Ti до 0,3%, решта – алюміній та домішки. Сплави цієї групи (АК5М, АК7М2) достатньо міцні, мають гарні ливарні властивості.

Третя група – сплави на основі системи Al-Cu (дюралі), до складу яких входять (4,5-5,3%) Cu, (0,35-1,0%) Mn, (0,15-0,35%) Ti, Cr до 0,25%, решта – алюміній та домішки. Такого типу сплави (АМ5) здатні до термічної обробки, у результаті якої покращуються механічні властивості литого металу. Рідкоплинність цих сплавів нижча, ніж у мідистих силумінів.

Четверта група – сплави на основі системи Al-Mg містять (4,5-13,0%) Mg, Si до 1,7%, Mn до 1,0%, Cu до 1,0%, (0,05-0,25%) Ti, Zr до 0,20%, Be до 0,15%, решта – алюміній та домішки. Сплави цієї системи (АМг10 та ін.) мають підвищені механічні властивості. Тому

використовують їх для одержання виробів, що працюють в умовах високих статичних і ударних навантажень.

До п'ятої групи належать сплави алюмінію з іншими елементами. Основними легуючими елементами в цих сплавах є цинк і кремній (АК7Ц9, АК9Ц6, АЦ4Мг). Дані сплави мають високу міцність.

Сплави алюмінію з магнієм та міддю піддають термічній обробці. Після термообробки міцнісні та технологічні властивості сплавів змінюються в широких межах. За ГОСТ 2685 – 53 прийняті такі види термічної обробки алюмінієвих ливарних сплавів: Т1 – старіння, Т2 – відпал, Т4 – гартування, Т5 – гартування та часткове старіння, Т6 – гартування і повне старіння до максимальної твердості, Т7 – гартування та стабілізуючий відпуск, Т8 – гартування та м'який відпуск. Для підвищення міцнісних і пластичнісних характеристик силуміни модифікують натрієм. Промисловий силумін АК12 складається тільки з алюмінію та кремнію (10-13%).

Доевтектичні сплави, що попередньо леговані магнієм, зміцнюють модифікуванням, а також термічною обробкою. Литі вироби з цих сплавів, що працюють при високих навантаженнях (корпуси компресорів, картери та блоки циліндрів двигунів) підлягають гартуванню та штучному старінню за режимами Т6. Виливки зі сплаву АК7ч для підвищення пластичності загартовують (Т4), а для збільшення міцності – загартовують і піддають старінню за режимами Т6.

Властивості алюмінієвих ливарних сплавів суттєво залежать від способу лиття. Механічні характеристики виливків, які одержані в піщано-глинистих формах набагато нижчі, ніж при литті в кокіль. Литво під тиском дає змогу одержувати якісні деталі без модифікування сплавів.

Алюмінієві сплави плавлять в електричних тигельних печах або у відбивних полум'яневих та індукційних агрегатах. Як шихтові (вихідні) матеріали використовують чушки та злитки алюмінію різних марок, відходи власного виробництва та легувальні метали. Широко застосовують також лігатури (сплави основного металу з легувальними елементами). Лігатури одержують заздалегідь такого хімічного складу, щоб температура їхнього плавлення була нижчою за температуру рідкого сплаву.

РОЗДІЛ 6

ОСНОВИ МЕТАЛУРГІЇ МАГНІЮ

У 1808 р. англійський хімік Деві виділив амальгаму металу (біла магnezія), яку називали магній, а сам метал у чистому вигляді було отримано французьким хіміком А. Бюссі у 1825 р.

Магній – широко розповсюджений у природі метал, який входить до складу мінералів: магнезит, карналіт, доломіт, силікати – оливини, азбест, тальк, морська пінка. Особливо важливим для техніки є азбест ($3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Слово “азбест” із давньогрецької мови означає “той, що не горить”. Учений стародавнього Риму Пліній уперше описав даний матеріал. Із нього в ті часи виготовляли похоронні сорочки для спалювання тіл на вогнищах. Монахи тибетських монастирів також показували “диво”, коли проходили крізь полум'я в одягнених на тіло мішках, які були виготовлені з азбестової тканини.

Магнезит (MgCO_3) утворює дуже великі залягання в земній корі, а з доломіту складаються цілі гірські хребти. У живих організмах магній є стимулятором обміну речовин і, в основному, знаходиться в печінці, крові, нервових тканинах, мозку. У м'язах він сприяє вуглецеводневому обміну.

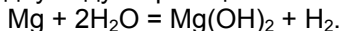
Магній входить до продуктів живлення. Цим мікроелементом багаті соя, шпинат, мигдаль і палтус. Солі магнію необхідні для росту рослин і присутні в будь-якому ґрунті.

6.1. Властивості магнію

Магній (Mg) – елемент другої групи періодичної системи Д.І.Менделєєва і має валентність +2. Металічні властивості магнію виявляються більше, ніж в алюмінію. Магній є сріблясто-білим і легким металом ($\rho = 1740 \text{ кг/м}^3$, $t_{\text{пл.}} = 650^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = 1107^\circ\text{C}$). Він підпалюється полум'ям сірника ($500\text{--}600^\circ\text{C}$). При згоранні 1г магнію виділяється стільки тепла, що ним можна нагріти 100 г води до температури 50°C . Стандартний електрохімічний потенціал магнію складає:



Не дивлячись на високе від'ємне значення потенціалу, магній повільно розкладає холодну воду за реакцією:

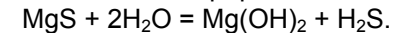


Це пов'язано з утворенням на поверхні магнію важкорозчинного гідроксиду. При взаємодії з гарячою водою $\text{Mg}(\text{OH})_2$ розчиняється швидше з інтенсивним виділенням водню. При взаємодії магнію з розбавленими кислотами відбувається бурхливе виділення водню.

На хімічній активності магнію побудований протекторний захист споруд. Лист магнію занурюють у воду і з'єднують його з конструкцією. У результаті утворюється гальванічний елемент, у якому руйнується активний електрод – магній, а споруда зберігається. Естакади морських нафтоспоруд із металу та залізобетону мають протекторний захист.

Оксид магнію (MgO), температура плавлення якого складає 2500°C , отримують шляхом пропалювання природного магнезиту (MgCO_3) і застосовують для виготовлення футерівки та інших вогнетривких виробів.

Спорідненість магнію до сірки значно нижча, ніж до кисню. Сульфід магнію легко розчинюється, і в природі він не існує:



У машинобудуванні широко використовуються сплави системи Mg-Al – магналії та електрони. Магналії твердіші за алюміній, легко оброблюються та поліруються. До електронів відносять сплави на основі Mg з добавками Al (до 10%), Zn (до 4,5%), Mn (до 1,7%), які мають густину близько 1800 кг/м^3 . Іноді до складу цих сплавів входять Cu, Be, Ti та інші.

6.2. Виробництво магнію

У виробництві магнію застосовують різні руди: $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – карналіт, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – бішофіт, MgCO_3 – магнезит та $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ – доломіт. Карналіт – гігроскопічна сіль, яка разом із магнієм містить солі лужних металів (19% KCl, 24% MgCl_2 , 24% NaCl, 30% H_2O , а також до 5% нерозчинений осад та інші домішки). Відомо, що в морській воді магній знаходиться у вигляді таких сполук: 0,3% MgCl_2 ; 0,04% MgBr_2 ; 0,18% MgSO_4 . В морях і океанах міститься близько $6 \cdot 10^{16}$ т магнію, що дає змогу прогнозувати в майбутньому можливість одержання магнію з морської води.

Існують термічний та електролітичний способи виробництва магнію. Процес одержання магнію за допомогою електролізу розплавлених MgCl_2 або суміші MgCl_2 з KCl у даний час є найбільш розповсюдженим (рис. 6.1). Для реалізації цього способу використовують зневоднений хлорид магнію.

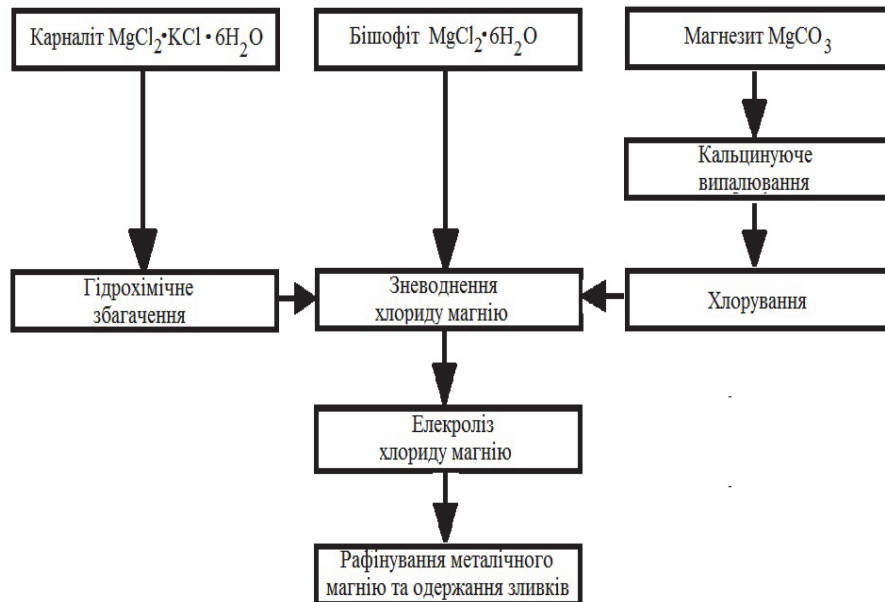


Рис. 6.1. Схема виробництва магнію електролітичним способом.

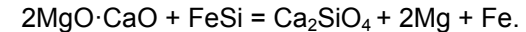
6.2.1. Термічні способи одержання магнію

Основою вуглецевотермічного способу є хімічна реакція:

$$\text{MgO} + \text{C} \leftrightarrow \text{Mg} + \text{CO}.$$

Спочатку оксид магнію змішують із дрібним нафтовим коксом і брикетують. Потім брикети нагрівають в електричній печі в середовищі водню до температури 2500°C. При нагріванні брикетів утворюються пари магнію в суміші з монооксидом вуглецю. Газову суміш швидко охолоджують до температури 120°C і змішують з великою кількістю водню або природного газу. Швидке охолодження газів попереджає оборотну реакцію окислення парів магнію оксидом вуглецем. Під час охолодження магній конденсується у вигляді пилу, який за допомогою фільтрів відділяють від газів. Потім пил шляхом вакуумної дистиляції перетворюють на твердий метал. Вуглецевотермічний спосіб потребує складного обладнання і є вибухонебезпечним, тому що дрібний пил магнію здатний до самоспалахування. У зв'язку з цим таку технологію одержання магнію в промисловості використовують рідко.

При силікотермічному способі одержання магнію його оксиди відновлюють феросиліцієм у вакуумі. Цей процес не потребує високих температур і складного обладнання. Для реалізації такого процесу в герметичні сталеві реторти завантажують брикети з суміші порошків каустичного доломіту ($\text{MgO} \cdot \text{CaO}$) і феросиліцію (FeSi). Потім брикети нагрівають електричним струмом або газом до температури 1160-1170°C. Каустичний доломіт одержують шляхом випалювання природного доломіту ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$) за температури 1000-1100°C в оборотних печах. При нагріванні брикетів у реторті відбувається така реакція:

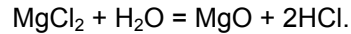


У результаті такої хімічної реакції магній виділяється у вигляді парів, які охолоджуються в конденсаторі. У реторті залишається напіврозплавлена маса, що містить силікат кальцію та залізо. Реалізація цього способу потребує значних коштів на виготовлення великої кількості реторт. Термін експлуатації реторт, які виготовляють навіть із хромонікелевої сталі, дуже малий. Тому силікотермічний спосіб використовують тільки тоді, коли в сировині, із якої одержують магній, відсутні його хлориди.

6.2.2. Одержання безводного хлориду магнію з руд

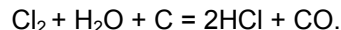
Безводний хлорид магнію одержують хлоруванням магнезиту або шляхом виведення води з карналіту та бішофіту. Зневоднення карналіту здійснюють перед гідрохімічним збагаченням, яке базується на меншій розчинності хлориду натрію порівняно з хлоридами калію та магнію. Подрібнену породу розчинюють за температури 110°C в оборотній рідині хлориду магнію, яка містить приблизно 32% MgCl_2 . Основна кількість NaCl залишається у вигляді кристалів, що відділяють за допомогою сит. Після фільтрування одержаний розчин (пульпу) направляють у вакуумні кристалізатори. Пульпу відстоюють у вакуумі й одержують кристали карналіту, які в подальшому відділяють на центрифугі. Після проведення вказаних операцій карналіт має приблизно такий склад: 32% MgCl_2 , 25% KCl , 6% NaCl , 37% H_2O .

Карналіт при нагріванні до температури 110-120°C плавиться. При плавленні з карналіту дуже повільно видаляється кристалізаційна волога. Підвищення температури інтенсифікує процес сушіння карналіту, але одночасно сприяє гідролізу хлориду магнію до оксиду, який є небажаною домішкою при електролізі:

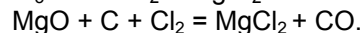
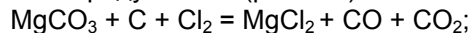


Велика кількість хлористого водню, який утворюється за цією реакцією, призводить до корозії обладнання. У зв'язку з цим, процес зневоднення карналіту проводять у дві стадії. На першій стадії видаляють основну масу води з твердої солі при повільному підвищенні температури. Карналіт нагрівають вугіллям або газом в обертових трубчастих печах. Після першої стадії в карналіті залишається від 2 до 4% води. Другу стадію зневоднення хлориду проводять в електричних печах, у яких через розплавлений карналіт пропускають струм за допомогою двох сталевих електродів. При цьому в піч безперервно подають MgCl_2 , що дозволяє підтримувати постійним рівень розплаву і його температуру в межах 750-800°C. Рідкий карналіт безперервно стікає в міксер для відстоювання, де оксид магнію випадає в осад. По черзі працюють два міксери: один заповнюють, а другий чистять від шламу, кількість якого досягає 10% від маси зневодненого хлориду. Рідкий сольовий розплав із міксера зливають в електролітичні ванни. Шлам продувають хлором у спеціальній ємності при постійному введенні в нього вуглецевого відновника. При продувці шламу хлором оксид MgO переходить в MgCl_2 .

Бішофіт ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) сушать на повітрі при кімнатній температурі. У процесі такого сушіння з води видаляється п'ять молекул із шести. Остання молекула води видаляється тільки за температур понад 240°C, тобто при такому нагріві, коли інтенсивно відбувається реакція гідролізу. Процес зневоднення бішофіту проводять у дві стадії в обертових печах. На першій стадії бішофіт сушать у потоці повітря при повільному підвищенні температури до 200°C, не доводячи сіль до плавлення та гідролізу. Другу стадію повного зневоднення проводять у присутності вугілля й одночасному продуванні бішофіту хлором. У результаті цього одержують хлорид водню, який протидіє гідролізу:



Для хлорування природний магnezит випалюють за температури 700-800°C, потім змішують із вугіллям, брикетують й обробляють хлором. У процесі нагрівання до температури 1000°C суміші магnezиту (сирого або випаленого) із вугіллям у середовищі хлору в шахтній печі одержують розплав хлориду магнію (рис. 6.2):



Хлорування магnezиту проводять у шахтних електричних печах, які мають форму вертикального циліндра. Шихту завантажують через бункер, який розміщено у верхній частині печі. Хлор у піч подають за допомогою фурм. Температуру шихти підтримують за рахунок тепла, що виділяється при реакції хлорування, та електричним підігрівом. Крім цього, у нижній частині встановлено два ряди вугільних електродів по три в кожному ряду. Простір між електродами заповнено вугільними брикетами, які мають визначений електричний опір. Тепло, що виділяється при проходженні електричного струму крізь брикети, забезпечує нормальне протікання реакції хлорування магнію. Брикети в піч завантажують так, щоб вони рівномірно розподілялися й утворювали шар, через який легко проходить газоподібний хлор.

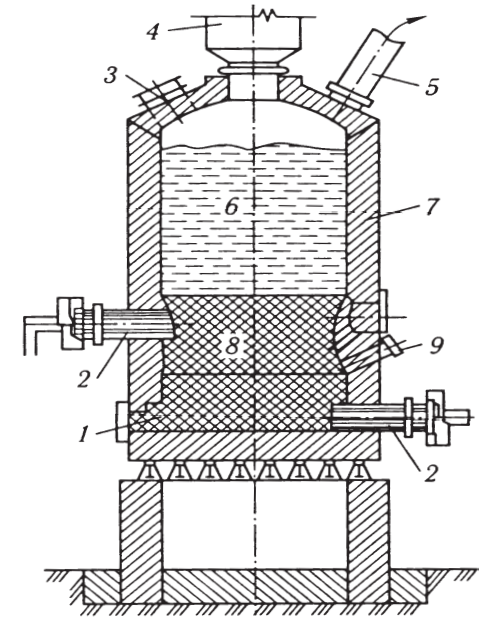
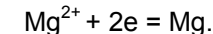


Рис. 6.2. Шахтна піч для хлорування магнію:

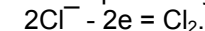
- 1 – льотка; 2 – вугільні електроди;
- 3 – люк для спостереження;
- 4 – завантажувальний пристрій;
- 5 – відведення газу; 6 – шихта;
- 7 – футерівка; 8 – брикети з вугілля;
- 9 – фурми для подавання хлору.

6.2.3. Виробництво магнію електролізом

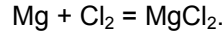
Електроліз розплавленого хлориду магнію ведуть у ваннах. У середині ванни встановлюють графітовий анод, а по боках – два сталевих катоди. Після плавлення хлориду магнію за температури 718°C утворюється розплав, що складається з іонів Mg^{2+} і Cl^- . Іони Mg^{2+} розряджаються на катоді:



Одержаний при цьому магній у рідкому стані ($t_{\text{пл}} = 650^\circ\text{C}$) збирається на поверхні електроліту ($\rho_{(\text{Mg})} = 1740 \text{ кг/м}^3$; $\rho_{(\text{MgCl}_2)} = 1880 \text{ кг/м}^3$). Одночасно на аноді виділяється із розплаву хлор:

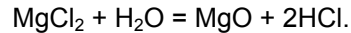


Магній і хлор, що утворюються при електролізі, не повинні контактувати між собою. Це обумовлено тим, що магній горить у хлорі за такою реакцією:

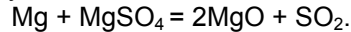


Розділення продуктів електролізу у ванні здійснюють за допомогою керамічної перегородки – діафрагми. Для того, щоб запобігти витoku хлору та окисленню магнію, ванну закривають керамічною кришкою.

Присутність у розплаві хлоридів лужних металів (натрію та калію) не впливає на процес електролізу, тому що напруга розкладання цих солей вища, ніж MgCl_2 . У зв'язку з цим калій і натрій не виділяються на катоді спільно з магнієм при електролізі. У той же час невелика кількість води порушує процес електролізу, тому що хлорид магнію взаємодіє з нею:



При цьому оксид магнію випадає в осад і утворює на дні ванни небажаний для процесу шлам. Подібно діють на відновлений магній домішки його сульфату:



Домішки заліза відновлюються набагато легше, ніж магній, і також забруднюють його.

Карналіт у середньому містить 49% MgCl_2 ; 42% KCl ; 7% NaCl ; 1% MgO ; 0,1% H_2O ; решта – домішки. Величини напруг розкладання сполук, які входять до складу карналіту, такі: MgCl_2 – 2,66В; NaCl – 3,15В; KCl – 3,26В. Тому при електролізі першим виділяється на катоді магній.

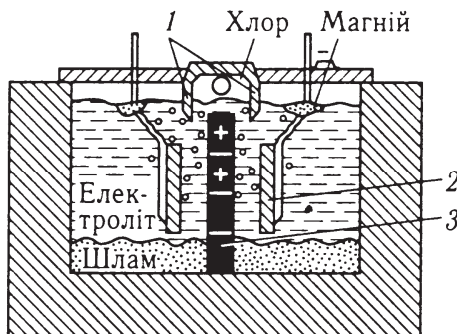


Рис. 6.3. Схема електролізера для одержання магнію:

1 – діафрагма, що відокремлює анодний простір від катодного із системою видалення хлору; 2 – сталеві катода; 3 – графітовий анод.

При цьому концентрація хлориду магнію зменшується, а кількість хлоридів натрію та калію зростає. Для того, щоб хлориди NaCl і KCl не розряджалися на катоді періодично зливають відпрацьований електроліт. Електроліз ведуть за температури, яка перевищує температуру плавлення магнію ($t_{\text{пл. Mg}} = 650^\circ\text{C}$). За таких температур магній впливає і концентрується на поверхні електроліту (рис. 6.3).

Рідкий магній вилучають з печі всмоктуванням у вакуумний ківш. Важливою властивістю

електроліту є в'язкість, яка суттєво залежить від концентрації в ньому хлоридів лужних металів. В'язкість електроліту майже в три рази нижча, ніж в'язкість хлориду магнію, і не впливає на процес виділення магнію. Невеликі добавки в електроліт фторидів натрію та кальцію (NaF , CaF_2) сприяють збільшенню розмірів крапель магнію на катоді та виділенню його на поверхні розплаву.

Більш економічним процесом є переробка карналіту разом з безводним хлоридом магнію, який одержують із магнезиту або відходів виробництва титану. У такому процесі електроліт працює довше й забрудненість його домішками значно менша.

У сучасних електролізерах електричний струм досягає 80000-120000 А. Ванни з'єднують послідовно в мережу по 60-100 шт. Падіння напруги на одній ванні складає 6 В, і тому для підключення всього каскаду ванн необхідно ≥ 600 В. Ванна безперервно працює біля року, аноди – 8-9 місяців, а катода – декілька років.

Аноди збирають із графітових брусків. Бруски з'єднують болтами з загальною сталюю накладкою та мідним струмопідводом. Катоди виготовляють зі сталевих листів товщиною 8-10 мм, які вигнуті в бік анодів. Для покращення процесу впливання магнію на поверхню електроліту в катодах свердлять отвори.

6.2.4. Рафінування магнію

Залежно від вмісту домішок встановлені такі марки магнію: Мг96 (99,96% Mg), Мг95 (99,95% Mg), Мг90 (99,90% Mg), магній високої чистоти (99,9999% Mg). Домішки, які містить у собі електролітичний магній, можна поділити на 2 групи:

- металеві, які утворюються в результаті електролітичного розкладання забруднень у сировині та компонентів електроліту;
- неметалеві, що захоплюються при вилученні магнію з ванни.

До першої групи домішок належать: залізо, алюміній, калій, натрій та кальцій. До другої групи відносять хлориди магнію, калію, кальцію, натрію та оксид магнію, які потрапляють у метал при його вилученні з електролітичної ванни.

Рафінування магнію можна проводити різними способами: електролітичним; відстоюванням; обробкою присадками цирконію, титану та мангану; випаровуванням (сублімацією) у вакуумі, зонною плавкою. Магній, який одержують електролітичним методом, містить до 5% домішок. В основному це такі домішки, які можна

видалити простим переплавом металу під флюсом. Флюсами слугують легкоплавкі суміші хлоридів і фторидів, які добре змочують магній. Головні складові флюсу це MgCl_2 і KCl з домішками BaCl_2 , CaCl_2 , NaCl і CaF_2 . Наприклад, для рафінування магнію використовують такий склад флюсу: 45% MgCl_2 ; 40% KCl ; 5% BaCl_2 ; 5% CaCl_2 і 5% CaF_2 .

Процес флюсування магнію проводять так. Рідкий метал із вакуумного ковша переливають у тигельну піч, яка нагрівається електричним струмом до температури 710-720°C. Після цього метал перемішують із флюсом і витримують 10-15 хв. Неметалеві включення разом із флюсом видаляються з металу. Перед розливанням металу тигель охолоджують до температури, за якої утворюється поверхнева кірка з флюсу. Потім кірку пробивають та розливають рідкий магній у виливниці, які виготовлено з чавуну. Для очищення від видимого бруду виливки спочатку промивають гарячим розчином лугу (NaOH), а потім – проточною водою. Поверхню виливків на першому етапі захищає плівка з оксиду магнію, яка утворюється при зануренні їх у гарячий розчин хромату калію (K_2CrO_4). Потім зливки висушують і вкривають шаром жиру.

При зонному переплаві магнію в атмосфері сірчастого газу домішки переміщуються у верхню частину злитка. Це відбувається за рахунок різної розчинності домішок у твердому та рідкому магнії.

Електролітичний магній після переплаву зазвичай використовують для виготовлення сплавів. Однак деякі галузі промисловості потребують магнію підвищеної чистоти. У зв'язку з тим, що домішки мають більш високу температуру кипіння, ніж магній, рафінують його шляхом випаровування у вакуумі. При тиску 0,1 мм. рт. ст. температури кипіння магнію та деяких домішок у ньому мають такі значення: $t_{\text{кип. Mg}} = 520^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип. Ca}} = 700^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип. Al}} = 1270^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип. Si}} = 1470^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип. Fe}} = 1560^\circ\text{C}$. Конденсація парів магнію відбувається за температури 475-500°C. Так очищають магній майже від усіх домішок. Конденсований магній переплавляють у зливки й одержують метал високої чистоти (99,99% Mg).

Рафінують магній також за допомогою присадок. Цей спосіб засновано на утворенні тугоплавких сполук із домішками, які осідають на дно тигля або спливають на поверхню розплаву. Цирконій, титан і марганець забезпечують достатньо повне очищення магнію від заліза та кремнію. Однак цим методом не можна очистити магній від домішок, що розчинні в ньому.

6.3. Сплави на основі магнію

Ливарні магнієві сплави – одні з найбільш легких конструкційних матеріалів, використовуються в різних галузях машинобудування. Мала питома вага магнієвих сплавів (в 1,5 рази менша алюмінієвих сплавів, в 4 рази – чавуну та сталі) дозволяє суттєво знизити масу машин та обладнання різного призначення.

Перевагою магнієвих сплавів є висока межа міцності (до 400 МПа). Сплави в гарячому стані добре куються, піддаються прокатці та пресуванню. Магнієві сплави добре обробляються різанням (краще, ніж сталі, алюмінієві та мідні сплави), шліфуються та поліруються. Задовільно зварюються контактним і дуговим способом у середовищі захисних газів. До недоліків магнієвих сплавів, поряд із низькою корозійною стійкістю і малим модулем пружності, слід віднести низькі ливарні властивості, схильність до окислювання, газонасичення, а також труднощі їхнього приготування.

За механічними властивостями магнієві сплави поділяють на сплави невисокої і середньої міцності, високоміцні та жароміцні, а також за схильністю до зміцнення за допомогою термічної обробки.

Ливарні магнієві сплави за своїм хімічним складом поділяють на три групи:

1. Сплави системи Mg-Al-Zn (МЛ4, МЛ5, МЛ6).
2. Сплави системи Mg-Zn-Zr (МЛ8, МЛ12, МЛ15, МЛ17, МЛ18).
3. Жароміцні сплави систем Mg-P3M-Zr та Mg-Nd (МЛ9, МЛ10, МЛ11, МЛ19).

Сплави першої групи застосовуються в літакобудуванні (корпуси приладів, насосів, коробок передач, двері кабін тощо), ракетній техніці (корпуси ракет, паливні й кисневі баки, стабілізатори), конструкціях автомобілів (корпуси, колеса та ін.), приладобудуванні (корпусні виливки й деталі приладів). Через низьку здатність до поглинання нейтронів магнієві сплави використовують в атомній техніці. Завдяки високим демпфуючим властивостям сплави застосовують також при виробництві кожухів в електронній апаратурі. Сплави цієї групи мають задовільні ливарні та технологічні властивості.

Сплави другої групи мають більш високі механічні властивості порівняно з розглянутими. Ці сплави відрізняються також підвищеним співвідношенням межі плинності до межі міцності та мають меншу схильність до утворення газоусадкових дефектів. Високі ливарні та технологічні властивості дозволяють використовувати сплави другої групи для

виготовлення складних деталей, які працюють в умовах великих статичних та знакозмінних навантажень.

До жароміцних магнієвих ливарних сплавів відносять ті, які експлуатуються за температур 250-350°C (короткотерміново – до 40°C). Поряд із високими механічними характеристиками при кімнатній температурі та жароміцністю ці сплави мають хороші герметичність, ливарні та технологічні властивості, відрізняються малою схильністю до утворення гарячих тріщин у виливках.

Приготування ливарних магнієвих сплавів проводять у різних тигельних печах. Нагрів шихти в печах здійснюють газом, електричним струмом або індуктором. Тиглі для приготування сплавів виготовляють із листової сталі, а плавку їх ведуть під захисним флюсом або в інертній атмосфері.

РОЗДІЛ 7

ВИРОБНИЦТВО ЦИНКУ

Важко уявити що-небудь спільне між оцинкованим відром та жіночою пудрою. Але спільне між ними є, і це – цинк (Zn). У пудрі цинк знаходиться у вигляді його оксиду (ZnO). Цей оксид є білим пухким порошком, який є основною складовою пудри. Частинки такого порошку при збільшенні на мікроскопі нагадують павука з розставленими лапками. За допомогою цих “лапок” частинки ZnO закріплюються на різних поверхнях і міцно утримуються на них. Вміст цинку в земній корі у вигляді сполук становить $2 \cdot 10^{-2}\%$. У вільному стані цинк через його активність у природі не існує.

Велика кількість оксиду цинку використовується у фармацевтичній промисловості (присипки, суспензії, гігієнічні пасти, різного роду мазі та інше). Оксид цинку є основою білил, що використовують у малярному виробництві та малюванні. Велика кількість цинку витрачається на виготовлення гальванічних елементів. Частина цинку, яку застосовують для антикорозійних покриттів різних металів складає біля 40% від загального його виробництва. Цинк використовують в патронах електричних лампочок, гільзах артилерійських снарядів та деталях машин. Із литої латуні (сплав міді з цинком) виготовлено всі масивні частини механізму кремлівських курантів (м. Москва), які існують вже більше трьох століть. Один із найбільш красивих і великих залів у Кремлі – Георгієвський налічує 18 відлитих із цинку колон, які прикрашені оригінальним орнаментом, статуями переможців із лавровими вінками та пам'ятними датами (роботи скульптора І.П. Віталі).

Цинк і латунь були відомі ще в стародавні часи, але потім свідчення про них було загублено, і тільки в 1721р. саксонський металург І. Генкель (у нього навчався основам металургії М.В. Ломоносов) запропонував спосіб одержання цинку з руди. Назва і хімічний знак цинку походять від німецького слова “цинкен”, яким називали залишки в ретортах. Із цих залишків шляхом переробки одержували цинк.

7.1. Властивості цинку та сировина для його одержання

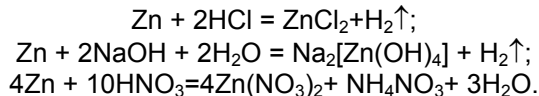
Цинк знаходиться у другій групі періодичної таблиці елементів Д.І. Менделєєва. Цинк є синювато-білим металом, густина якого

складає 7140 кг/м³. Температура плавлення цинку дорівнює 419°C, кипіння – 907°C. Низька температура кипіння затримувала розвиток виробництва цинку. Звичайні способи виплавки цинку шляхом нагрівання суміші руди з вугіллям не давали результатів через його летучість. Цинк при нагріванні видалявся з плавильних агрегатів у вигляді пари разом із димовими газами. Пізніше навчилися конденсувати цю пару, що дозволило створити дистиляційний спосіб одержання цинку, який існує до наших часів. Нагрітий до температури 100-150°C, він стає дуже пластичним, а при 200°C – настільки крихким, що його можна змолоти на порошок.

Цинк двовалентний і його електрохімічний потенціал складає:

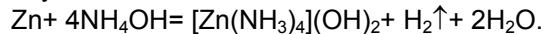


Великий від'ємний потенціал свідчить про високу активність цинку. У вологому середовищі він покривається тонкою плівкою гідрооксиду, яка в подальшому захищає його від корозії. Цинк легко розчинюється у кислотах і лугах з виділенням водню, а розведену азотну кислоту відновлює до солей амонію:

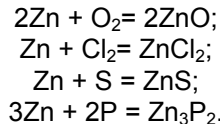


У зв'язку з цим в оцинкованому посуді не бажано варити їжу та квасити овочі й інші продукти. Це може призвести до важкого отруєння, тому що розчинні сполуки цинку є дуже шкідливими для здоров'я людини.

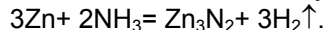
Вода майже не взаємодіє з цинком, що обумовлено нерозчинністю його гідроксиду, який утворюється на поверхні металу. Цинк добре розчинюється у водному середовищі аміаку з утворенням комплексного аміакату:



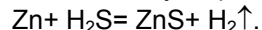
Цинк легко взаємодіє з киснем, галогенами, сіркою і фосфором:



При нагріванні цинк взаємодіє з аміаком і утворює нітрид:

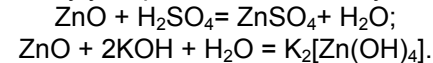


Із сірководнем цинк взаємодіє з утворенням його сульфїду:



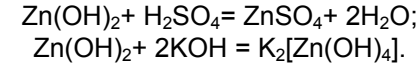
Сульфїд, що при цьому утворюється на поверхні цинку, запобігає подальшій його взаємодії з сірководнем.

Під час нагрівання в кисні цинковий пил горить зеленкувато-білим полум'ям з утворенням ZnO. Оксид цинку досить стійкий до дії води та повітря, проявляє амфотерні властивості, легко розчинюється в кислотах і лугах. При цьому утворюються солі цинку і цинканати:



За високої температури ZnO взаємодіє з основними й кислотними оксидами. Тому його застосовують як відновник при добуванні деяких металів.

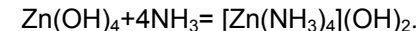
Гідроксид цинку також виявляє амфотерні властивості та легко розчинюється в кислотах та лугах:



Гідроксид цинку добре розчинюється у водному розчині аміаку й утворює комплексний амікат:



або



До мінералів, із яких одержують цинк, належать: ZnS – сульфїд цинку (сфалерит) або цинкова обманка; ZnCO₃ – карбонат цинку (смітсонїт); Zn₂SiO₄·H₂O – силікат (каламін). У природі цинк трапляється головним чином у вигляді сульфїду кисневих сполук. Залежно від концентрації мінералів цинкові руди ділять на сульфїдні й окислені. Цинкові руди містять сполуки свинцю, міді, кадмію та інших металів, і є комплексною сировиною. Найбільше промислове значення мають свинцево-цинкові сульфїдні поліметалічні руди. Крім цинку та свинцю, ці руди містять мідь, кадмій, золото, срібло, ртуть, галій, індій, талій, селен, телур та інші коштовні й рідкісні метали. У даний час із таких руд вилучають до 17 різних елементів.

Сульфїдні свинцево-цинкові руди з невисоким вмістом металів перед металургійною переробкою збагачують. Мета збагачення – відділення пустої породи від корисних мінералів і переведення останніх у концентрати. Основним способом первинної переробки сульфїдних свинцево-цинкових руд є селективне флотаційне збагачення. У результаті такого збагачення одержують цинковий, свинцевий, а іноді – мідний і піритний концентрати. У цинковий концентрат зі вказаних руд звичайно переходить 70-85% цинку. При флотації свинцево-цинкових руд вирішуються такі основні завдання:

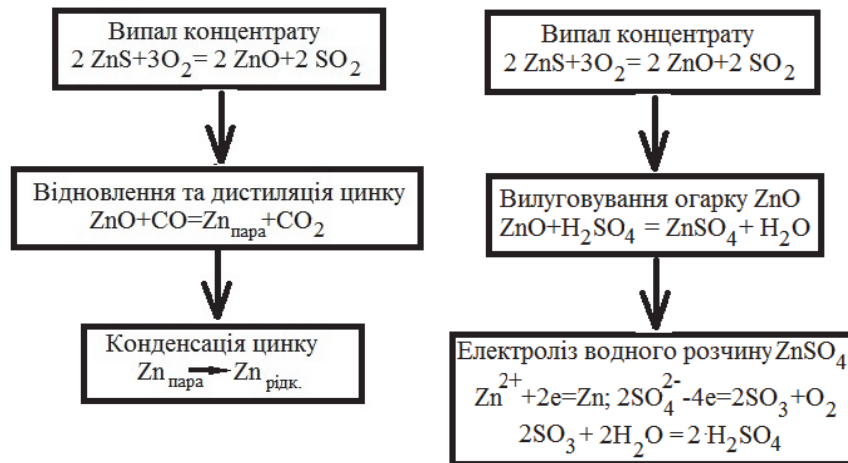
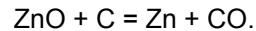
- 1) відділення сульфїдних мінералів від пустої породи;
- 2) відділення мінералів свинцю та міді від мінералів цинку;

- 3) усунення можливості переходу піриту в свинцевий і цинковий концентрати й виділення піриту в самостійний продукт;
- 4) виділення міді;
- 5) витяг золота та інших металів.

Одержані концентрати зневоднюють у згущувачах і вакуум-фільтрах до вмісту 7-14% вологи. Ці концентрати містять: (47,0-60,0)% Zn; (1,5-2,5)% Pb; 3,5% Cu; (3,0-10,0)% Fe; 0,25% Cd; (29,0-33,0)% S, а також домішки Tl, In, Ga, Ge, Se, Te. Наприклад, до складу цинкового концентрату, який вміщує 47,66% Zn, входять: сфалерит (ZnS) – 70,3%; галеніт (PbS) – 5,2%; халькопірит ($\text{Cu}_2\text{S}+\text{FeS}_2$) – 3,1%; пірит (FeS_2) та інші сульфідні заліза – 11,3%; силікати і карбонати – 10,1%. Цинкові концентрати представляють собою суміші порошків фракцією 0,07 мм – (50-95)%, більше 0,6 мм – близько (0,1-1,3)%.

7.2. Способи одержання цинку

У даний час для одержання цинку використовують пірометалургійний (дистильційний) і гідрометалургійний (електролітичний) способи (рис.7.1). Пірометалургійним способом, що існує здавна, обпалений концентрат спікають, а потім відновлюють вугіллям або коксом при 1200-1300°C за реакцією:



а б

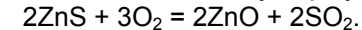
Рис.7.1. Схеми пірометалургійного (а) та гідрометалургійного (б) способів одержання цинку.

Пари цинку, що при цьому утворюються, конденсують, плавлять і розливають у виливниці.

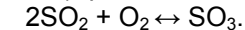
Найбільш розповсюдженим способом одержання цинку є електролітичний, за яким спочатку обпалені концентрати обробляють сірчаною кислотою. Одержаний при цьому сульфатний розчин очищають від домішок (шляхом осадження їх цинковим пилом) і піддають електролізу у ваннах, що викладені всередині свинцем або вініпластом. Цинк осідає на алюмінієвих катодах, із яких його щодоби видаляють і плавлять у різних печах.

7.2.1. Випалювання цинкових концентратів

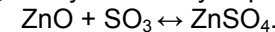
Основною реакцією випалювання сульфідів цинку є:



Паралельно, за рахунок каталітичної дії металів, оксид сірки SO_2 частково окислюється до SO_3 (сірчаного ангідриду):

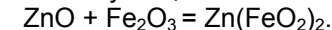


Сірчаний ангідрид зв'язує ZnO в сульфат:



При випалюванні концентрату велика кількість сульфату цинку, що утворюється, є небажаною. Це обумовлено тим, що сульфат відновлюється до сульфідів та залишається в дистильаторі або у шлаці. Присутність у концентраті невеликої кількості сульфату дозволяє зменшити витрати H_2SO_4 на його переробку. Після випалювання цинкові концентрати переробляють за допомогою пірометалургії або гідрометалургії.

Оксид цинку може взаємодіяти з Fe_2O_3 й утворювати ферит цинку, який легко відновлюється вуглецем:



Температура випалювання ZnS складає 550-600°C. Домішки інших сульфідів при випалюванні окислюються до Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CuO , CdO , Sb_2O_3 , As_2O_3 (Sb_2O_3 , As_2O_3 – частково відганяються), свинець утворює сіль PbSO_4 . Кислотні оксиди SO_3 , As_2O_5 , Sb_2O_5 , Fe_2O_3 , SiO_2 реагують з основними FeO , CuO , PbO , ZnO , CaO , MgO й утворюють сульфати, арсенати, антимоніти, ферити, силікати.

Майже всі цинкові концентрати випалюють у киплячому шарі. Після випалювання концентрат безперервно надходить у жолоб для розвантаження. Час випалювання концентрату в киплячому шарі за температури 900-950°C складає біля 10-12 год.

При пірометалургійному способі після випалювання цинкового концентрату одержують агломерат у вигляді пористих шматків. Процес випалювання ведуть так, щоб концентрат спочатку втрачав

сірку в результаті її окислення, а потім спікався. Спікають концентрат цинку за температури 1300-1400°C. Пористість і різні розміри шматків забезпечують агломерату необхідну газопроникність для подальшого вуглецево-термічного відновлення цинку з нього.

7.2.2. Пірометалургійний спосіб одержання цинку

Пірометалургійне виробництво цинку здійснюють у горизонтальних і вертикальних ретортах, які нагрівають в електричних печах. Для дистиляції суміші випалений цинковий концентрат у суміші з подрібненим антрацитом або коксом завантажують у реторти, які футеровані шамотною цеглою. Реторти встановлюють у печах горизонтально (рис. 7.2). Процес відновлення цинку відбувається за температури 1400°C за реакцією:

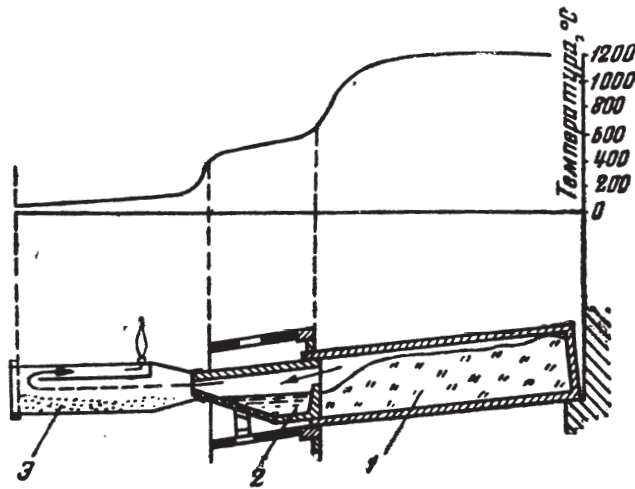
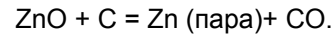
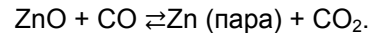
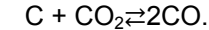


Рис. 7.2. Схема дистиляції цинку в горизонтальній реторті:
1 – реторта; 2 – конденсатор; 3 – алонж (пиллоприймач).

Така реакція можлива тільки в місцях контакту вуглецю з оксидом цинку. Тому процес відновлення цинку твердим вуглецем використовують обмежено. Основним процесом відновлення оксидів цинку є дистиляція за допомогою CO:



При такій взаємодії цинк відразу випаровується й переходить у газову фазу. Утворений при цьому диоксид вуглецю CO_2 інтенсифікує реакцію газифікації твердого вуглецю з виділенням CO:



До реторти кріпиться конденсатор із вогнетривів, у якому конденсується цинк. Після закінчення процесу конденсатор відокремлюють. Із реторти вивантажують спечений при дистиляції залишок (раймовку), який містить (6,0-12,0)% цинку. Пірометалургійний спосіб виробництва цинку простий, але не дуже ефективний, тому що одержаний метал забруднюється свинцем і кадмієм. Так, за температур (1200-1250°C) такі елементи, як кадмій, ртуть, свинець, сурма (рис. 7.3) можуть повністю або частково випаровуватися з концентрату і конденсуватися разом із цинком.

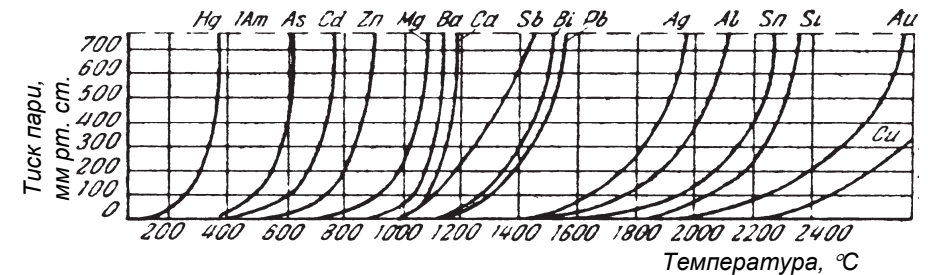


Рис. 7.3. Залежність тиску пари металів від температури.

Застосування вертикальних реторт дозволило збільшити об'єми виробництва та механізувати процес одержання цинку. Вертикальні реторти футерують карбідом кремнію (SiC , $t_{\text{пл}} = 2700^\circ\text{C}$), який зберігає міцність до 2000°C, а також є хімічно нейтральним і в 3-4 рази більш теплопровідним, ніж шамот. Вертикальна реторта (рис. 7.4) представляє собою прямокутну шахту, яка футерована карборундовими плитами або цеглою. Для загрузки шихти над ретортою встановлюють камеру з вогнетривів.

Шихту в реторту завантажують зверху, а з нижньої її частини безперервно відбирають раймовку. Шихту готують із випаленого цинкового концентрату, антрациту, коксу та кам'яновугільної смоли. Після перемішування з шихти виготовляють брикети, які нагрівають до температури 750-900°C. Кам'яне вугілля та смола коксуються і зміцнюють брикети та надають їм необхідну пористість. Дистиляція у вертикальних ретортах за хімічними реакціями не відрізняється від процесів, що відбуваються в горизонтальних агрегатах.

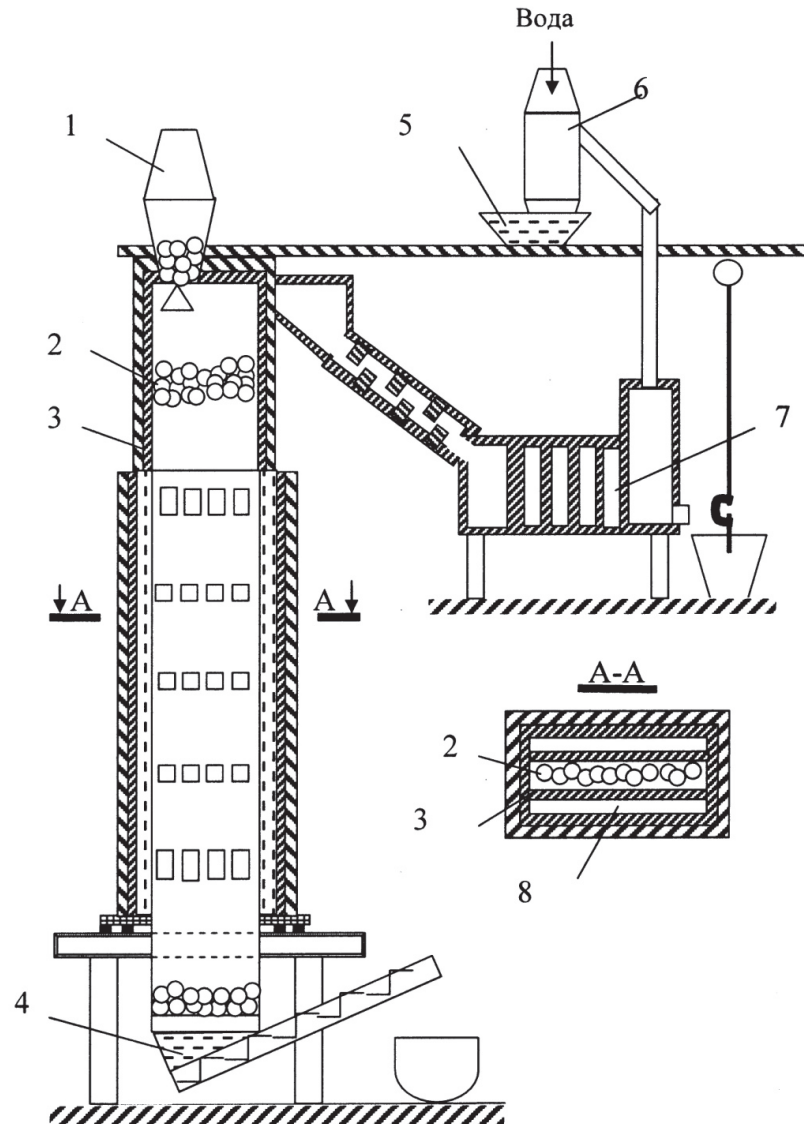


Рис. 7.4. Схема процесу дистиляції цинку у вертикальній реторті:

- 1 – завантажувальний пристрій; 2 – шихта; 3 – реторта;
4 – пристрій для видалення раймовки; 5 – відстійник; 6 – скруббер;
7 – конденсатор; 8 – камера спалювання газу.

Конденсатор із вогнетривкої цегли всередині має перегородки, які збільшують шлях руху газів. Гази з конденсатора спрямовуються в скруббер, у якому відбувається їх очищення від пилу. Скрубер конструктивно виконано у вигляді високої башти з решітками в середині.

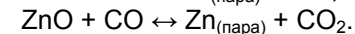
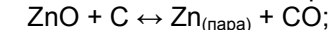
Термін експлуатації реторт складає 3-5 років, продуктивність – (4-7) т цинку за добу (~ 90 кг з одного м² теплопровідної стінки). У горизонтальних ретортах одержують не більше 15 кг із одного м² за добу.

Електротермічним способом цинк одержують у високих (12-14 м) шахтних печах, які футеровані вогнетривкою цеглою. Шихта для виробництва цинку складається з випаленого концентрату й коксу. Струм до шихти підводиться за допомогою графітових електродів, що встановлено на відстані 8-10 м один від одного по висоті печі. При проходженні струму крізь кокс між його частками виникають багаточисельні електричні дуги, що нагрівають шихту до 1200°C. Раймовку, яка містить 15-16% цинку, вивантажують із печі безперервно. Пара цинку конденсується або згорає, перетворюється в оксид, який є кінцевим продуктом дистиляції. Раймовка, крім цинку, містить свинець, мідь, благородні метали, і проходить додаткову переробку.

За другим способом дистиляцію проводять в електропечах шляхом розплавлення шихти. Випалений концентрат цинку плавлять разом із вугіллям і флюсами за температури 1300-1350°C. При цьому одержують рідкий шлак, у який занурені графітові електроди. За високої температури в шихті, ще до початку плавлення, відновлюються Cu, Pb, а також Fe. У залізі розчиняються вуглець і мідь. У результаті цього на поду печі утворюється шар рідкого чавуну, що містить мідь.

Загальний вміст цинку в пічних газах складає біля 95%. Однак тільки 4/5 від його кількості одержують у вигляді металу, останній переходить у пил і оксиди.

Процес дистиляції цинку в шахтних печах (рис. 7.5) дозволяє сумісно переробляти цинкові та свинцеві концентрати. У нижній частині шахтної печі температура перевищує 1000°C, при якій цинк інтенсивно відновлюється вуглецем та його монооксидом за реакціями:



Пара металу піднімається разом із газами по шахті в печі й знову окислюється до оксиду, який осідає на шматках шихти. При цьому друга реакція швидко протікає в зворотному напрямку.

В Англії створено технологію одержування цинку, за якою шихту та кокс перед завантаженням у піч підігрівають до 800°C, а повітряне дуття – до 600°C. Плавку проводять із підвищеним вмістом у шихті коксу. У результаті цього в гази переходить до 90% цинку, і він не окислюється.

Цинк, який одержано дистиляцією, містить різні домішки: (1-3)% Pb; (0,03-0,5)% Cd; (0,05-0,30)% Fe; (0,05-0,10)% Cu; (0,0003-0,05)% As. Для видалення вказаних домішок проводять рафінування цинку.

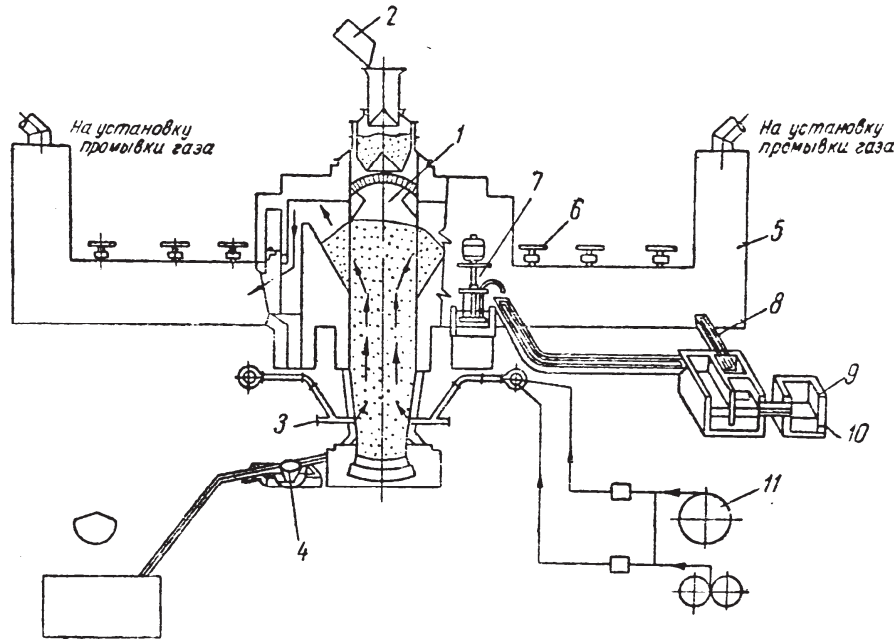


Рис. 7.5. Схема процесу дистиляції цинку в шахтній печі:

- 1 – шахтна піч із герметичним завантажувальним пристроєм;
2 – пристрій для завантаження гарячого агломерату та коксу; 3 – фурми;
4 – пристрій для випускання чорного свинцю; 5 – конденсатори для цинку;
6 – реторти, у яких розбризкують свинець; 7 – помпа для перекачування сплаву з конденсаторів до розділювальної ванни; 8 – жолоб для повернення свинцю до конденсатора; 9 – приймач рідкого цинку;
10 – лійка для випуску цинку; 11 – повітрянагрівач.

Найпростішою технологією його рафінування є ліквация, яка заснована на зниженні розчинності домішок при охолодженні металу до 430-450°C. За допомогою ліквации очищують цинк від свинцю та заліза.

На практиці рафінування цинку ліквациєю проводять при 430-440°C (при вмісті свинцю в цинку ~ 1%). Залізо з цинком утворює ряд інтерметалідів (FeZn_3 і FeZn_7) і твердих розчинів, які при охолодженні кристалізуються. У процесі кристалізації утворюються губчаста маса

залізного цинку (гартцинку). Після охолодження протягом 24-36 годин у ванні з рідкого чорного цинку шляхом ліквации утворюється три шари: нижній – рідкий сплав свинцю з (5-6)% Zn; середній шар твердого залізного цинку (FeZn_7); верхній шар рідкого рафінованого цинку (марок Ц2 і Ц3), який містить до 1,2% Pb і 0,03-0,04% Fe.

Процес ліквации проводять у відбивних печах ємністю 150 т із відновлювальною атмосферою, щоб не окислити цинк. Чорновий цинк періодично завантажують у ванну й зливають з неї рафінований цинк із верхнього шару. По мірі накопичення залістий цинк видаляють із печі шумівкою. Свинець із нижніх шарів ванни зливають через трубу, що занурюють у розплав. У процесі ліквациної плавки 90% цинку переходить у частково рафінований метал, 1,5% – у цинковистий свинець, 5% – у залістий цинк, 2,0% – у дроби, 1,5% втрачається за рахунок окислення (угар). Свинець, що містить цинк, направляють на заводи для рафінування його від домішок. Дроби та залістий цинк (4-5% Fe і 94% Zn) повертають у шихту для дистиляційних печей.

Відомий також ректифікаційний спосіб рафінування цинку, який дозволяє одержати метал чистотою 99,996%. Шляхом ректифікації розділяють метали, що містять чорновий цинк, за температурами їхнього кипіння (Zn – 906°C; Cd – 767°C; Pb – 1745°C; Cu – 2543°C; Fe – 2870°C). Ректифікацією легко відокремити цинк від міді та заліза, а від кадмію і свинцю – значно важче.

Рафінують цинк також у ректифікаційних колонах, які збирають із 40-50 тарілок. Кожна тарілка (рис. 7.6) є плоскою посудиною з отвором, крізь який пари металів при нагріванні піднімаються вгору по колоні. Рідка фаза при цьому надходить донизу на тарілку, що знаходиться нижче.

У верхній, більш холодній частині колони пара частково конденсується, утворюючи рідкий конденсат, який називають флегмою. Флегма стікає донизу по ректифікаційним тарілкам і взаємодіє з паром, що піднімається вгору. Температура рідини завжди менша, ніж температура пари. Тому при контакті з рідиною пара частково конденсується. При цьому виділяється теплота конденсації, за рахунок якої випаровується кількість рідини. У результаті цього пара збагачується компонентами з низькою температурою кипіння, а рідина – з високою.

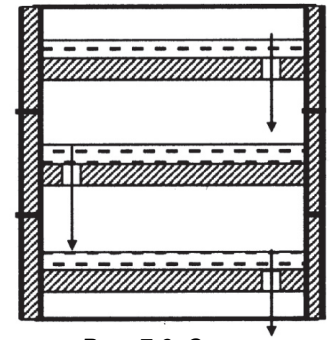
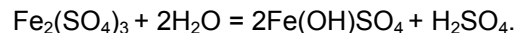


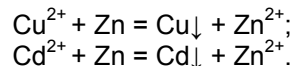
Рис. 7.6. Схема розташування тарілок у ректифікаційній колоні.



Разом із залізом із розчину видаляються As, Sb і частково кремнієва кислота H_2SiO_3 .

Присутність домішок Cu, Co, Fe, As і Sb навіть у невеликій кількості в розчині сульфату цинку (електроліті) суттєво знижує вихід цинку. Ці елементи завжди присутні в цинкових концентратах, і тому при вилуговуванні вони переходять у розчин у різній кількості.

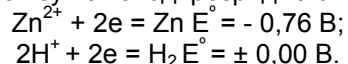
Нейтральний розчин ZnSO_4 перед електролізом постійно чистять від Cu та Cd, а від кобальту й хлору – періодично. Очищення розчину від міді та кадмію побудовано на реакціях цементації за допомогою цинку:



Для прискорення процесу очищення розчину використовують цинк у вигляді пилу, який одержують його розпиленням або конденсацією пари. Частина пилу розчиняється в результаті відновлення цинком водневих іонів, а частина його залишається у вигляді металу. Це обумовлено тим, що на поверхні частинок цинку утворюються осади міді та кадмію, які сповільнюють повне розчинення пилу. Тому витрати цинкового пилу перевищують розрахункову кількість за стехіометричним співвідношенням.

Очищення розчинів від Cu і Cd проводять у чанах об'ємом 35-45 м³, у яких встановлено лопатні мішалки. Чан заповнюють нейтральним розчином сульфату цинку, уводять цинковий пил і перемішують протягом 40-50 хвилин. Осад (мідно-кадмієвий кек), який випадає при цьому, пропускають через фільтри. Цей кек складається з міді, кадмію, надлишку цинку та твердих шматків пустої породи (2-8% Cu, 6-12% Cd, 30-40% Zn). Кек містить також невелику кількість талію. Такий концентрат використовують у виробництві кадмію та в процесах одержання міді.

На електроліз надходить очищений від домішок нейтральний розчин сірчаноокислого цинку (ZnSO_4), у якому присутні іони Zn^{2+} , SO_4^{2-} , H^+ , OH^- . У процесі електролізу на катоді розряджаються Zn^{2+} і H^+ :



Згідно величин електродних потенціалів, на катоді повинен виділятися тільки водень, тому що його потенціал набагато вищий порівняно з цинком. Можна успішно одержувати цинк за допомогою електролізу кислих розчинів. Це обумовлено тим, що фактичний потенціал розрядження водневих іонів менший рівноважного,

тобто від'ємний. Що менше водню виділяється на катоді, то більший вихід цинку. Практично при потенціалі розрядження іонів цинку (біля – 0,76 В) частка водню, який виділяється разом із ним, не перевищує ~ 5%.

Для підвищення виходу цинку необхідно проводити електроліз таким чином, щоб потенціал розрядження іонів водню був набагато меншим, ніж Zn^{2+} . Тому електроліз треба здійснювати на концентрованих розчинах ZnSO_4 при великих значеннях струму і низьких температурах.

Електроліт у ванну подають нейтральним, а видаляють після електролізу кислим. Ванни для електролізу цинку виготовляють із бетону, дерева або сталі й захищають їх від дії електроліту кислотостійкою цеглою, листовим свинцем та вініпластом. Зовнішню поверхню ємностей покривають лаком, смолою або вініпластом.

Аноди відливають із сплаву свинцю, який містить 1% срібла. До складу цього сплаву входить також невелика кількість Тl, Co, As та інших металів (домішки сповільнюють корозію анодів). Для покращення умов циркуляції електроліту аноди виготовляють із отворами або у формі вафлі, товщиною 6-8 мм. До верхньої частини анодної пластини приварюють вкриту свинцем мідну штангу, а на бокових частинах аноду закріплюють вініпластові вставки, які є ізоляторами і захищають електроди від замикання.

Катоди виготовляють із відшліфованого прокату з алюмінію, довжина і ширина яких на 20-25 мм більші, ніж анодів. Для покращення видалення з них цинку на торці анодів надягають резинові або вініпластові пластинки П-подібного типу. До верхньої частини катоду приварюють алюмінієву штангу з мідним контактом.

У кожній ванні знаходиться 28-30 катодів і на один більше анодів. Сила струму, що підводиться до електролітичних ванн, складає 10000-150000 А, напруга – 500-650 В. Для забезпечення високого виходу цинку температура електроліту не повинна перевищувати 30-35°C. У зв'язку з цим електроліт завжди охолоджують перед подачею його у ванну, а також у ній.

Кисень, який виділяється на аноді у вигляді пухирців, захоплює з собою дрібні крапельки електроліту та виносить їх на поверхню ванни. Тому в атмосфері цеху утворюється кислотний туман, який може обпалювати у робітників шкіру та дихальні шляхи. Із метою запобігання розповсюдження електроліту по цеху на поверхню ванни наносять шар піни з поверхнево-активних добавок (наприклад, витяжка мильного коріння).

Листи електролітичного цинку, що зняті з катодів, після промивання перепплавляють у різних печах за температури близько 500°C. Для зменшення окислення цинку в шихту додають хлористий амоній (NH₄Cl), який випаровується і при цьому дисоціює на NH₃ і H₂. Хлорид амонію взаємодіє з ZnO і утворює ZnCl₂, який має температуру плавлення 318°C і характеризується високим поверхневим натягом. Загальні витрати цинку на його окислення та пил складають 2,5%. Виготовлений таким чином метал розливають у виливниці та одержують злитки зі вмістом цинку в них 99,97-99,99%, які відповідають маркам Ц1 і Ц0.

7.3. Сплави на основі цинку

Сплави на основі цинку широко використовують практично в усіх галузях промисловості (автомобільній, тракторній, суднобудівній, електротехнічній та інших). За способом лиття їх поділяють на сплави для різних видів лиття та антифрикційні. Виливки з цинкових сплавів легко поліруються і вкриваються за допомогою гальваніки. Ливарні цинкові сплави мають хорошу рідкоплинність, що дозволяє виготовляти тонкостінні деталі складної форми. Відносно низька температура заливання (440-470°C) сприяє підвищеному терміну експлуатації металевих пресформ і кокілів. До недоліків цинкових сплавів відноситься неможливість експлуатації виробів із них в умовах підвищених і низьких температур. Відомо, що за температури 100°C міцність знижується на 30%. При температурах нижче 0°C цинкові сплави стають крихкими.

Основними легувальними компонентами цинкових сплавів є алюміній, мідь і магній. Практично всі цинкові сплави легують магнієм (до 0,1%), який підвищує розмірну стабільність литих виробів і збільшує їх корозійну стійкість. Цинкові сплави поділяють на ливарні, деформовані, антифрикційні, друкарські та протекторні. Ливарні сплави на основі цинку містять (3,5-4,3)% Al, (0,6-3,5)% Cu і (0,03-0,06)% Mg (табл. 7.1).

Сплав ЦА4, наприклад, має межу міцності при розриві 250-300 МПа, відносне подовження 3-6% і твердість 70-90НВ (700-880 МПа). Застосовують цей сплав для лиття під тиском виробів, які мають стабільні розміри та підвищені механічні властивості. Сплав ЦА9М1,5 має $\sigma_b \geq 250$ МПа, відносне $\delta \geq 1\%$ та твердість не менше 90НВ (880 МПа). Цей сплав застосовують для виготовлення різних вузлів тертя і підшипників.

Таблиця 7.1.

**Марки та хімічний склад
найбільш розповсюджених ливарних цинкових сплавів**

Марка сплаву	Вміст основних компонентів у сплаві, %		
	Al	Cu	Mg
ЦА4	3,5–4,5	–	0,03–0,06
ЦА4М1	3,5–4,5	0,7–1,3	0,02–0,06
ЦА4М3	3,5–4,5	2,5–3,7	0,02–0,06
ЦА8М1	7,1–8,9	0,70–1,40	0,01–0,06
ЦА9М1,5	9,0-11,0	1,0-2,0	0,03-0,06
ЦА30М5	28,5–32,1	3,8–5,6	0,01–0,08

Антифрикційні сплави на основі цинку містять (9-12)% Al, (1,0-5,5)% Cu і (0,03-0,06)% Mg. Структура таких сплавів складається з м'якої і твердої фаз, що забезпечує низький коефіцієнт тертя виробів.

До складу дукарських цинкових сплавів входять (2,2-7,5)% Al, (0,06-4,50)% Cu або (1,2-1,8)% Mg. Такі сплави мають високу рідкоплинність і застосовуються для виготовлення шрифтів ручного або машинного набору в поліграфії. Виготовлення їх дозволило замінити токсичні сплави на основі свинцю.

Протекторні сплави цинку містять (0,2-0,7)% Al і добавки Mg і Mn (по 0,2% кожного). Застосовуються для захисту від корозії зовнішніх і внутрішніх поверхонь у морських суднах, металевих резервуарах та спорудах.

РОЗДІЛ 8

ВИРОБНИЦТВО СВИНЦЮ

Свинець у давнину використовували для виготовлення водопровідних труб. Свинцеві труби застосовували єгиптяни і народи Близького та Середнього Сходу ще раніше за римлян. Використовувався свинець також для скріплення каміння у стінах фортець. Наприклад, на руїнах однієї з фортець у Вірменії були знайдені стіни зі свинцевої кладки та труби, що були паяні сурмою. Випробування показали, що такі труби витримують тиск до 15-18 атм. На деяких трубах існують написи, що вказують, у часи якого правителя вони були виготовлені й покладені.

На стійкість свинцю у воді значно впливає вміст у ньому CO_2 . При малій кількості CO_2 на поверхні свинцю утворюється сполука, яка нерозчинна у воді (PbCO_3). Якщо вміст CO_2 у воді порівняно великий (таку воду використовували у Давньому Римі), то оксид вуглецю реагує зі свинцем і утворює гідрокарбонат $[\text{Pb}(\text{HCO}_3)_2]$, який добре розчиняється у воді. До організму людини свинець потрапляє малими порціями, накопичується в ньому й поступово заміщує кальцій, що входить у склад кісток. У результаті цього відбувається отруєння людини. Можливо, це є розгадкою того, чому в римлян був короткий середній вік життя.

У Середні віки велика кількість свинцю використовувалася на покриття дахів у замках, палацах та церквах, для виготовлення куль гвинтівків і пістолетів, а також артилерійської картечі. Тепер свинець використовують для виробництва акумуляторів, труб для перекачування кислот, стічних труб у хімічних лабораторіях, електричних кабелів, свинцевого скла (кришталю) та покриттів у хімічному обладнанні. Свинець широко застосовується для захисту від радіоактивних та рентгенівських дій.

Для приготування сплавів із іншими металами споживається від 5 до 15% свинцю. Широкого розповсюдження набули сплави свинцю з оловом, кальцієм, цинком, які містять у різних пропорціях сурму, мідь, миш'як, кадмій. Це бронзи, бабіти, латуні, припої. Свинець входить до складу типографського сплаву. У лакофарбовій промисловості широко використовується сурик (Pb_3O_4).

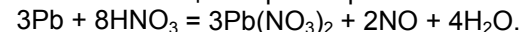
При потрапленні в організм людини свинцю порушується мінеральний обмін кальцію та фосфору, гальмується дія вітамінів. Це призводить до малокрів'я, уражається нервова система, іноді настає параліч кінцівок людини.

8.1. Властивості свинцю та сировина для його виробництва

У чистому вигляді свинець є синьо-сірим важким металом, який має густину 11336 кг/м^3 , температуру плавлення 327°C , кипіння – 1750°C . Розплав свинцю гарно тече й заповнює ливарні форми. Свинець – двовалентний метал, солеподібні сполуки якого дисоціюють із утворенням катіону Pb^{2+} . Інколи при дисоціації сполук утворюються солі металів із аніоном PbO_2^{2-} . Окислювально-відновлювальний потенціал свинцю дорівнює:

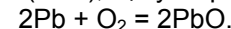


В азотній кислоті свинець енергійно розчиняється за реакцією:



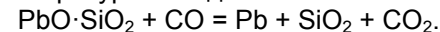
Причому розчинність свинцю в концентрованій кислоті менша, ніж у розбавленій.

При підвищених температурах свинець взаємодіє з киснем повітря й утворює різні оксиди: Pb_2O , PbO , Pb_2O_3 і Pb_3O_4 . Такі сполуки свинцю (окрім PbO) нестійкі та розпадаються на PbO та O_2 . Для металургії важливе значення має PbO (глет), що утворюється за реакцією:



Густина цього глету становить 9350 кг/м^3 , температура плавлення – 886°C , кипіння – 1472°C . Глет розчиняється в лугах та у соляній, азотній, плавиковій кислотах. При нагріванні глет відновлюється воднем і оксидом вуглецю CO до металевого свинцю. При високих температурах глет взаємодіє з оксидами інших елементів із утворенням силікатів ($x\text{PbO} \cdot y\text{SiO}_2$), феритів ($x\text{PbO} \cdot y\text{Fe}_2\text{O}_3$), плюмбітів ($x\text{MeO} \cdot y\text{PbO}$, де Me є Mg , Ca тощо). Указані процеси використовуються при агломераційному випалюванні свинцевих концентратів.

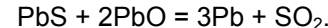
Із розплавлених силікатів, феритів, плюмбітів свинець можна відновити оксидом вуглецю та коксом. Найбільш інтенсивно цей процес відбувається за температури понад 900°C :



У результаті окислення глетом у розплаві As , Sb , S , Fe , Cu , Zn , Bi та інших елементів відбувається рафінування свинцю від домішок.

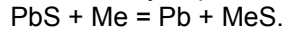
Сульфід свинцю PbS існує в природі у вигляді мінералу галеніту або свинцевого блиску. Густина його становить $7230\text{--}7590 \text{ кг/см}^3$, а температура плавлення дорівнює 1114°C . При нагріванні на повітрі сульфід окислюється з утворенням PbO і PbSO_4 .

При нагріванні суміш сульфиду свинцю взаємодіє з глетом за реакцією:



Цю взаємодію покладено в основу процесів реакційної плавки свинцевих концентратів.

Із металами, які мають велику спорідненість до сірки (Mn, Cu, Fe, Sn, Zn), галеніт утворює відповідні сульфідні:



На такій реакції ґрунтується процес осаджувальної плавки свинцю за температури понад 1000°C.

Сировиною для одержання свинцю є руди та промислові відходи. Поліметалічні руди містять, окрім свинцю і цинку, ряд металів-супутників (мідь, дорогоцінні та рідкісні метали, а також мінерали заліза, алюмінію, кремнію, кальцію тощо). Залежно від концентрації вказаних металів, руди називаються свинцево-цинковими, мідно-цинковими та мідно-свинцево-цинковими. У даний час у промисловості застосовують здебільшого сульфідні поліметалічні руди, що містять багато різних елементів (Pb, Zn, Cu, Fe, Ni, Cd, Co, Bi, Sb, S, Sn, Ga, Ge, Te, As, In, Ir, Se, Tl, Te, Au, Ag). Основними мінералами в сульфідних рудах є галеніт (PbS) та сфалерит (ZnS). В окислених рудах свинець міститься здебільшого в сульфатах та карбонатах.

Шляхом прямої переробки руд свинець не одержують. Спочатку проводять флотацію, яка дозволяє збагатити бідні руди, що містять усього 0,3-0,5% свинцю. Флотаційне збагачення свинцево-цинкових або мідно-свинцево-цинкових руд складається з таких етапів. На першому етапі виділяють свинцево-мідний концентрат. Потім його розділяють повторною флотацією на мідний і свинцевий концентрати. Піритний концентрат із цих руд використовують для виробництва сірчаної кислоти або для видалення срібла та золота.

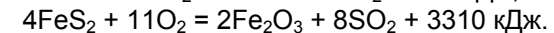
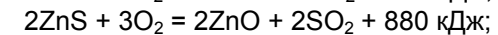
У процесі флотації сульфідні мінерали міді та свинцю піднімаються в піну за допомогою невеликої кількості ксантогенату натрію (збирача). При повторній флотації мідні мінерали висаджують ціанідом натрію, а в піну при цьому переходить галеніт. У результаті реакції ціаніду натрію з мінералами міді на поверхні утворюється плівка, яка не взаємодіє зі збирачем. Для розділення сфалериту та піриту флотацію руди проводять у лужному середовищі (у присутності вапна). Флотація піриту при цьому пригнічується, а сфалерит активується добавками мідного купоросу.

Після збагачення у концентратах вміст свинцю підвищується до 33-78%. Окрім свинцю, в концентраті присутні: 2,5-21% Zn, 0,2-3,7% Cu, 2-16% Fe, 15-28% S, добавки Ag і Au, 1-4% SiO₂, 0,3-2,3% CaO, 0,1-0,6% Al₂O₃. Вміст сурми, миш'яку, олова та вісмуту в концентраті не перевищує 0,0001-0,001% кожного. Вартісне співвідношення металів у свинцевому концентраті складає: 54,33% Pb, 25,5% (Ag + Au), 8,5% Zn, 4,5% Cu, 3,35% S, 1,3% Bi, 0,56% Cd, 1,4% Sb, 0,16% – рідкісні метали.

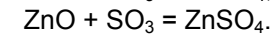
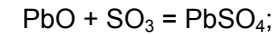
8.2. Процеси одержання свинцю

Свинець можна одержувати пірометалургійним або гідрометалургійним способами. При пірометалургійній переробці концентратів весь матеріал, що містить свинець, розплавляють. За гідрометалургійним способом свинцеві сполуки розчиняють у різних середовищах із наступним виділенням із них свинцю. Необхідно відмітити, що гідрометалургійні способи на сьогодні використовують мало.

Свинцеві концентрати в суміші з флюсами випалюють у спеціальних агрегатах. Спочатку у візку з концентратами підпалюють сульфідні у верхній частині шихти. Потім візок переміщують над камерами всмоктування, а шихту продувають окисником. За рахунок подачі окисника при всмоктуванні запалюються нижні шари шихти. Процеси, що відбуваються при цьому, можна представити такими екзотермічними реакціями:

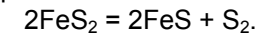


При цьому SO₂ частково окислюється до SO₃ і утворює сульфати:

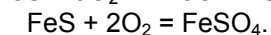
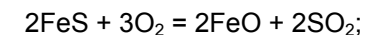


Найбільш стійким у цьому випадку є сульфат свинцю (PbSO₄), який розкладається за температури ≥ 1000°C. Тому випалювання концентрату необхідно проводити за температури від 1000°C до 1100°C. Гази, що утворюються при випалюванні, містять SO₂, пари летючих сполук та пил. У деяких випадках пил уловлюють і використовують для виробництва H₂SO₄, якщо в ньому SO₂ більше 4%.

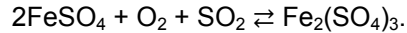
Одержаний при випалюванні агломерат повинен мати визначену міцність, гарні пористість, однорідність гранулометричного та хімічного складу і містити сірки та свинцю 1,5-2,5% і 45-55%, відповідно. У процесі агломеруючого випалу супутні елементи в сульфідних концентратах також зазнають перетворення. Пірит, що присутній у свинцевих концентратах, при нагріванні понад 300°C дисоціює з утворенням сірчистого заліза та парів сірки:



Сірчисте залізо, що утворюється за цими реакціями, інтенсивно окислюється:



При надлишку кисню сульфат двовалентного заліза окислюється до тривалентного:



Тому в умовах агломеруючого випалювання сульфати заліза в концентраті дисоціюють практично повністю:



Оксид двовалентного заліза (FeO) може окислюватися до трьохвалентного за температур понад 650°C. При цьому утворюється Fe₂O₃, який реагує з оксидами Cu, Zn, Pb і Cd, і переходить у сполуки типу nMeO·mFe₂O₃.

Сульфід цинку також окислюється до оксиду, який реагує з присутніми в розплаві домішками, що призводить до утворення фериту, силікату та сульфату. У відновлювальному концентраті мідь знаходиться в основному у вигляді Cu₂O, а також у складі феритів і силікатів.

У процесі випалювання сульфід кадмію (CdS) окислюється до CdO, який за температури понад 1000°C випаровується.

Срібло трапляється в свинцевих концентратах у вигляді сполуки Ag₂S (аргентит), яка при випалюванні окислюється до сульфату або до металу.

В агломераті завжди є деяка кількість миш'яку у вигляді арсенату металів. Більша частина триоксиду сурми при випалюванні концентрату окислюється до Sb₂O₄ і Sb₂O₅, які нелетючі і залишаються в концентраті.

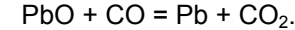
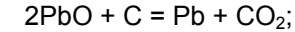
Багато металів випаровуються при випалюванні та втрачаються разом із пилом. Так, 50-55% талію до 30% селену і телуру переходять у пил. Золото, галій, германій та індій при випалюванні практично повністю залишаються в агломераті.

8.2.1. Металургійні способи одержання свинцю з концентрату

Відновлювальна плавка є найбільш розповсюдженим процесом одержання свинцю з концентрату в шахтних печах. Така технологія характеризується універсальністю і високими техніко-економічними показниками. У процесі відновлювальної плавки свинцевого концентрату здійснюють такі технологічні операції:

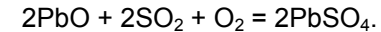
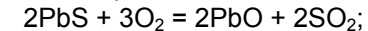
- одержують максимальну кількість свинцю в чорновому металі, який містить різну кількість золота, срібла, міді, вісмуту, сурми, миш'яку, олова, телуру;
- ошлаковують пусту породу й переводять у шлак максимальну кількість цинку.

Свинець відновлюють у шахтній печі за допомогою коксу:

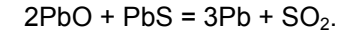
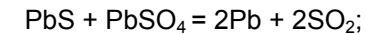


Спорідненість свинцю до кисню менша, ніж у заліза. Тому плавку агломерату ведуть в таких умовах, за яких залізо відновлюється до FeO і переходить у шлак. Домішки з великою спорідненістю до кисню переходять у шлак, а з низькою – відновлюються до металу і залишаються в рідкому свинці. Розплавлений свинець відділяють від більш легкого шлаку та направляють для рафінування.

Горнова плавка, яка відома з давніх часів, використовується для переробки багатих концентратів, що містять 75-78% свинцю. У горнову піч завантажують шихту, яка складається з майже чистого свинцевого блиску та вапна. Потім шихту продувають повітрям разом із сульфідом свинцю, який окислюється за реакціями:



Окислення свинцю протікає повільно. Залишок сульфиду взаємодіє з сульфатом і оксидом, утворюючи свинець за реакціями, що відбуваються з поглинанням тепла:



Для компенсації теплоти, що витрачається на ці реакції, до концентрату додають невелику кількість дрібного вугілля або коксу. Указані реакції протікають за температури 700-800°C, яка недостатня для розплавлення шихти, і тому вона залишається твердою. Краплі свинцю, що відновився, видаляють із твердої сипучої шихти. Однак із такої шихти свинець виділяється не повністю. У відходах переробки (сірому шлаку) залишається до 30% свинцю, який необхідно додатково вилучати.

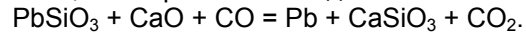
Концентрати, у яких залишається 5-6% сірки, плавлять в електропечах за температур понад 1350°C (реакційна плавка). У чорновий свинець при такій технології переводять до 98% свинцю і тільки 1,5% його переходить у шлак. Головною перевагою цього способу переробки концентратів є ефективне плавлення шихти та кращі умови праці персоналу порівняно з шахтною або горнвою печами.

8.2.2. Відновлювальна плавка чорнового свинцю

Чорновий свинець разом із коксом розплавляють у шахтних печах, які схожі на плавильні агрегати для мідних та окислених нікелевих руд. Такі печі мають внутрішній горн із магнезитовою футерівкою глибиною 600 мм. Для безперервного випускання з печі свинцю встановлено сифон, один кінець якого з'єднано з горном, а другий – з чашею, що має жолоб для зливу.

Відновлення оксидів свинцю, заліза та інших металів при шахтній плавці відбувається головним чином із силікатного розплаву, який тече вниз назустріч потоку гарячих відновлювальних газів. При плавці в шахтній печі підтримують такі температуру та концентрацію CO в продувочному газі, за яких відновлюється практично весь свинець, а залізо у вигляді FeO переходить до шлаку.

Свинцевий штейн (PbS , ZnS , Cu_2S , $\rho = 4800\text{--}5200 \text{ кг/м}^3$) у горні розміщується між свинцем та шлаком і утворює окремий рідкий шар. За допомогою шлаків зв'язують та видаляють із печі оксиди заліза та кремнію. Однак шлаки, які містять тільки FeO і SiO_2 , мають високу густину й погано відділяються від штейнів. Для зниження густини в шлак додають негашене вапно, яке сприяє також відновленню свинцю з силікатів:

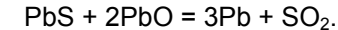


При плавці свинцевих агломератів утворюються шлаки, що містять свинець і цинк у вигляді оксидів і силікатів. Вилучення металів із цих оксидів проводять шляхом їхнього випаровування у шлаковідгонних печах. Для цього через фурми в піч вдувають вугільний пил, який слугує паливом і відновником. Вугілля згорає до CO, яким відновлюються оксиди свинцю і цинку в шлаку. Шлаковідгонні печі працюють періодично і дозволяють переробляти за одну плавку 40-50 т шихти протягом 2 годин. Витрата вугілля на переробку складає приблизно 20% від маси шлаку.

При температурі $\geq 1300^\circ\text{C}$ відновлені зі шлаку метали та сульфід свинцю (PbS) випаровуються. Пари виносяться газами на поверхню шлаку, де окислюються. У результаті цього утворюється пил, який містить 15-25% PbO та 60-75% ZnO . Пил із поверхні шлаку разом із газами надходить на охолодження. Після охолодження його уловлюють за допомогою рукавних фільтрів. За такою технологією зі шлаку вилучають до 90% цинку, 95-98% свинцю, 98% кадмію, 95% рідкісних металів (індій, германій, талій, телур, селен). Мідь і благородні метали при цьому залишаються в шлаку, що є одним із недоліків такого процесу.

Продуктом плавки свинцевого агломерату також є штейн, який містить: 20-35% Cu, 20-35% Fe, 10-20% Pb, 10-15% Zn, 20-25% S,

0,01-0,03% Se і Te, 150-500 г/т Ag, 15-50 г/т Au. Переробляють такі штейни шляхом конвертування, при якому з них видаляють залізо і сірку. Велика кількість свинцю та заліза в штейні сприяють інтенсивному шлакоутворенню. У результаті цього знижується продуктивність процесу й збільшуються втрати міді при конвертуванні. Тому перед конвертуванням мідно-свинцеві штейни переплавляють у шахтних або електричних печах. Шихту, що складається зі штейну, агломерату, флюсу, коксу, під час плавки продувають повітрям. У результаті цього в печі створюється відновлювальна атмосфера, у якій сульфід свинцю в штейні взаємодіє з оксидом свинцю, що міститься в агломераті, за реакцією:



За такою технологією одержують чорновий свинець (86-88% Pb), збагачений міддю штейн (40-50% Cu і 5-7% Pb) і шлак (1-1,5% Cu, 1-2% Pb, 14-15% ZnO, 34-35% FeO, 25-26% SiO_2 , 11-13% CaO). Штейн направляють на додаткову переробку для вилучення з нього міді.

При плавці свинцевого агломерату, із якого миш'як і сурма недостатньо видалені при випалюванні, утворюється шпейза, що містить: 2-15% Pb, 2-34% Cu, 20-50% Fe, 18-30% As, 1-6% Sb, 0,001-0,01% Au, 0,015-0,2% Ag. При плавці в горні печі шпейза розташовується між свинцем і штейном і часто не має чіткої межі поділу. Процеси переробки шпейз пов'язані з великими труднощами. Одним із раціональних способів переробки мідно-свинцевої шпейзи є конвертування її разом зі штейном. При конвертуванні шпейзи в чорновий метал переходить до 95% міді і практично повністю – золото та срібло. У пил при цьому переходять миш'як, сурма і до 80% свинцю. При подальшій електроплавці такого пилу одержують свинцево-арсенистий сплав.

Іншим способом переробки шпейзи є окислювальне випалювання та подальша плавка її з добавкою кремнезему. При окислювальному випалюванні зі шпейзи відганяється значна кількість миш'яку та сурми у вигляді As_2O_3 і Sb_2O_3 . При плавці у відбивних печах випаленої шпейзи з добавкою кремнезему одержують чорнову мідь, яка містить дорогі цінні метали. При цьому в шлак переходять залізо, свинець, цинк, частина миш'яку та сурми. Цей шлак можна використовувати при відновній плавці разом зі свинцевим агломератом.

При плавці й випалюванні свинцевої сировини утворюється пилогазова суміш, яку по газопроводах подають на пристрої для очищення. Грубий пил уловлюється в циклонах і спеціальних камерах, тонкий – у рукавних і електричних фільтрах. Грубий пил звичайно містить 45-55% Pb, 10-20% Zn, 0,5-1,5% As, 6-8% S, 0,1-1,5% Fe, і його використовують у шихті при агломерації або плавці. До складу тонкого пилу, що

утворюється в свинцевому виробництві, входять: до 70% Pb , 50-55% Se , 40-50% Te , до 25% In , а також кадмій та інші компоненти.

Свинцевий пил переробляють гідрометалургійним і пірометалургійним способами. Найбільш поширеною технологією є багаторазове використання пилу у свинцевому виробництві до максимального накопичення в ньому цінних компонентів із подальшою його гідрометалургійною переробкою.

8.2.3. Рафінування чорного свинцю

Існує шість марок свинцю, %: C000 – 99,9995; C00 – 99,9985; C0 – 99,992; C1 – 99,985; C2 – 99,95; C3 – 99,9. Чорновий свинець має такий склад: 96-99% Pb , 0,05-2,4% Cu , до 0,45% As , 0,6-0,9% Sb , до 0,2% Sn , 0,005-0,07% Bi , до 0,6% Ag . Задача рафінування чорного сплаву полягає у видаленні домішок і підвищенні вмісту свинцю в ньому до стандартних норм. Разом із тим зі свинцю при рафінуванні виділяють благородні метали, мідь, вісмут, миш'як, сурму та олово.

У даний час на більшості заводів використовують пірометалургійний метод рафінування. При вогневому (пірометалургійному) способі очистки чорного металу використовують відмінності фізичних і хімічних властивостей свинцю й елементів-домішок: розчинність, температуру плавлення або кипіння, окислювальну здатність або спорідненість до сірки, а також можливість утворення сполук, які не розчиняються в свинцевому розплаві. При пірометалургійному рафінуванні з чорного свинцю послідовно видаляють домішки різними способами:

- мідь – ліквациєю та за допомогою обробки розплаву елементарною сіркою;
- телур – шляхом оброблення розплаву металевим натрієм у присутності їдкого натру;
- миш'як, сурму та олово – за рахунок їхнього окислювання;
- срібло та золото – за допомогою металевого цинку;
- цинк – окисленням у свинцевій ванні або в лужному розплаві, вакуумуванням та іншими способами;
- вісмут видаляють кальцієм, магнієм, сурмою (при цьому свинець забруднюється цими елементами);
- кальцій, магній і сурму – якісним рафінуванням.

Для рафінування свинцю використовують чавунний (сталевий) котел, який обігрівають мазутом, газом або електроенергією. Ємність котлів по рідкому свинцю складає 100-150 т, а іноді досягає 350 т. Схема установки для рафінування чорного свинцю наведена на рис. 8.1.

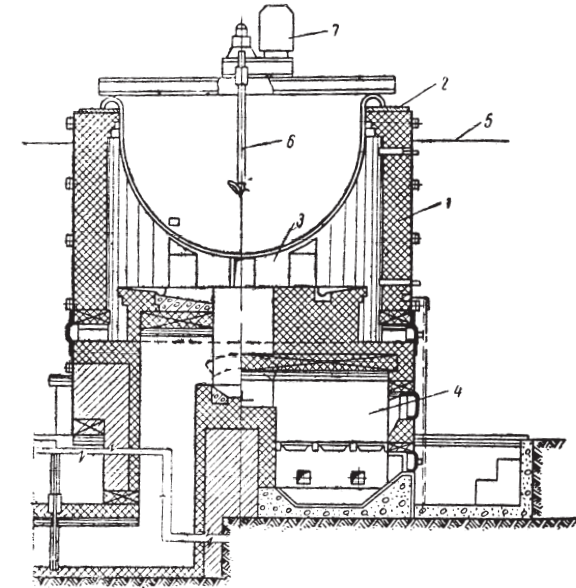


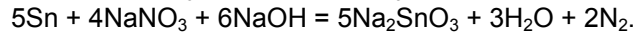
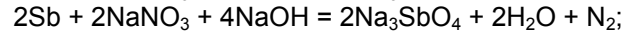
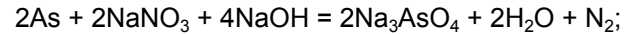
Рис. 8.1. Схема установки для рафінування свинцю:

1 – цегляна кладка; 2 – сталеве опорне кільце; 3 – донні опори; 4 – топка; 5 – майданчик; 6 – мішалка; 7 – двигун із редуктором.

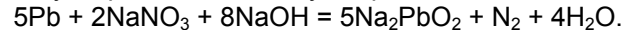
Процес рафінування свинцю від міді інколи називають знеміднюванням. Розчинність міді у свинці зменшується зі зниженням температури. По мірі охолодження в розплаві кристалізується разом зі свинцем мідь, густина якої близька до 9000 кг/м^3 . Густина рідкого свинцю з домішками складає $\sim 10000 \text{ кг/м}^3$. Тому мідь, що кристалізується, впливає на поверхню свинцевого розплаву. Ступінь видалення міді тим більший, чим нижча температура розплавленого свинцю. Щоб менше захоплювалося свинцю закристалізованою міддю, котел із розплавом спочатку охолоджують із малою швидкістю до температури $450-500^\circ\text{C}$ і збирають з поверхні ванни тверді ("сухі") утворення. Потім котел охолоджують інтенсивніше до температури $330-340^\circ\text{C}$ і видаляють в'язку масу, що містить мідь і свинець. Зібрану масу свинцю з підвищеним вмістом міді ("жирні" утворення) відправляють на перше рафінування. Цей процес називається грубим рафінуванням, і він дозволяє знизити до 0,2-0,3% вміст міді в рідкому свинці. Для подальшого більш глибокого рафінування у свинець додають сірку. Мідь утворює з сіркою нерозчинний

сульфід Cu_2S , включення якого впливають на поверхню розплаву при його відстоюванні.

Для видалення олова, миш'яку та сурми розплав чорного свинцю обробляють рідким сольовим сплавом $\text{NaOH} + \text{NaCl}$, що містить селітру. Вказані домішки у свинцевому розплаві окислюються за реакціями:



Разом із цими реакціями відбувається окислення невеликої кількості свинцю з утворенням плюмбіту натрію:



Із наведених рівнянь видно, що хлорид натрію не бере участі в хімічних реакціях, а слугує тільки для збільшення об'єму сольового розплаву та зниження його в'язкості.

Для рафінування від As, Sb та Sn свинець перекачують насосом через шар сольового розплаву (рис. 8.2), і він краплями надходить у котел. Сполуки, що містять домішки, залишаються в сольовому розплаві. По мірі накопичення домішок лужний розплав густіє, і його необхідно замінити.

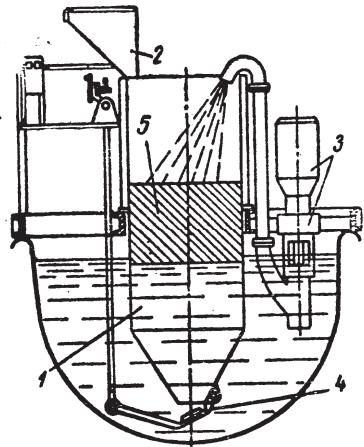


Рис. 8.2. Схема процесу лужного рафінування свинцю:

1 – реакційний циліндр; 2 – бункер для селітри; 3 – насос із електроприводом; 4 – клапан; 5 – шар сольового розплаву.

Насичений домішками лужний розплав перероблюють гідрометалургійним способом і одержують: арсенат кальцію для сільського господарства; антимоніт натрію, який застосовують для виплавки сурми; а також луг, що знову використовують для рафінування свинцю.

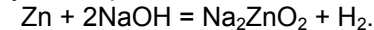
Для рафінування від срібла й золота в розплавлений свинець, температура якого складає 450°C , додають цинк. Срібло та золото з цинком утворюють хімічні сполуки та тверді розчини, температури плавлення яких вищі, ніж свинцю ($\text{Ag}_2\text{Zn} - 665^\circ\text{C}$, $\text{Au}_3\text{Zn}_5 - 664^\circ\text{C}$, $\text{AgZn}_5 - 636^\circ\text{C}$, $\text{AuZn}_5 - 475^\circ\text{C}$, $\text{AuZn} - 725^\circ\text{C}$). Ці сполуки мають меншу, порівняно зі свинцем, густину. Тому вони концентруються над розплавом і утворюють на його верхній шар піни, яка містить благородні метали, свинець та цинк.

Цинк, який має вищу пружність парів порівняно зі свинцем та благородними металами, виділяють із піни дистиляцією. Для дистиляції цинку піну нагрівають у графітовій реторті протягом 5-8 годин за температури $1100-1200^\circ\text{C}$. Пари цинку, що утворюються в реторті, конденсують. Для запобігання окислення цинку в реторту разом із піною завантажують 3-4% дрібного деревного вугілля або антрациту. Одержаний при цьому конденсат цинку застосовують для рафінування свинцю від срібла та золота.

Сплав свинцю з благородними металами піддають купеляції, у результаті якої свинець окислюють повітрям до глету (PbO) в невеликих відбивних печах за температури 1200°C . Після наповнення ванни розплавом, що містить благородні метали, проводять окислення залишків свинцю. Очищений рідкий сплав золота зі сріблом розливають у виливниці й відправляють на афінажні заводи для їхнього додаткового рафінування та розділення.

Після видалення сірки та цінних металів у рідкому свинці залишається цинк в кількості біля 0,7% від маси розплаву. Рафінування свинцю від цинку здійснюють шляхом відгонки його у вакуумі. Свинець у вакуумній камері розпилюють на краплі. Велика сумарна поверхня крапель сприяє швидкому випаровуванню цинку. Пари цинку, що утворюються у вакуумній камері, конденсують.

На багатьох заводах цинк видаляють із свинцевого сплаву лужним способом. При цьому селітру не використовують тому, що цинк добре окислюється лугом за реакцією:



Очищення свинцю від вісмуту проводять за допомогою магнію та кальцію за температури $\sim 350^\circ\text{C}$. Магній вводять у рідкометалеву ванну чушками, а кальцій – за допомогою свинцевої лігатури, що містить 3% Ca. Ці елементи утворюють із вісмутом хімічні сполуки ($\text{Bi}_3\text{Ca} - 507^\circ\text{C}$, $\text{Bi}_2\text{Ca}_3 - 928^\circ\text{C}$, $\text{Bi}_2\text{Mg} - 715^\circ\text{C}$), які мають більш високі температури плавлення, ніж свинець. Через підвищену густину свинцю сполуки, що утворюються в розплаві, спливають на поверхню ванни.

Рафінування свинцю тільки кальцієм дозволяє зменшити вміст вісмуту в металі до 0,05%. При комплексній обробці розплаву кальцієм і магнієм концентрація вісмуту у свинці знижується до 0,008%. Невелика добавка стибію знижує вміст Bi до 0,004-0,006% за рахунок утворення інтерметалідних сполук типу Bi_mSb_n . Після рафінування від вісмуту у свинці залишаються домішки Mg, Ca і Sb, а також невелика кількість цинку, які видаляють із розплаву лужним способом.

Електролітичне рафінування свинцю дозволяє одержувати чистий (96-98%) метал. У процесі електролізу всі домішки, що містять

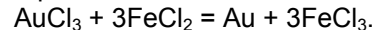
свинець, переходять у шлам. Для очищення свинцю використовують кремнефтористий електроліт, який одержують шляхом розчинення у воді 18-33% PbSiF_6 і 8-30% H_2SiF_6 . За допомогою такого електроліту ефективно рафінують свинець після глибокого знеміднювання його полум'яним способом.

Електроліз свинцю проводять у залізобетонних ваннах, стінки яких захищені асфальтом або вінілпластом. У ванні встановлюють по 20 анодів із чорного свинцю, кожний із яких має вагу по 190 кг і розміри 767×667 мм. Катоди для електролізу виробляють із листів чистого свинцю товщиною біля 1 мм.

Афінажне одержання золота та срібла проводять на спеціальних заводах. Афінаж – це процес роздільного видалення благородних металів зі сплаву й очистка їх від домішок. Сплав, що містить срібла більше, ніж золота, називають доре (*d'ore* – золото, франц.). Такий сплав спочатку направляють на видалення з нього срібла електролізом. Для електролізу благородних металів використовують сплави, які попередньо очищені від інших домішок і вміщують золото пробою не вище 350. Рафінування сплавів від домішок проводять шляхом продування через розплав повітря або хлору. Електролітом при афінажі служить 1-3%-ний розчин AgNO_3 , який підкислюють азотною кислотою.

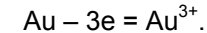
Для електролізу з вихідного сплаву відливають аноди у формі прямокутних плит. Катоди виготовляють із листового срібла або алюмінію. Аноди та катоди розміщують в електролітичних ваннах, які виготовлені з ебоніту, фарфору або кераміки. У процесі електролізу з анодів у розчин переходять Ag, Cu, Pb, Bi та домішки. Золото, платина, селен, телур, сірка та інші, що не розчиняються в електроліті, випадають в осад у вигляді порошкоподібного шламу.

Катодний осад срібла, який має рихлу кристалічну структуру, також концентрується на дні ванни. Для того, щоб цей осад і золотий шлам не змішувалися, аноди розміщують у мішках із тканини. Золотий шлам забирають із анодних мішків, обробляють азотною кислотою і відливають із нього аноди. Якщо шлам вміщує велику кількість платиноїдів, то його розчиняють “царською водкою”. Із одержаного розчину висаджують золото хлористим залізом:



Для афінажу золота використовують аноди, що виготовлено зі шламу від електролізу срібла або вихідного сплаву, який містить срібло не вище 200 проби. Аноди відливають у формі прямокутних пластин, а хвилясті катоди виготовляють із алюмінієвого або срібного листа. Електролізні ванни виготовляють із фарфору або вогнетривкого скла і встановлюють під витяжними шафами на електроплитах, якими підігрівають

електроліт до температури 55-65°C. Електролітом слугує розчин 7-10% золота у хлорі (AuCl_3), який підкислено соляною кислотою. Електроліт готують в окремих ваннах шляхом розчинення анодного золота в соляній кислоті. У процесі електролізу на аноді утворюються трьохвалентні іони золота:

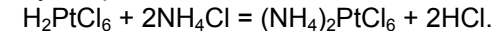


Одночасно з цією реакцією утворюється невелика кількість одновалентних іонів, які взаємодіють між собою і переходять в золото у вигляді осаду:

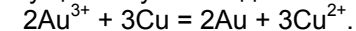


Разом із золотом у шлам на дно ванни осідає хлорид срібла (AgCl). Деяка частина хлориду залишається на анодах у вигляді плівки, яка ускладнює електроліз золота. Для розрихлення цієї плівки через електроліт періодично пропускають змінний струм.

Для попередження накопичення домішок в електроліті його оновлюють (регенерують). Перед регенерацією електроліту з нього спочатку осаджують платину хлоридом амонію:



Одержаний при цьому осад хлорплатинату амонію переводять у порошкоподібну губчасту платину за допомогою прокалювання. Золото з хлоридного розчину цементують за допомогою міді:



Після цементації осад переплавляють і виготовляють із нього нові аноди. Золото залишається на катодах у вигляді щільного осаду, який переплавляють разом із катодами й одержують стандартні злитки.

8.3. Сплави на основі свинцю

Існують дві групи сплавів на основі свинцю: низьколеговані та високолеговані. До першої групи входять свинцеві сплави, що містять добавки заліза, міді, сурми, олова, кадмію або кальцію в кількості $\leq 0,1\%$. Указані елементи в такій кількості підвищують корозійну стійкість, рідкоплинність та тривалу міцність сплавів. До другої групи належать сплави, що містять більше 0,1% кальцію, магнію, літію, калію або натрію. Ці елементи підвищують міцність, твердість, антифрикційні властивості сплавів, знижують температуру їхнього плавлення та усадку при кристалізації. При цьому підвищується корозійна стійкість сплавів на повітрі, у воді, та в розбавлених неорганічних кислотах при кімнатній і понижених температурах.

Особливістю свинцевих сплавів є підвищена схильність до ліквідації. У першу чергу це стосується тих сплавів, які містять сурму та олово. Для зменшення ліквідації та одержання виливків із дрібною структурою необхідно забезпечити високу швидкість їхнього тверднення або додати до складу сплаву мідь. Такого типу сплави плавлять у тиглях, які виготовлено з чавуну або сталі. Плавку сплавів ведуть під шаром деревного вугілля. Спочатку завантажують у холодний тигель частину свинцю, потім вмикають нагрів і доводять температуру до 350-400°C. Розплавлений свинець перемішують та очищують його поверхню від шлаку. Після цього в розплав додають сурму у вигляді шматків розміром 50-75 мм. Коли сурма повністю розплавляється, температуру металу піднімають до 500°C і вводять залишковий свинець. Розплав, який одержали, перемішують, рафінують хлоридом амонію (0,1% NH_4Cl від маси сплаву) і розливають у виливниці або форми.

На базі систем Pb-Sb-Sn, Pb-Sb-Sn-Cu, Pb-Ca-Na одержують антифрикційні сплави та бабіти. Для виготовлення бабітів використовують вторинний сурм'яний свинець, сурму, лігатури (Cu – 50% Sb, Sb – 30% Te, Sn – 30% Sb – 10% Ni), натрій, кадмій та хлориди кальцію. Для приготування бабітів Б16, Б10 у холодний тигель печі завантажують усю тугоплавку шихту й дві третини свинцю. Потім шихтові матеріали нагрівають до температури 700°C під шаром деревного вугілля. Після розплавлення метал охолоджують до температури 600°C, знімають із його поверхні шлак і вводять свинець та олово. Потім розплав перемішують і відстоюють протягом 10-15 хв. Перед заливанням у виливниці сплав знову перемішують при температурі 400-450°C.

Технологія плавки бабіту БН має деякі особливості. Спочатку в тигель, що виготовлено з чавуну, завантажують сурму, лігатури Sn-30% Sb – 10 Ni, Cu – 50% Sb і частину свинцю. Ці шихтові складові розплавляють під шаром деревного вугілля. Після розплавлення шихти знімають шлак і вводять у метал, який перемішують, кусковий або порошкоподібний миш'як і залишки свинцю. Останніми вводять кадмій та олово. Температура сплаву під час розливання складає 500-540°C.

Сплави на основі свинцю, що містять (0,03-0,06)% Te; (0,04-0,08)% Cu; (0,5-2,0)% Sb, використовують для виготовлення листів, труб, різних напівфабрикатів для захисту електролітичних ванн та іншого кислототривкого обладнання. Для екранізації низьковольтних і силових кабелів застосовують сплави такого складу: Pb – (0,04-0,06)% Te – (0,03-0,07)% Ca – (1,0-2,0)% Sn – (0,4-0,8)% Sb.

Легкоплавкі свинцеві сплави одержують на основі різних евтектичних систем свинцю з індієм, оловом, вісмутом, сурмою, кадмієм і ртуттю. Наприклад, на базі систем Pb-Sn, Pb-Ag, Pb-Sn-Sb та інших створено серію припоїв (з температурою плавлення від 185°C до 305°C). Дані припої мають високу адгезію до багатьох металів і сплавів та характеризуються високою корозійною стійкістю. Завдяки високим густині та ливарним властивостям сплави системи Pb + (0,1-1,5)% Sb + (0,06-0,2)% As + (0,02-0,04)% Na використовують для одержання мисливського дробу, сплави Pb + (0,3-3,0)% Sb застосовують для виготовлення сердечники куль, а із сплавів Pb + (6,0-9,0)% Sb виробляють пластини свинцевих акумуляторів.

РОЗДІЛ 9

ВИРОБНИЦТВО КАДМІЮ

Античні алхіміки кадмієм називали оксидні та вуглекислі цинкові руди, які при одержанні міді з руди міняли колір на золотавий. Грецькою мовою слово *kadmeia* означає “нечистий оксид цинку” або “цинкова руда”.

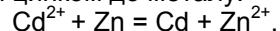
Металічний кадмій було відкрито у 1817 р. Штомейєром. Цікава історія цього відкриття. Лікар Ролов проводив ревізію аптек у своїй провінції. У деяких аптеках поблизу Магдебурга він знайшов оксид цинку, який, на його думку, містив миш'як. При дії сірководнем на кислий розчин цього оксиду з'являвся жовтий осад. Власник фабрики, що виробляла оксид цинку, провів додаткові дослідження й не виявив миш'яку у складі ZnO . Для додаткової перевірки порошок оксиду цинку передали професору Штомейєру, який був генеральним інспектором аптек у провінції Ганновер. Штомейєр нагрів цей порошок, що мав сірий блискучий колір. Після нагрівання порошок змінив своє забарвлення на жовте. При проведенні хімічного аналізу у складі жовтого порошку було виявлено метал, який легко відділявся від цинку за допомогою сірководню (H_2S). Штомейєр назвав такий метал кадмієм, оскільки одержав його в результаті нагрівання (*cadmia furnacum*). Пізніше кадмій було виявлено Керстеном, який назвав його мелінумом (*melinus* – жовтий) через колір осаду, який утворюється при дії сірководню на цинк.

9.1. Властивості кадмію

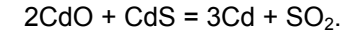
Кадмій – сріблясто-білий метал, атомна маса якого складає 112, густина – 8650 кг/м^3 , $t_{\text{пл.}} = 321^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}} = 767^\circ\text{C}$. Згідно розміщення в періодичній таблиці хімічних елементів Д.І. Менделєєва, він наближається до цинку. Через більш високий електрохімічний потенціалу кадмій слабкіше окислюється і піддається дії кислот, порівняно з цинком:



Кадмій повільно розчиняється в соляній та сірчаній кислотах і зовсім не реагує з лугами. Він завжди двовалентний, і його іони у водних розчинах відновлюються цинком до металу:



Оксид кадмію (CdO) має коричневий колір і використовується, в основному, при гідруванні жирів та як добавка до фарб, що світяться в темряві. Сульфід кадмію (CdS) застосовують при виготовленні фарб для малювання картин (кадмієва жовта) та при одержанні кольорового скла. Температура кипіння (або сублімації) Cd , CdO і CdS складає 767°C , 1560°C і 1380°C відповідно. Таким чином, чистий метал і його сульфід більш леткі, ніж оксид кадмію. За температури 1000°C оксид кадмію інтенсивно взаємодіє з сульфідом із утворенням чистого металу:



9.2. Виробництво кадмію та сировина для його одержання

Кадмієві руди мало відомі, тому що мінерали, до складу яких входить кадмій, – гриноніт (CdS), монтепоніт (CdO) і ставіт (CdCO_3) у природі трапляються дуже рідко. До складу поліметалевих руд кадмій входить у вигляді твердих розчинів у сфалеритах та інших сульфідах. У процесі селективної флотації кадмій розподіляється між свинцевим та цинковим концентратами.

При спіканні свинцевих і цинкових концентратів кадмій відганяється та концентрується в пилу. Однак кількість кадмію, яка при цьому утворюється, дуже мала. Це обумовлено тим, що випалювання цинкового концентрату ведуть за порівняно низької температури.

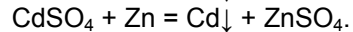
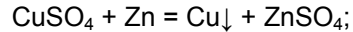
Гідрометалургійна переробка випалених концентратів дозволяє переводити у розчин до 80-90% кадмію. Із такого розчину одержують мідно-кадмієвий кек, що містить: (2-8)% Cu , (6-12)% Cd , (30-40)% Zn та пусту породу у вигляді дрібних шматків та пилу. Окрім цих елементів, у кеку може бути присутній талій.

При переробці цинкових концентратів пірометалургійним способом, а також у процесі дистиляції значна кількість кадмію переходить у пил. Цей пил та інші види сировини (мідно-кадмієвий кек, відходи виробництва свинцю та цинку, а також лом акумуляторів) використовують у виробництві кадмію. Технологія видалення кадмію з таких матеріалів досить складна, тому його одержують на централізованих підприємствах із використанням спеціальних установок. У багатьох випадках відходи збагачують кадмієм у тих місцях, де вони утворюються.

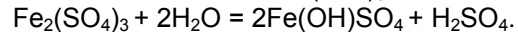
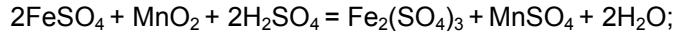
Для одержання кадмію вигони та пил вилуговують сірчаною кислотою. При цьому сірчаноокислий свинець (PbSO_4), кремнієва кислота

(H_2SiO_3) та інші нерозчинні домішки залишаються в осаді, а цинк і кадмій переходять у розчин у вигляді сульфатів (ZnSO_4 , CdSO_4).

Мідно-кадмієвий кек спочатку випалюють для окислення міді та кадмію в ньому. Потім кек вилуговують за допомогою сірчаної кислоти й одержують розчин, який очищають від міді цементацією його цинковим пилом. Після виділення міді з розчину висаджують кадмієву губку тим же цинковим пилом:



Кадмієву губку вдруге розчиняють у сірчаній кислоті. Утворений розчин очищують від заліза, миш'яку, сурми, міді та інших домішок. Очищення розчинів губки від заліза можливе одночасно з їх вилуговуванням. При цьому іони Fe^{2+} окислюють діоксидом марганцю. У результаті цього окислення і наступного гідролізу в осад випадає основний сульфат заліза:



Разом із залізом з розчину в осад випадають As, Sb і частково H_2SiO_3 .

Із чистого від домішок розчину одержують катодний кадмій за допомогою електролізу. Анодом при електролізі слугує чорновий кадмій, а катодом – тонка пластина платини або алюмінію. Як електроліт використовують насичений розчин сульфату кадмію (CdSO_4), який підкислюють сірчаною кислотою. Електроліз кадмію здійснюють при напрузі 3-4 В і густині струму на катоді $0,01 \text{ А/см}^2$. Із метою підвищення чистоти та захисту від окислення кадмій для електролізу переплавляють під шаром лугу. Іноді бідну губку розчиняють в сірчаній кислоті і виділяють із розчину кадмій за допомогою цинку декілька разів. Важливим для промисловості є те, що з цинкових концентратів, окрім кадмію, виділяють також індій, талій, іноді – германій.

9.3. Сплави на основі кадмію

Особливістю технології одержання сплавів на основі кадмію є дотримання оптимальних режимів плавки, а саме недопустимість перегріву розплаву вище температури $500-550^\circ\text{C}$. Перегрів вище вказаних температур призводить до інтенсивного випаровування та окислення кадмію. Для зменшення окислення у сплави вводять невелику кількість (до 0,05%) магнію. Плавку кадмієвих сплавів здійснюють під шаром деревного вугілля в тиглях, з чавуну або графіто-шамоту. Основними

легуючими компонентами кадмієвих сплавів є нікель, мідь, срібло та цинк. Ці метали добре розчиняються у кадмії при невеликому перегріві розплаву.

При приготуванні сплавів спочатку під шаром деревного вугілля розплавляють кадмій і в розплав вводять магній (0,05% від маси розплаву). Потім метал нагрівають до температури $480-500^\circ\text{C}$, додають легуючі компоненти. При введенні легуючих добавок розплав періодично перемішують до повного їх розчинення. Потім з поверхні ванни видаляють шлак, засипають свіжу порцію деревного вугілля, перемішують розплав, охолоджують його до температури $350-370^\circ\text{C}$ і розливають у форми.

Кадмій добре поглинає тепло і тому широко використовується у виробництві стрижнів для атомних реакторів. Кадмій застосовують також для виготовлення лужних акумуляторів. Деяка кількість цього металу витрачається на декоративні й протикорозійні покриття, на виготовлення антифрикційних сплавів та для зубопротезного виробництва. Невеликі добавки кадмію мало впливають на електропровідність міді, але значно підвищують її міцність. Кадмієву бронзу (0,9-1,2% Cd) використовують для виготовлення колекторних пластин, контактних дрітків для електричного транспорту. Крім цього, кадмій застосовують у реактивній техніці та при виготовленні електродів для зварювальних машин. Кадмій слугує основою сплавів, що використовуються для виробництва підшипників, які працюють в авіаційних, автомобільних та корабельних двигунах.

Легкоплавкі сплави кадмію з вісмутом, свинцем, оловом і цинком, що мають температури плавлення від $21,5^\circ\text{C}$ до 164°C , використовують як припої. Такі сплави використовують для поєднання скла з металом. Сплави свинцю, олова та кадмію застосовуються в системах автоматичного тушіння пожеж та в електричних запобіжниках, а також вони є основними матеріалами для виготовлення типографських кліше. Сплави кадмію зі сріблом та золотом мають підвищену пластичність і використовуються в ювелірній промисловості для надання виробам відтінків різного кольору.

РОЗДІЛ 10

МЕТАЛУРГІЙНІ ОСНОВИ ОДЕРЖАННЯ НІКЕЛЮ

В 1751 році шведський хімік А. Кронштедт одержав метал, який назвали нікель. Історія цієї назви така. Ще у XVII столітті був відомий миш'яковистий нікель, який приймали за мідну руду. Однак мідь із нього одержати не змогли і назвали цей мінерал "купфернікель" (від німецьких слів "купфер" – мідь і "нікель" – злий дух). Із цієї руди А. Кронштедт одержав метал, для назви якого використав другу частину цього слова.

Нікель міститься в метеоритах у вигляді сплавів із залізом в кількості від 5 до 50%. У надрах землі нікель завжди існує спільно з кобальтом. Велика маса нікелю міститься у його сполуках з миш'яком, кобальтом, залізом і сіркою. Ці сполуки мають специфічні назви: NiS – мілерит (нікелева обманка), NiAs – нікелін (жовтий нікелевий колчедан), NiAs₂₋₃ – хлоантит (червоний нікелевий колчедан, купфернікель), (FeNi)₉S₈ – лентландит.

Одержання чистого нікелю з природних руд дуже трудомісткий процес, особливо при наявності в них кобальту. У чистому вигляді нікель є сріблясто-білим металом, який добре кується та полірується. Температура плавлення нікелю 1455°C, кипіння – 2730°C, густина – 8900 кг/м³.

Відповідно до розміщення нікелю в періодичній системі його максимальна валентність складає 8. Однак у простих сполуках він двохвалентний. Сполуки трьох- і чотирьохвалентного нікелю нестійкі й вищі його валентності виявляються тільки в комплексах.

У першій половині XIX століття нікелю добували мало. Тому він коштував дуже дорого і вважався ювелірним металом. Пізніше його почали додавати в сталеву броню, і довгі роки це було головним його використанням. Нині нікель застосовують для одержання різних сплавів зі спеціальними властивостями (жаростійкість, корозійна стійкість, високий електричний опір тощо).

Нікель не окислюється на повітрі й не кородує в лугах. Він повільно взаємодіє з соляною і сірчаною кислотами, виділяючи при цьому водень. В азотній кислоті нікель розчиняється енергійно. Разом із тим концентрована HNO₃ пасивує поверхню нікелю. Широко застосовується нікель для захисту металів від окислення. Нікелеві покриття (товщиною долі мікрометрів) наносять на деталі електролітичним способом.

Сульфід нікелю NiS при нагріванні до 600-700°C дисоціює з утворенням твердого розчину сірки в нікелі:



Цей сульфід нікелю та інші (Ni₃S₄, Ni₆S₅) використовують як катализатори при органічному синтезі. Сульфати нікелю (NiSO₄ або NiSO₄·7H₂O (нікелевий купорос)) добре розчиняються у воді. Такі розчини використовують для електролітичного нанесення антикорозійних покриттів на вироби з різних металів і сплавів.

10.1. Нікелеві руди та їх збагачення

Майже у всіх сульфідних рудах нікелю присутні мідь, кобальт і метали платинової групи (Pt, Os, Ir, Ro, Ru, Pd). Вміст нікелю в цих рудах складає 0,3-5,5%, міді – від 0,6-10%, кобальту – до 0,2%. Сульфідні мідно-нікелеві руди містять також піротин, магнетит, силікати заліза, алюмінію та магнію. Збагачують ці руди магнітною сепарацією або способами флотації. При збагаченні одержують один Cu–Ni концентрат або два – мідний і нікелевий. Мідні концентрати не містять Ni, а в нікелевих завжди присутня мідь. Після магнітної сепарації вміст нікелю в руді досягає 2,5%, а міді – 1,5%. Середній розмір фракції в такому концентраті складає 25-60 мм. Залишки від магнітної сепарації концентрату або руди, із якої не раціонально видаляти магнітну фракцію, подрібнюють і піддають флотації. Селективну флотацію з одержанням двох концентратів використовують при порівняно високому вмісті міді в сировині. На деяких фабриках спочатку флотують халькопірит (мідно-нікелеву руду) і переводять у пульпу мінерали нікелю. На інших підприємствах спочатку одержують подвійний концентрат, який потім розділяють повторною флотацією. Ступінь виділення міді та нікелю з руди при флотації досягає 90%. При цьому в концентрат переходить із руди кобальт.

В окислених рудах, що надходять на переробку, міститься 0,9-1,5% нікелю і до 0,15% кобальту. Порода в цих рудах складається з гідратованих оксидів заліза, алюмосилікатів, кварцу і тальку. Окислені та сульфідні руди (концентрати) переробляють піро- і гідрометалургійними способами.

10.2. Процеси одержання нікелю з руд і концентратів

Нікелеві руди та концентрати переробляють гідрометалургійними способами, які включають такі технологічні операції:

- 1) підготовка руди (концентрату) до вилугування;

- 2) вилуговування рудної сировини;
- 3) осадження елементів, які вилучаються з розчину в металевому стані або у вигляді хімічних сполук. Іноді перед осадженням металів розчин очищують від домішок.

Основну масу окислених нікелевих руд переробляють пірометалургійним способом. За цією технологією спочатку одержують штейн, який шляхом конвертування переробляють на фاینштейн (рис. 10.1а). Із цього штейну після проведення окислювального випалу та відновлювальної плавки одержують нікель або феронікель. Нікель із окислених руд одержують у гранульованому вигляді (вогневий нікель) без додаткового рафінування. Такий нікель не містить багато шкідливих домішок, і його використовують у металургії для легування спеціальних сплавів.

Технологія переробки бідних окислених нікелевих руд без попереднього їхнього збагачення є багатостадійною та складною. Суттєве спрощення процесу переробки таких руд досягається при виготовленні з них феронікелю (сплав заліза з нікелем). Для переробки сульфідних мідно-нікелевих руд застосовують також складну технологію (рис. 10.1б).

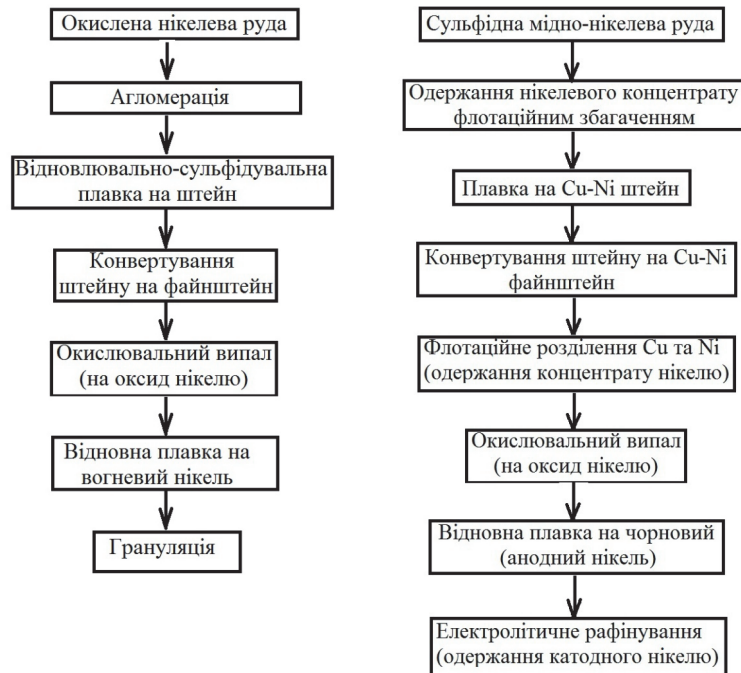


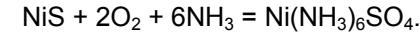
Рис. 10.1. Технологічна схема переробки окислених (а) та сульфідних (б) нікелевих руд.

Багаті окислені руди іноді плавлять в електричних печах разом із вугіллям, яке відновлює в них залізо, нікель і кобальт. У результаті переплаву одержують природно легований нікелевий чавун. Порівняно бідні руди можна плавити в доменних печах, однак такий чавун має обмежене використання.

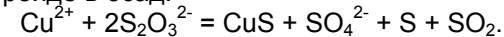
Існує також спосіб переробки окислених руд, за яким руду змішують із вугіллям і нагрівають в обортових печах до температури 1050°C. За такої температури з руди відновлюються нікель, кобальт і частина заліза. Відновлені метали одержують у формі зерен (криць), які змішані з напіврозплавленим шлаком. Після охолодження зерна і шлак подрібнюють та виділяють метали електромагнітом. Однак такий спосіб не знайшов широкого розповсюдження.

10.2.1. Гідрометалургійний спосіб переробки сульфідних руд

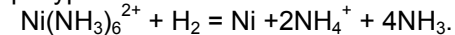
За цим способом подрібнену руду або концентрат обробляють розчином аміаку та сульфату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ у автоклавах під тиском повітря біля 506,7 кН/м² (7 атм.) за температури 70-80°C. У таких умовах мідь, нікель і кобальт переходять у розчин у складі комплексних аміачних солей:



Сірка, яка входить до складу концентрату, при цьому окислюється до $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ і SO_4^{2-} , а залізо випадає в осад у вигляді гідрооксиду та основних сульфатів. Після цього розчин фільтрують та кип'ятять, поки мідь не перейде в осад:

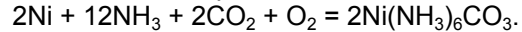


Залишки міді, які не перейшли в осад і знаходяться в розчині, осаджують за допомогою сірководню (H_2S) . Очищений розчин із нікелем та кобальтом обробляють в автоклаві воднем під тиском 2,5 МН/м² (25 атм.) за температури 200°C:



За таких умов спочатку випадає в осад основна маса нікелю у формі дрібних частинок розміром 2-80 мкм. Після фільтрування залишки нікелю та кобальту видаляють із розчину також за допомогою H_2S . При подальшому осаді сульфідів в автоклаві киснем і аміаком кобальт розчиняється. Осад, який не розчинився і містить в основному сульфід нікелю (NiS) , повертають на вилуговування. Розчин, що одержали при осаді, обробляють в автоклаві воднем під тиском (25 атм.) і видаляють кобальт. Така технологія достатньо складна і потребує дорогого обладнання, але дозволяє видаляти 95% Ni, 90% Cu і 50-75% Co.

Відомий також спосіб (кубинський), за яким відновлювальне випалювання подрібненої руди здійснюють у багатоподових печах, що нагрівають генераторним газом. За температур 600-700°C нікель і кобальт відновлюються до металу, а залізо – тільки до його закису. Після випалювання руду вилуговують розчином аміаку в присутності вугільної кислоти та кисню повітря.



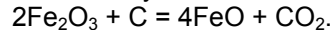
Після відділення пустої породи розчин обробляють паром. У результаті цього відбувається гідроліз, і в осад випадають основні солі нікелю:



Осад, що утворився, прокалюють у печах і одержують суміш, яка містить оксиди нікелю (NiO) та кобальту (CoO). Одержану суміш спікають в агломераційних установках і поставляють на сталеплавильні заводи.

10.2.2. Одержання нікелевого концентрату з окислених руд пірометалургійним способом

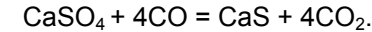
На першому етапі переробки окислені нікелеві руди проходять агломерацію. Для цього руду, що змішана з вугіллям або коксом, завантажують на візок шаром 10-25 см, підпалюють та пропускають повітря через шихту. У результаті такого спікання в руді відновлюються оксиди заліза Fe_2O_3 і Fe_3O_4 до його закису:



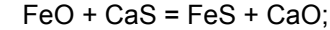
Закис заліза взаємодіє з кремнеземом (SiO_2) і утворює легкоплавкі силікати, температура плавлення яких $\sim 1100^\circ\text{C}$. Краплі розплавленого силікату змочують тверду шихту. Коли паливо вигорає і температура в шихті починає знижуватися, силікатний розплав твердне. У результаті цього шар шихти перетворюється на міцний пористий агломерат. Потім його диспергують на шматки розміром 70-100 мм. Після цього з агломерату відділяють дрібну фракцію на грохоті з чарунками 20 мм.

Найбільш розповсюдженим способом переробки окислених нікелевих руд є переплав їх на штейн. Ця технологія базується на різниці спорідненості заліза та нікелю до кисню й сірки. Окислені руди не містять сірки, тому її вводять при плавці додаванням у розплав піриту або гіпсу. Сірка, що міститься в цих добавках, при плавці руди відновлюється до CaS і взаємодіє з нікелем та залізом. Сульфід Ni_3S_2 та FeS , що при цьому утворюються, переходять у штейн.

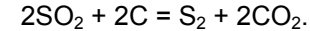
При плавці окислених нікелевих руд температура в області фурм досягає $1450-1500^\circ\text{C}$. Завдяки високій температурі в плавильній зоні оксиди заліза відновлюються до закису FeO і навіть до Fe , а CaSO_4 – частково до CaS :



Нікель у цей період відновлюється не повністю. У шлаковому розплаві залізо та нікель взаємодіють з сульфідами кальцію та заліза. У результаті цього із шлакового розплаву виділяються самостійні фази штейну – Ni_3S_2 і FeS :



Утворенню сульфідів заліза та нікелю сприяє також сірка, яка виділяється при дисоціації FeS_2 і відновлюється з газів:



Штейн, що одержують при плавці нікелевих руд, складається в основному, з Ni_3S_2 і FeS , у яких розчинена невелика кількість заліза та нікелю. Більш раціонально при переробці окислених нікелевих руд застосовувати пірит, який містить кобальт та малу концентрацію міді.

Нікелевий штейн, який одержують при плавці руди з піритом або гіпсом, містить біля 60% заліза. При подальшому продуванні штейну киснем у конвертері вибірково окислюється залізо. Одночасно з цим відбувається ошлаковування заліза кремнеземом кварцового піску, який додають у конвертер. У результаті такого конвертування одержують практично чистий від заліза нікелевий фاینштейн. Конвертерний шлак, що утворюється при цьому, містить багато нікелю, і його додають у руду при її плавленні. У разі використання піриту при переробці руди, шлак направляють на окреме виробництво для виділення з нього кобальту. Одержаний фاینштейн є багатим нікелевим концентратом, який розливають у виливниці. Потім закристалізований фاینштейн подрібнюють для подальшого випалювання та виділення з нього нікелю.

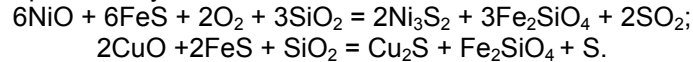
10.2.3. Переробка сульфідних мідно-нікелевих руд

Мідно-нікелеві руди спочатку збагачують флотаційним способом, а потім їх переплавляють і одержують штейн. Руди, що містять більше 2-5% міді та нікелю, вважаються багатими, і їх плавлять без попереднього збагачення.

Концентрати та дрібні руди з порівняно легкоплавкою пустою породою плавлять у відбивних печах. Електропечі використовують для шихти, при плавленні якої утворюються високотемпературні

шлаки (наприклад, із підвищеним вмістом MgO). Шахтні печі використовують для плавки великокускових багатих руд. Шахтні плавильні агрегати доцільно застосовувати при дешевому коксі, витрати якого складають 9-11% від маси шихти. Перед плавкою у відбивних або електричних печах проводять випалювання сульфідних руд.

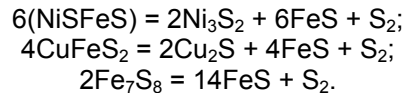
При плавлі у відбивних печах сірка з мідно-нікелевих руд вигоряє за рахунок кисню, що виділяється при дисоціації оксидів заліза та сульфідів. Процес плавлення руди базується на реакціях оксидів міді та нікелю з сульфідом заліза. У результаті цих реакцій при плавлі мідь і нікель переходять у штейн, а залізо – в шлак:



Підвищену концентрацію нікелю та міді в штейні забезпечують у процесі такої десульфурації, при якій ошлаковується тільки частина заліза. При наявності в руді кобальту, він, як і нікель, концентрується у штейні.

Електродугову плавку сульфідних мідно-нікелевих руд здійснюють у печах прямокутної форми. Через склепіння в піч опускають три або шість вугільних електродів діаметром до 1200 мм. Кінці електродів занурюють у рідкий шлак, який має визначений електричний опір. Через вікна в склепінні завантажують шихту поблизу електродів або “на електрод”. Висоту шару шлаку для зручності регулювання температури підтримують у межах 1,4-1,8 м. Продуктивність електродугових печей досягає 14 т шихти на 1 м² площі поду.

При нагріванні в дуговому агрегаті руди до початку її плавлення за температури 400-600°C розпадаються халькопірит і нікель-вмісні сульфіди:



У результаті цих реакцій утворюється суміш простих сульфідів Ni₃S₂, Cu₂S і FeS. При плавленні шлаку, який складається з оксидів пустої породи і флюсів, указані сульфіди розчинюються. При цьому утворюється мідно-нікелевий штейн, який відділяється від шлаку внаслідок більшої його густини. Рідкий штейн, що одержали, продувають у конвертері повітрям, додаючи кварцовий пісок. При продувці залізо окислюється, і його оксид взаємодіє з кремнеземом із утворенням силікату заліза, який переходить у шлак. Після конвертерної продувки одержують мідно-нікелевий фاینштейн, що містить сплав сульфідів міді та нікелю з концентрацією 1,0-3,0% заліза в ньому.

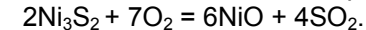
У процесі продувки штейну повітрям кобальт частково ошлаковується разом із залізом. Такий шлак спрямовують на окрему переробку для виділення з нього кобальту. Конвертерні шлаки переплавляють двічі в електродугових печах на шарі бідного штейну, який повертають у виробництво. Шлак, що утворюється після переплавів, направляють у відвал. За такою технологією переробки з руди видаляють біля 60% кобальту.

Охолоджений мідно-нікелевий фاینштейн подрібнюють і проводять його флотацію. У процесі флотації з фاینштейну одержують два концентрати. Нікелевий, основу якого складає Ni₃S₂. Другий концентрат (штейн), що містить в основному Cu₂S, переробляють на мідь. Для одержання міді штейн спочатку розплавляють, а потім продувають у конвертері повітрям.

Мідно-нікелевий фاینштейн – це сплав сульфідів Ni₃S₂ і Cu₂S з домішками заліза, кобальту та металів платинової групи (45% Ni, 28% Cu, 1% Co, 3% Fe, 21% S, 2% – решта). Флотацію такого фاینштейну проводять у розчині каустичної соди (pH = 12). Збірником сульфиду міді слугує бутиловий ксантогенат (C₅H₉OS₂K), плівки якого стійкі на поверхні Cu₂S, а на частках Ni₃S₂ – практично не утримуються. У піну переходить тільки мідний концентрат, а сульфід нікелю Ni₃S₂ та інші домішки при цьому лишаються в пульпі. Мідний концентрат, який одержують, декілька разів очищують, а нікелевий піддають додатковій флотації.

10.2.4. Випалювання нікелевого концентрату

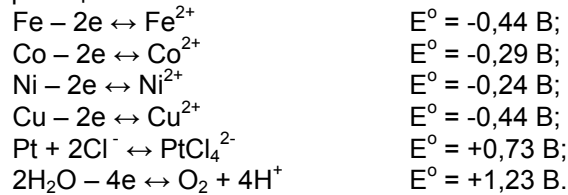
Нікелевий концентрат, який попередньо гранулюють, випалюють за температури ~ 1000°C в печах з киплячим шаром:



Під час випалювання в пил переходить до 35% концентрату, який уловлюють циклонами та електрофільтрами і знову повертають у виробництво. У результаті випалювання одержують огарок (сірий порошок закису нікелю), який містить біля 0,1% сірки, оксиди кобальту та платинові метали. Відновлення нікелю з огарку проводять у дугових печах із магнезитовою футерівкою за температури ~ 1500°C. Як відновник застосовують малосірчисті нафтовий кокс, кам'яне вугілля або антрацит. Із розплаву виготовляють аноди для електролітичного рафінування, а також одержують чорновий нікель, який містить кобальт, залишки міді та платиноїди.

10.2.5. Електролітичне рафінування чорного нікелю

Електролітичне рафінування нікелю використовують для одержання металу вищих марок (Н0, Н1, Н2), що містять 99,80-99,99% основного металу. До домішок чорного нікелю належать Cu, Fe, Co, Si, S, Se, Te та платинові метали. За допомогою електролізу з нікелю також виділяють кобальт, благородні метали, селен та телур. Електроліз проводять у розчині сульфату або суміші його з хлоридом нікелю. В електроліт вводять також струмопровідні добавки. При розчиненні аноду, який виготовлено з чорного нікелю, відбуваються такі реакції:

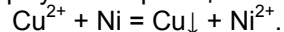


У першу чергу на катоді розряджаються іони Cu^{2+} , а потім водню:
 $2\text{H}^{+} + 2\text{e} = \text{H}_2$.

Останніми розряджаються іони нікелю та кобальту.

Для електролізу нікелю використовують ванни з діафрагмами (пористими перегородками), які відділяють анод від катоду. Діафрагми виготовляють із синтетичних тканин або брезенту. Електроліт, який знаходиться усередині діафрагм, називається католітом, а зовні – анолітом. Аноліт містить мідь та інші домішки, іони яких безперервно надходять до нього з анодів, що розчиняються. Католіт не повинен містити домішок, тому що вони забруднюють катодний осад. Аноліт безперервно видаляють з ванни і направляють на очистку від домішок.

Мідь із аноліту витягають шляхом цементації його активним порошком нікелю, який одержують за реакцією:



Для виділення заліза в аноліт додають карбонат нікелю (NiCO_3) і продувають розчин повітрям. Спочатку одержують карбонат закиси заліза, який потім у результаті окиснення киснем повітря та гідролізу перетворюється в основні солі заліза $\text{Fe}(\text{OH})\text{CO}_3$ або $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$. Далі при концентрації іонів водню в розчині, яка відповідає $\text{pH}=3,6-4,2$, ці солі переходять в гідрооксид заліза $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Із електроліту вилучають також кобальт і залишки міді, а зі шламу – платиноїди.

10.3. Сплави на основі нікелю

Ливарні нікелеві сплави поділяють на чотири групи:

- жаростійкі нікель-хромові сплави;
- жароміцні нікель-хромові сплави;
- корозійностійкі нікелеві та нікель-мідні сплави;
- сплави з особливими властивостями.

Жаростійкі сплави, що містять більше 14% хрому, називають ніхромом. До типових марок нікель-хромових сплавів відносять ХН78Т, Х20Н80, ніхром 85-15-5 (інконель), ХН80ТБЮ, ХН70ВМЮТ. Із жаростійких нікель-хромових сплавів виготовляють вироби, що мають високу окислювально-стійкість та опір газовій ерозії. Вироби з цих сплавів витримують багаторазові цикли нагрівання й охолодження в середовищі окислювальних і відновлювальних газів без короблення та утворення тріщин. Тому такі сплави широко застосовуються в газопроводах, камерах згорання, відбивачах газу, форсажних камерах, реактивних, парових і газових турбінах, у північній арматурі та іншому обладнанні.

Ніхроми Х10Н20, Х20Н80...Х50Н50 та інші сплави нікелю зі вмістом хрому понад 10% належать до найбільш поширеної групи жаростійких сплавів. Плівка оксиду нікелю NiO в таких сплавах більш щільна, ніж із оксидів заліза FeO та міді CuO . Оксидна плівка NiO має однаковий із нікелем коефіцієнт термічного розширення. Висока жаростійкість ніхромів обумовлена наявністю під такою плівкою захисного прошарку з оксиду хрому Cr_2O_3 і міцної шпінелі. Ніхроми мають високий електричний опір. Тому їх часто використовують для виготовлення елементів нагрівання в плавильних і термічних печах, що працюють за температур $\sim 1000^{\circ}\text{C}$.

Жароміцні нікель-хромові сплави належать до складнолегованих ливарних та деформівних сплавів. Вироби з таких сплавів мають підвищений ресурс роботи в умовах агресивних середовищ та високих температур (лопатки та диски авіаційних турбін, камери згорання в реактивних двигунах та інші). Жароміцні сплави, крім нікелю і 14-23% хрому, додатково містять 6-8% легувальних елементів. До цієї групи відносять відомі вітчизняні та закордонні марки нікелевих сплавів ВЖЛ-10, ЖС-ЗД, ЄИ-765Л, Німокаст 80, Німокаст 90, Німонік 90, Німонік 95 та інші. Від ливарних нікелевих сплавів не завжди вимагається висока пластичність. Тому концентрація легувальних елементів у них може бути більшою, ніж у деформівних сплавах.

Корозійностійкі сплави на основі нікелю не володіють жаростійкістю і жароміцністю. Нікель та мідь, що входять до складу цих сплавів,

мають високу пластичність при низьких міцнісних характеристиках. Це заважає використанню корозійностійких сплавів у якості конструкційних матеріалів. Однак при визначеному співвідношенні концентрацій нікелю і міді підвищується міцність та твердість сплавів при збереженні їхньої пластичності й корозійної стійкості. Максимальну міцність і твердість має бінарний сплав, що містить 50% нікелю та 50% міді. Додаткове легування мідно-нікелевих сплавів іншими металами підвищує не тільки механічні характеристики, але й надає їм спеціальних експлуатаційних властивостей.

Мельхіор марки МН19 використовують для виготовлення художніх виробів та декоративного посуду, а сплав МН30Ж1Мц1 – для одержання трубної арматури, яка корозійностійка в морській воді. Нейзильбер марки МН15Ц20 – це сплав на основі міді, що містить 15% нікелю і 20% цинку, має сріблястий колір, не окислюється на повітрі, стійкий у солях і органічних кислотах. Тому цей сплав використовують для виготовлення хімічного посуду та спеціальних корозійностійких виробів.

Сплав монель НМ28Ж2,5Мц1,5 має підвищені зносостійкість, пластичність, міцність та корозійну стійкість у кислотах і лугах. Такий сплав широко застосовується в хімічному машинобудуванні та у виробництві монет.

Кукаль марки МН13А13 є сплавом на основі міді, який містить по 13% нікелю і алюмінію. Кукаль при гартуванні від температури 900-1000°C і подальшому старінні за температури 500-600°C зміцнюється дисперсійною фазою NiAl. У результаті термічної обробки за вказаними режимами одержують корозійностійкий сплав із високими міцністю ($\sigma_b = 640-700$ МПа) та пластичністю ($\delta = 50\%$, $\Psi = 67\%$).

Нікелева бронза марки Бр08Ц1Ж1Н52 відрізняється високою корозійною стійкістю в агресивних середовищах. Використовуються також багатокомпонентні нікелеві сплави з підвищеним вмістом молібдену, які називають хастелоями. Існують три види таких сплавів: хастелой А (ЕІ 450Л) НМо21Ж19Мц3К; В (ЕІ 461Л) НМо28Ж6Мц3ХВдК; С марки НМо15Ж6Х16Мц1Вф4К, які відрізняються високою корозійною стійкістю в агресивних середовищах за підвищених температур. Із них виготовляють арматуру та ванни для збереження й транспортування сірчаної або соляної кислот.

Сплави зі спеціальними властивостями на основі нікелю застосовуються переважно в електротехніці. Копель марки МН43Мц0,5, константан марки МН40Мц1,5, хромель марок НХ9 і НХ9,5 та алюмель марки НМцАК використовують для виготовлення термоелектричних та компенсаційних дротів у контрольно-вимірювальній техніці. Із таких корозійностійких сплавів у парі між собою або з міддю виготовляють

термоелектричні перетворювачі (термопари), які відрізняються високою чутливістю до зміни температури в інтервалі 300-900°C.

Нікель-кремнієвий сплав марки НК0,2 та нікель-марганцеві сплави НМц2,5 і НМц5 відрізняються низькою пружністю парів і короткочасною стійкістю в електричній дузі. Такі сплави застосовують в електролампах та для виготовлення свічок запалювання у двигунах внутрішнього згорання.

Інвар – сплав нікелю з залізом (64% Fe – 36% Ni) – має дуже малий (на порядок менше, ніж у заліза) коефіцієнт термічного розширення. Інвар використовують для виготовлення маятників у годинниках та в точних вимірювальних приладах.

Пермалой марки Н80Мо4Ж16 і суперпермалой Н79Мо5Ж16 мають низьку коерцитивну силу та залишкову намагніченість. Тому їх застосовують для виготовлення сердечників у високочастотних дроселях, трансформаторах і радіоелектроніці.

РОЗДІЛ 11

МЕТАЛУРГІЙНІ ОСНОВИ ВИРОБНИЦТВА КОБАЛЬТУ

У стародавні часи саксонські гірники добували руду, що була подібна до срібної, та намагалися її плавити з метою одержання металу. Під час плавки з руди виділявся газ, появу якого саксонці пов'язували зі злим духом. Уважають, що першим із такої руди одержав метал шведський хімік Георг Брандт у 1735 р. Однак задовго до нього в Єгипті виготовляли скло синього кольору за допомогою добавок оксидів кобальту. Відомі були ці рецепти і в Стародавньому Китаї, де фарби на основі кобальту наносили на фарфор. Знамениті венеціанські складови зберігали секрети виготовлення синього скла за використанням кобальту, яке вони одержували ще в Середні віки.

У наш час кобальт також використовують для виготовлення фарб різного кольору. Окрім цього, кобальт широко застосовується для виготовлення сплавів, які йдуть на виробництво авіаційних і ракетних турбін, магнітних матеріалів, а також для виготовлення емальованого посуду. У промисловості понад 80% кобальту одержують із руд одночасно з нікелем. Для виробництва кобальту використовують також різні його мінерали: кобальтин (CoAsS), лінеїт (Co_3S_4), смальтин (CoAs_3S_2), еритрин $[\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ і асболан $[\text{m}(\text{Co}, \text{Ni})\text{O} \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$. Річне виробництво кобальту приблизно в 15 разів менше, ніж нікелю, і він набагато дорожчий.

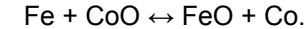
11.1. Властивості та використання кобальту

Кобальт є сріблясто-білим металом із температурами плавлення 1495°C , кипіння – 2927°C і має густину 8900 кг/м^3 . Атомна маса кобальту дорівнює 59, а стандартний електрохімічний потенціал складає:



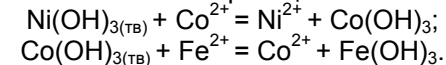
Кобальт за властивостями схожий із нікелем та залізом. Він здатний утворювати оксиди CoO , Co_2O_3 , Co_3O_4 , а також сульфіді: CoS , Co_2S_3 , Co_3S_4 . Спорідненість його до кисню та сірки має проміжне значення між залізом і нікелем.

У процесі продувки киснем або повітрям металічних розплавів, які містять залізо, кобальт та нікель в однакових кількостях, спочатку окислюється залізо за реакцією:



Тому в конверторний шлак кобальт починає надходити після переходу в нього основної маси заліза. У процесі відновлення елементів із шлакових розплавів, які містять рівні концентрації оксидів FeO і CoO , першим у металічний стан переходить кобальт.

Здатність до окислення гідроксиду кобальту $\text{Co}(\text{OH})_3$ вища, ніж у $\text{Fe}(\text{OH})_3$, і нижча порівняно з $\text{Ni}(\text{OH})_3$. У зв'язку з цим у водних середовищах можуть протікати такі хімічні реакції:



Кобальт суттєво підвищує жаростійкість сталей, а також використовується при виготовленні твердих сплавів на основі карбіду вольфраму. Сплави з кобальтом застосовують у виробництві постійних магнітів (наприклад, сплав Алніко-24: 50% Fe, 24% Co, 14% Ni, 9% Al і 3% Cu). Інший сплав на основі кобальту (77% Co, 13% Si, 7% Cr 3% Mn) кородує в сильних кислотах менше, ніж платина.

Кобальт у вигляді солей і оксидів використовується, як каталізатор в органічних синтезах, для сушіння лаків та олійних фарб, а також для виготовлення стійких емалей. Радіоактивний ізотоп кобальту Co_{60} застосовують у медицині для лікування злоякісних пухлин. Невеликі дози солей кобальту необхідні для нормального розвитку рослин і тварин.

11.2. Способи одержання кобальту

Для виробництва кобальту використовуються мідно-нікелеві та окислені нікелеві руди, а також піритні концентрати. Залежно від сировини, застосовують різні технології для одержання кобальту.

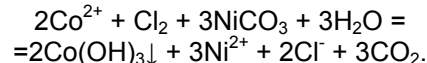
11.2.1. Процес вилучення кобальту з мідно-нікелевих руд

У процесі переробки сульфідних мідно-нікелевих руд кобальт спочатку концентрується у фاینштейні. Після флотації фاینштейну кобальт переходить у нікелевий концентрат. Із цього концентрату виготовляють аноди для електролітичного рафінування нікелю. У процесі

рафінування нікелю кобальт переходить в електроліт, із якого виділяють його у вигляді кобальтового кеку, що містить 4-6% Со. Кек розчиняють у сірчаній кислоті і відновлюють кобальт до двохвалентного, згідно такої реакції:



Одержаний таким чином розчин містить домішки заліза, марганцю, міді, нікелю та деяких інших елементів. Із цього розчину кобальт видаляють за допомогою одночасної обробки рідкої ванни газоподібним хлором і карбонатом нікелю:



Осад, що утворюється при цьому, містить 4-6% гідрооксиду кобальту і його направляють на додаткове видалення нікелю, а потім – на кобальтове виробництво.

11.2.2. Технологія одержання кобальту з окислених нікелевих руд

За цим процесом нікелевий фاینштейн рафінують у конвертері та переводять кобальт в окремий штейн. Такий штейн має назву “анодна маса”, яка містить (8-10)% Со, (58-64)% Ni, (20-24)% S. Із розплавленої анодної маси відливають аноди, які піддають електролізу у водному розчині хлориду натрію (100-200 г NaCl на один літр води). Катодом при електролізі слугує пластина з чавуну. Із аноду нікель і кобальт разом із домішками заліза та інших металів переходять в електроліт у вигляді двозарядних іонів. Ці іони одразу утворюють осад із основних солей – “зелених гідратів”. Сірка при електролізі анодів виділяється в атомарному вигляді, а на чавунних катодах утворюється водень. Осад “зелених гідратів” розчиняють у сірчаній кислоті. Потім одержаний розчин очищають від сірки та направляють для подальшої переробки. Дана технологія достатньо складна й потребує великих коштів через високі витрати електроенергії (4000 кВт·год/т) та матеріалів.

11.2.3. Переробка цинкових концентратів

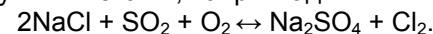
Кобальт, якого дуже мало в цинкових концентратах, повільно переходить в електроліт. При цьому він періодично осідає в ньому у вигляді кеку, що містить (4-5)% кобальту і 0,5% нікелю. Такий кек випалюють перший раз в атмосфері повітря для видалення органічних

речовин. Потім випалювання кеку проводять в атмосфері сірчаної кислоти для утворення сульфатів. Сульфати, які одержали, розчиняють у воді, і кобальт переходить у розчин.

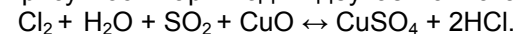
11.2.4. Переробка піритних концентратів

Із піриту, що містить біля 0,5% Со і 0,5% Си, кобальт виділяють сульфатно-хлорувальним випалюванням. Процес випалювання проводять у печах з киплячим шаром за температури близько 1000°C з добавкою сильвініту (KCl + NaCl). У результаті такого випалювання одержують огарок, який містить (2-3)% сірки.

Гарячий огарок, який має температуру 700°C, пропускають через холодний реактор із сильвінітом. Конструкція реактора подібна до печей, що обертаються. Труба реактора має довжину 12 м і діаметр 1,6 м. Головна частина його футерована шамотною цеглою. У футерованій зоні протікають основні хімічні реакції в шихті, у результаті яких домішки міді переходять у сполуки (CuSO₄, CuCl₂), що розчиняються у воді. У процесі сульфатно-хлорувального випалювання сірчистий газ, що утворюється при окисненні сульфідів міді, нікелю та кобальту, взаємодіє з хлоридами лужних металів, наприклад:



Надалі в присутності парів води відбувається така реакція:



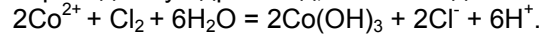
Вказані реакції екзотермічні, і тому в реакторі температура підвищується з 700 до 750°C. На виході з реактора шихта охолоджується і надходить на вилуговування водою. У результаті вилуговування в розчин переходять CuSO₄, CuCl₂, Na₂SO₄ та залишки хлоридів лужних металів. Після цього мідь із розчину видаляють за допомогою залізного скрапу. В очищеному таким чином від міді огарку залишається ~ 0,45% Си, і він надходить на додаткове видалення з нього сірки в обертовій печі. Після пічної обробки вміст сірки в огарку знижується до 0,02%.

11.2.5. Процес одержання металічного кобальту

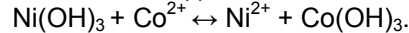
Усі способи, що розглянуті вище, базуються на одержанні водних розчинів, які разом із кобальтом містять домішки заліза, нікелю, марганцю, міді тощо. Нікелю в таких розчинах у 5-10 разів більше, ніж кобальту, і його зазвичай виділяють у вигляді нікелевого купоросу (NiSO₄·7H₂O) або інших сполук.

Залізо в цих розчинах окислюють за допомогою хлору й переводять в осад із основних солей шляхом додавання у ванну вапняку або соди. Такий осад адсорбує також домішки миш'яку, сурми та вісмуту.

Мідь із розчину осаджують порошком кобальту або нікелю, а іноді – за допомогою каустичної соди. Марганець видаляють продувкою розчину хлором або додаванням у нього гіпохлориту натрію (NaOCl). У результаті такої обробки марганець окислюється і випадає в осад у вигляді $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Очищений розчин, що вміщує тільки кобальт і нікель, обробляють хлором або гіпохлоритом натрію. У результаті хлорування кобальт переходить у гідрооксид, який випадає в осад:



У процесі одержання гідроксиду кобальту перехід нікелю в осад попереджається обмінною взаємодією:



Однак при високому співвідношенні концентрацій Ni і Co в розчині, нікель може переходити в осад гідроксиду кобальту. У цьому випадку гідрооксид направляють на повторне осадження, яке відбувається за реакцією:



Гідрооксид кобальту, що очищений від нікелю, змішують із содою і прокалюють. Прокалену суміш промивають водою для видалення з неї сірки у вигляді сульфату натрію (Na_2SO_4). Після промивання гідроксид повторно прокалюють, але вже без соди. У результаті цього одержують оксид кобальту (Co_2O_3) за реакцією:



В одержаному оксиді кобальту, який містить (70-72)% Co , присутні також (0,2-0,3)% Ni та інші домішки.

Кобальт одержують шляхом відновлення його з оксидів за різними технологіями. Як відновники використовують елементи з більш високою спорідненістю до кисню, ніж кобальт. Найбільш поширені способи відновлення кобальту з оксиду вугіллям. Деревним вугіллям і сажею відновлення кобальту йде інтенсивніше, порівняно з антрацитом, навіть при більш низьких температурах.

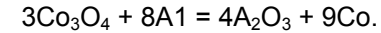
Металевий кобальт із низьким вмістом вуглецю можна одержати електродуговим способом. Для цього з суміші вугілля з кобальтом брикетують електроди, які розплавляють електричною дугою. При плавленні електродів із оксидів відновлюється кобальт і стікає в рідку ванну, яку від окислення захищають шлаком.

Кобальт можна відновити з оксидів також за допомогою монооксиду вуглецю. Реакція між Co_3O_4 і CO починається при 300°C . За температури $500-750^\circ\text{C}$ за кілька хвилин відновлюється до 90% оксиду

кобальту. Решта 10% кобальтових оксидів взаємодіють із вуглецем дуже повільно, навіть при підвищенні температури до 900°C .

Кобальт можна відновлювати з оксидів також за допомогою водню. У цьому випадку процес відновлення кобальту протікає поетапно. Спочатку утворюється нижчий оксид кобальту при мінімальній температурі. Потім з підвищенням температури цей оксид відновлюється до металу. Охолоджують кобальт, що одержують за такою технологією, в атмосфері водню, щоб виключити вторинне його окислення. Кобальт, який відновлений із оксидів воднем, часто має високу каталітичну активність, особливо при підвищеному тиску. Так, при надлишковому тиску водню в плавильній камері 20-40 атм. відновлення кобальту з оксидів відбувається за температури $\sim 100^\circ\text{C}$.

Відновити кобальт із оксидів можна також алюмотермічним способом:



Однак ця реакція дуже екзотермічна. Тому в процесі відновлення кобальту температура в реакційній зоні досягає 2000°C і більше. Через високі температури виникають труднощі з вибором вогнетривких матеріалів і ускладнюється виробництво кобальту. Найбільш раціональними технологіями одержання кобальту високої чистоти є електролітичне рафінування чорного металу або використання способів спеціальної електрометалургії.

11.3. Сплави на основі кобальту

Велика частина кобальту використовується в металургії при виробництві сталей і сплавів. Легування сталей кобальтом дозволяє значно підвищити жароміцність та зносостійкість литого металу. При цьому зростають механічні й експлуатаційні характеристики виробів. Швидкохідні інструменти (свердла, різці) виготовляють із твердих сталей і сплавів, які містять також кобальт. Застосовують кобальт також для виготовлення постійних магнітів і жароміцних сплавів для оборонної промисловості та ракетної техніки.

Під час циклічних термічних навантажень за температур до 1100°C литі кобальтові сплави більш стійкі, ніж нікелеві. Характерною особливістю кобальтових сплавів є зберігання жароміцності майже до температури їх плавлення. Зі сплавів на основі кобальту, що містять (0,20-0,45)% C ; (18,0-30,0)% Cr ; (1,5-22)% Ni ; (3,5-6,5)% Mo ; (0,2-5,8)% W ; (2-3)% Fe , виготовляють жароміцні вироби для газових турбін і реактивних двигунів. Вироби з кобальтових сплавів виготовляють методами прецизійного лиття, а в ряді випадків – пластичною деформацією.

Кобальтові жароміцні сплави відносять до бінарної системи “кобальт – хром”. Сплав марки CoX33Bф17Hб(Ta)7 має задовільні ливарні властивості та є немагнітним, міцним і ударостійким за високих температур. Крім цього, такий сплав має підвищену корозійну стійкість у кислотах, лугах та інших агресивних середовищах. Ливарний кобальтовий сплав марки CoX26H10Bф15Ж3Moб застосовують для виготовлення деталей, які працюють в умовах значних циклічних навантажень за високих температур.

Відомі сплави марок CoЖ35Bд9,5 та CoЖ38,5Bд13 , що мають високі коерцитивну силу та щільність магнітної енергії, використовують для лиття постійних магнітів малого перерізу. Зі сплаву вікалой (52% Co ; (5–14)% V або Cr ; залишок – Fe) виготовляють потужні магніти для вимірювальних приладів та мікроелектродвигунів. До магнітних матеріалів із кобальту відносять також відомі сплави АЛНІКО, до складу яких входять алюміній і нікель. Останнім часом поширюється виробництво магнітів із інтерметалідних сполук SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (самарій-кобальтові магніти). Інтерметалід SmCo_5 має одне з найвищих (до 1,2 Тесла) значень залишкової магнітної індукції.

Високоміцні кобальтові сплави, що містять (20–40)% Co , 20% Ni , 20% Cr та добавки Mo , W і Ti , мають високий опір пластичним деформаціям. Ці сплави мають також підвищену стійкість при статичних та циклічних навантаженнях, тому їх застосовують для виготовлення пружин, мембран та інших виробів. У медицині з таких кобальтових сплавів виготовляють дужки для зшивання кровоносних судин, електроди для короткочасної стимуляції серця. Сплав на основі кобальту (40% Co), до складу якого входять також нікель, хром і молібден, застосовують для виготовлення протезів при лікуванні кісткових переломів.

РОЗДІЛ 12

ОСНОВИ МЕТАЛУРГІЇ ТИТАНУ

За давньогрецькою міфологією, титани – це безсмертні діти богині землі Геї і сина неба Урана. Значно пізніше титанами почали називати людей сильної волі, розуму, таланту, борців за правду та ідеали. Англіський хімік У. Гренер 1797 р. відкрив новий елемент і дав йому назву “титаній”. У природі титану більше, ніж вуглецю (0,44% проти 0,32%). В одному з природничих музеїв провели дослідження 1000 мінералів і у 800 із них знайшли титан. Однак титанових руд у надрах землі мало. Тому в теперішній час основною сировиною для одержання титану є мінерали – ільменіт та рутил.

Уперше титан у чистому вигляді одержав американський хімік М. Хантер у 1910 році. Властивості цього елемента були “титанічними”, а саме: температура плавлення 1668°C , температура кипіння 3257°C , мала густина ($\rho = 4500 \text{ кг/м}^3$), висока стійкість на повітрі та в морській воді. Особливою властивістю титану є підвищена здатність поглинати газу та утворювати стійкі сполуки з киснем, азотом і вуглецем. У зв'язку з цим титан використовують для видалення газів із розплавлених металів і як гетер (поглинач) – у вакуумній техніці.

Титан належить до елементів четвертої групи побічної підгрупи періодичної таблиці Д.І. Менделєєва. У сполуках він двох-, трьох- і чотирьохвалентний. Сполуки двох- і трьохвалентного титану є активними відновниками, а чотирьохвалентного – дуже стійкі. Величина стандартного електричного потенціалу титану ($\text{Ti}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Ti}$; $E^\circ = -1,63 \text{ В}$) свідчить про високу його активність. Тому титан одержати шляхом електролізу водних розчинів його солей практично неможливо.

Широке використання титану почалося з 1946 року, коли було освоєно процес його одержання шляхом відновлення з хлоридів. Відновлення титану з тетрахлориду (TiCl_4) здійснюють магнієм в атмосфері аргону або гелію.

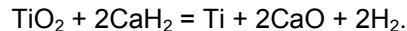
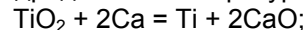
Титан застосовують як легуючий елемент для сталей, бронз, латуней та сплавів на основі алюмінію. Сталі з добавками титану мають підвищені твердість та пластичність і використовуються, в основному, для виробництва рейок, залізничних коліс тощо. Крім цього, сплави з титаном широко використовуються у виробництві лопаток для газових турбін і реактивних двигунів, броні, жаростійкого хімічного обладнання, ріжучих інструментів та іншого.

12.1. Сировина для виробництва титану

Титан виробляють із мінералів ільменіту (FeTiO_3) та рутилу (TiO_2). Рутил є найбільш стійкою природною модифікацією діоксиду титану, яка містить до 10% домішок оксидів заліза та інших металів і має бурий, червоний або синюватий колір. Ільменіт існує в природі в суміші з магнетитом (Fe_3O_4) і гематитом (Fe_2O_3), а його руди називаються титаномagnetитовими. Уміст титану в цих рудах досягає 20%. У збагачених рудах (концентратах) кількість оксиду титану досягає 50%. Звичайні титанові концентрати містять: 43% TiO_2 ; 28% FeO ; 21% Fe_2O_3 ; 1% CaO ; 2% SiO_2 ; 2,5% Al_2O_3 ; 2,5% MgO .

12.2. Процеси одержання титану

При виробництві титану з рутилу на першому етапі одержують титанову губку. При виготовленні губки титан відновлюють із діоксиду TiO_2 кальцієм або його гідридом за температури біля 1000°C :



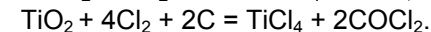
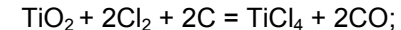
Потім із губки вилугують оксид кальцію розбавленою соляною кислотою. При цьому утворюється гідрид титану, який розкладається на метал та водень при підвищених температурах. Такий спосіб одержання титану не потребує проміжних операцій із очищення продукції. Однак сировина з діоксиду титану, яку використовують при цьому, дорожча порівняно з іншими процесами.

Для чорної металургії виробляють феротитан, який одержують шляхом відновлення титану з ільменіту вуглецем. Феротитан, що одержаний таким способом, містить такі елементи: 18% Ti ; 5-8% Al ; (3,5-6)% Si ; (3-4)% Cu ; до 1% – інші домішки, Fe – решта. Із ільменітового концентрату шляхом відновлення одержують також титановмісні чавуни і шлак. У такому шлаку кількість TiO_2 складає 70-80%, і він є сировиною для виробництва тетрахлориду титану. Шлаки зі вказаним вмістом діоксиду титану дуже в'язкі, і, щоб збільшити рідкоплинність, їх необхідно нагрівати до температури $\geq 1500^\circ\text{C}$. Плавлення таких шлаків здійснюють в електропечах із мінімальним використанням флюсів.

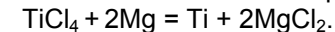
Для відновлення титану в ільменітовий концентрат додають кокс або антрацит дрібної фракції (середній розмір біля 4 мм). Кількість відновника в шихті беруть такою, щоб одержати шлак зі вмістом FeO біля

5%. Указану кількість оксиду заліза (небажана домішка) залишають у шлаці для зниження його рідкоплинності. Для зменшення витрат енергії на процес відновлення титану одну половину шихти брикетують, а другу – завантажують у подрібненому стані. У процесі відновлення з шихти в шлак переходить до 90% титану. При цьому утворюється шлак, що має такий орієнтовний склад: 83% TiO_2 ; 6% FeO ; 5% SiO_2 ; 2% Al_2O_3 ; 4% ($\text{CaO} + \text{MgO}$).

Тетрахлорид титану одержують шляхом хлорування брикетів подрібненого шлаку або рутилового концентрату з вугіллям за температури $600-800^\circ\text{C}$:



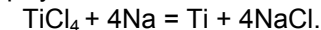
У результаті цих реакцій утворюється газоподібний TiCl_4 , температура кипіння якого в нормальних умовах складає 136°C . Одержаний таким чином тетрахлорид титану спочатку очищають шляхом ректифікації, а потім відновлюють його магнієм. Реакція відновлення титану магнієм протікає достатньо інтенсивно за температури $800-900^\circ\text{C}$:



Хлорид магнію, який при цьому утворюється, використовують для виробництва магнію електролізом. Хлор, що виділяється в процесі електролізу MgCl_2 , застосовують у виробництві TiCl_4 .

Відновлення TiCl_4 магнієм проходить за температур, що нижчі за температуру плавлення титану, тому його одержують у вигляді спеченої губки, яку в подальшому переплавляють у вакуумі або середовищі аргону.

Титан можна одержувати також відновленням його з TiCl_4 натрієм:



Натрій є дешевшим елементом, і ступінь його використання при відновленні повніша. Але при застосуванні натрію виникають труднощі через його активність. Тому натрій зберігають у керосині або маслі.

12.2.1. Виробництво тетрахлориду титану

Для одержання тетрахлориду титану подрібнений шлак або рутиловий концентрат змішують із вугіллям, кам'яновугільним пеком і брикетують. Потім брикети нагрівають без доступу повітря до температури 800°C і витримують при ній протягом 30-40 хв. За вказаної температури відбувається коксування пеку, у результаті якого брикети змицнюються.

Хлорування одержаних брикетів здійснюють у шахтних електричних печах. Схема шахтного хлоратора наведена на рис. 12.1.

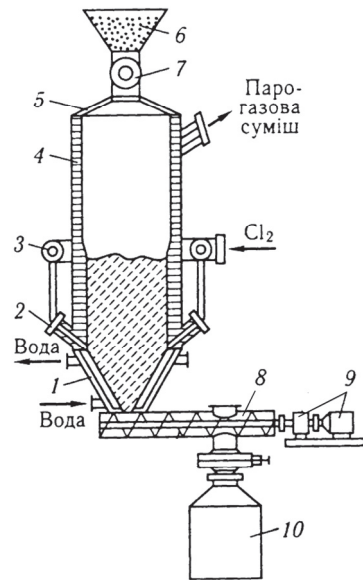


Рис. 12.1. Схема

шахтного хлоратора:

- 1 – водоохолоджуваний конус;
- 2 – фурма для подавання хлору;
- 3 – колектор для подачі газу;
- 4 – корпус;
- 5 – водоохолоджуване склепіння;
- 6 – бункер для шихти;
- 7 – дозатор;
- 8 – шнек для вивантаження брикетів із хлоратора;
- 9 – електропривід шнеку;
- 10 – ємність для збирання відпрацьованих брикетів.

У процесі хлорування утворюються гази, які складаються з TiCl_4 , SiCl_4 , надлишків Cl_2 , CO , CO_2 , FeCl_3 та інших летючих хлоридів. Із печі гази надходять в осадчу камеру, де разом із пилом конденсуються тверді хлориди заліза й алюмінію. Із камери гази подаються в башти з насадками, у яких розпилюється рідкий охолоджений TiCl_4 . У баштах конденсується основна кількість летких хлоридів, а їх залишок уловлюють за допомогою трубчастих холодильників за температури мінус 10-15°C. Рідкий тетрахлорид титану зливають у згущувач, у якому з розплаву виділяються й осідають тверді домішки, що утворюють відвальний шлам. Після охолодження в холодильнику частину тетрахлориду титану повертають в розпилювальні башти. Другу частину TiCl_4 , яка при цьому залишається, фільтрують через пористу кераміку або активоване вугілля і направляють на подальше очищення. Технічний тетрахлорид титану, який одержують за такою технологією, містить: 99% TiCl_4 ; 0,3% Si; 0,1% Al; 0,2% Fe; 0,1% V; 0,05% Cl.

Тетрахлорид титану очищують шляхом ректифікації, яка дозволяє розділити суміш хлоридів за різницею температур їхнього кипіння. Темпера-

тури кипіння хлоридів складають: $\text{SiCl}_4 = 57^\circ\text{C}$; $\text{VOCl}_3 = 127^\circ\text{C}$; $\text{TiCl}_4 = 136^\circ\text{C}$; $\text{VCl}_4 = 164^\circ\text{C}$; $\text{FeCl}_3 = 319^\circ\text{C}$. Перед ректифікацією технічний тетрахлорид титану пропускають через мідну стружку, яка нагріта до температури 90-100°C. При проходженні через стружку в TiCl_4 відновлюються залізо і ванадій до Fe^{2+} і V^{4+} та хлориди, які мають більші температури кипіння. При цьому мідь також зв'язує надлишковий хлор у хлорид міді (CuCl_2). Процес ректифікації тетрахлориду титану проводять у спеціальних ректифікаційних колонах (рис. 12.2). Тетрахлорид титану розміщують у випарнику, що розташований у нижній частині колони. У результаті постійного кипіння рідких речовин пара піднімається по колоні, охолоджується та конденсується на тарілках. Коли рідина заповнює тарілку, конденсат починає стікати з неї. Потоки конденсату є безперервними й утворюють флегму, яка переносить речовини з високою температурою кипіння назад у випарник.

Очищення тетрахлориду титану проводять у двох послідовно працюючих ректифікаційних колонах. У першій колоні з технічного TiCl_4 видаляють тетрахлорид кремнію (SiCl_4), що має найменшу температуру кипіння. У другій ректифікаційній колоні розділяють тетрахлорид титану та високотемпературні домішки.

Тетрахлорид титану після ректифікації може містити залізо, ванадій та кремній у кількості не більше 0,01% кожного. Із хлорованого шлаку одержують біля 90% титану, а з очищеного тетрахлориду титану – 95%.

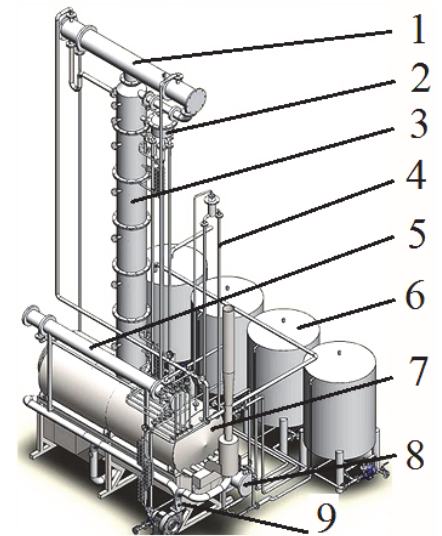


Рис. 12.2. Ректифікаційна колона:

- 1 – конденсатор;
- 2 – підігрівач;
- 3 – колона;
- 4 – система трубопроводів;
- 5 – дистильатор;
- 6 – збірні ємності;
- 7 – корпус;
- 8 – холодильник для залишкового конденсату;
- 9 – система наддування інертного газу.

12.2.2. Виробництво титанової губки

Для одержання титанової губки тетрахлорид титану відновлюють металічним магнієм у герметичних ретортах із нержавіючої сталі, які заповнені аргоном (рис. 12.3). Реторти встановлюють вертикально в електричну або газову піч. Зверху реторти герметично закриваються кришками і охолоджуються водою. У кришці змонтовано патрубки, через які завантажують магній, подають тетрахлорид титану, відкачують повітря та напускають в реторту аргон. Робочий простір реторти дозволяє одержувати за одну технологічну операцію до 1500 кг титанової

губки. Після встановлення в піч реторту вакуумують та заповнюють аргоном. Потім у реторту заливають рідкий магній при температурі 700°C і починають подавати рідкий тетрахлорид титану. Після цього нагрів печі відключають, а температуру $800-900^{\circ}\text{C}$ в реторті підтримують шляхом регулювання швидкості подачі тетрахлориду титану. Іноді для охолодження реторти застосовують обдування її повітрям ззовні. Примусове відведення тепла від реторти дозволяє швидше інтенсифікувати процес відновлення TiCl_4 . Рідкий хлорид магнію (MgCl_2) випускають через патрубок, який знаходиться в днищі реторти.

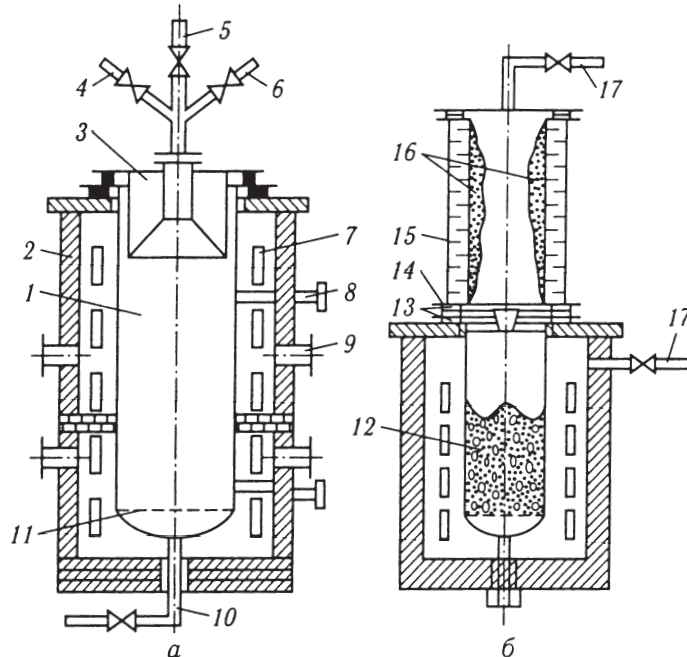


Рис. 12.3. Процес виготовлення титанової губки магній-термічним способом:

а – агрегат для відновлення хлориду титану;

б – установка для вакуум-термічного очищення титанової губки;

1 – реторта; 2 – електропіч; 3 – кришка; 4 – патрубок для підведення аргону; 5 – патрубок для подавання хлориду титану; 6 – патрубок для відкачування повітря; 7 – електронагрівач; 8 – термопари; 9 – канали для продування реторти повітрям; 10 – патрубок для зливання хлориду магнію; 11 – решітка;

12 – продукти реакції відновлення (титанова губка); 13 – ущільнення; 14 – екран; 15 – водоохолоджуваний конденсатор; 16 – конденсат магнію і хлориду магнію; 17 – патрубок для вакуумування системи.

Після сповільнення хімічної реакції вмикають нагрів печі та витримують реторту біля години при температурі 900°C до закінчення процесу відновлення TiCl_4 . Потім підйомним краном реторту виймають із печі й охолоджують водою. У реторті після завершення процесу відновлення знаходяться титанова губка, залишки магнію та його хлориду.

Для розділення в реторті продуктів реакції використовують різницю тисків їх пари за температури 900°C у вакуумі. У таких умовах тиск пари титану дуже низький порівняно з MgCl_2 – біля $1,07 \text{ кН/м}^2$ (8 мм. рт. ст.) та металічним магнієм – біля $10,7 \text{ кН/м}^2$ (80 мм.рт.ст.). Для розділення вказаних продуктів на реторту встановлюють замість кришки конденсатор, який охолоджується водою. Реторту знову встановлюють у піч і герметизують. Дистиляцію магнію та хлориду магнію проводять за температури 900°C у вакуумі при розрядженні $113,3 \cdot 10^{-4} \text{ Н/м}^2$ (10^{-4} мм.рт.ст.) протягом 25 годин. Після цього реторту охолоджують і вибирають із неї титанову губку, що містить титан і такі домішки: $0,002\% \text{ H}_2$; $0,05\% \text{ O}_2$; $0,02\% \text{ N}_2$; $0,07\% \text{ Cl}_2$; $0,08\% \text{ Mg}$; $0,10\% \text{ C}$.

12.2.3. Технологія одержання титану високої чистоти

Для одержання виливків з титану губку плавлять у вакуумно-дугових агрегатах. Із метою виключення забруднення титану домішками, плавку губки здійснюють у мідному водоохолоджуваному тиглі. При кристалізації металу на стінках тигля на межі розподілу “мідь – титан” утворюється тверда кірка (гарнісаж), яка захищає тигель від взаємодії з рідким металом.

Мідний тигель та метал у ньому є одним із потенціалів дуги постійного струму, другим слугує графітовий або титановий електрод, який розташований над плавильною ванною. У процесі плавки титановий електрод розплавляється, і тому його називають витратним. Стабільність горіння електричної дуги при плавленні губки регулюють величиною потужності, яку подають на електроди.

При плавленні губки з використанням графітового електроду відбувається часткове забруднення титану його карбідами. Такий метал додатково рафінують або використовують для виготовлення витратних електродів. Іноді витратні електроди виготовляють методом пресування з титанової губки.

Плавку в дуговій печі проводять так. Спочатку відкачують повітря з плавильного простору печі до надлишкового тиску $\leq 0,05 \text{ мм.рт.ст.}$. Після цього відкривають доступ аргону в піч і опускають електрод.

Потім запалюють електричну дугу та збільшують її довжину до 150-200 мм шляхом переміщення електрода вгору. Титанову губку разом із відходами титану з бункера постійно подають у зону плавлення. По закінченні плавки рідкий титан зливають у виливниці. Метал, який одержують електродуговим переплавом губки, містить (99,6-99,7)% титану.

Одержати титан високої чистоти можна шляхом хімічного очищення його йодидним методом (рис. 12.4). Ця технологія базується на оборотності хімічної реакції: $\text{Ti} + 2\text{I}_2 \leftrightarrow \text{TiI}_4$.

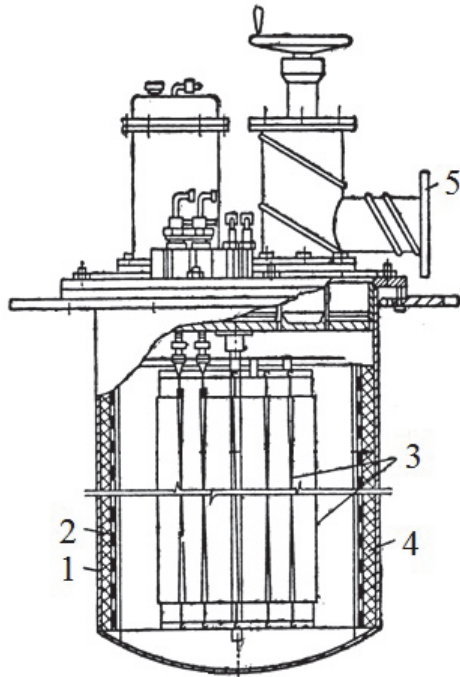


Рис. 12.4. Агрегат для рафінування титану йодидним способом:

- 1 – реторта; 2 – молибденові стрижні;
- 3 – проволока з титану;
- 4 – титанова губка; 5 – патрубок вакуумної системи.

ним струмом, пара розкладається на чистий титан та молекулярний йод. При цьому утворюються кристали металу, які містять 99,90-99,99% титану.

За температур 100-200°C ця реакція протікає вправо, а при 1300-1400°C – уліво. Технологічний процес хімічного очищення титану проводять так. Суміш губки та стружки титану завантажують у кільцевий простір між стінкою реторти і молибденовими стрижнями, на яких закріплена проволока з чистого титану діаметром 3-4 мм і довжиною біля 10 м. Після цього реторт герметизують і відкачують із неї повітря (до 10^{-4} - 10^{-5} мм.рт.ст.) Потім реторт встановлюють в термостат, температура в якому складає 100-200°C, і розбивають ампулу з йодом. Пари йоду заповнюють простір реторти та взаємодіють із губкою і титановою стружкою. У результаті цього утворюється газоподібний тетрайодид титану (TiI_4). На титановому дроті, який нагрітий до температури 1300-1400°C електричним струмом, пара розкладається на чистий титан та молекулярний йод. При цьому утворюються кристали металу, які містять 99,90-99,99% титану.

12.3. Сплави на основі титану

Титанові сплави мають високі міцність і жаростійкість, а також підвищені корозійні властивості при достатній пластичності металу. У промисловості використовують прості та складні титанові сплави, які маркують літерами “BT”.

За впливом на поліморфні перетворення в титанових сплавах легуючі елементи поділяються на три групи: α - та β -стабілізатори і нейтральні елементи. До α -стабілізаторів відносять Al, O₂, N₂, які підвищують температуру поліморфного перетворення та розширюють область твердих розчинів у сплаві. Практичне значення для легування титанових сплавів має тільки алюміній, тому що інші елементи знижують пластичність і в'язкість металу. Алюміній зменшує густину та схильність до водневої крихкості сплавів, а також підвищує жароміцність і модуль пружності металу. До титанових сплавів, що леговані алюмінієм, відносять такі марки: BT1-00, BT1-0, ПТ1М, ПТ7М, BT5 та інші.

Легуючі елементи, які відносять до β -стабілізаторів, знижують температуру поліморфного перетворення титану й розширюють область твердих розчинів у сплавах. Такі легуючі елементи утворюють із титаном діаграми стану двох типів. Ізоморфні β -стабілізатори Mo, V, Ta, Nb мають, як і титан, об'ємноцентровану кристалічну ґратку й необмежено розчиняються в ньому. Хром, марганець, залізо, нікель, вольфрам, мідь і деякі інші елементи утворюють із титаном діаграми стану з евтектоїдним розпадом. Більшість β -стабілізаторів, особливо V, Mo, Mn, Cr, підвищують міцність, жаростійкість і термічну стабільність титанових сплавів за кімнатної (20-25°C) та зниженої температур, але при цьому знижують пластичність. До таких сплавів належать: BT22, BT30, 4201, BT15, тощо.

Нейтральні елементи (Sn, Zr, Hf) мало впливають на процеси поліморфного перетворення в титанових сплавах. Найбільше практичне значення мають олово та цирконій. Олово зміцнює титанові сплави без помітного зниження пластичності й підвищує жароміцність, а цирконій збільшує пластичність та тривалу міцність.

Титанові сплави, залежно від способу їхнього одержання, поділяють на деформовані, ливарні та порошкові. За механічними властивостями – на сплави нормальної міцності, високоміцні, жароміцні та підвищеної пластичності. За здатністю до зміцнення при термічній обробці вони поділяються за структурою у відпаленому стані на α -, β -, $\alpha\beta$ -сплави. α -сплави (до них відноситься також технічний титан) мають високі міцність за кімнатної температури (20-25°C) та опір до

руйнування за підвищених (350-500°C) і криогенних температур. Крім того, вони мають високу термічну стабільність властивостей і піддаються зварюванню.

При легуванні α -сплавів цирконієм значно зростають їх технологічні властивості. Сплави такого типу в гарячому стані легко піддаються куванню, прокатці та штампуванню. Наприклад, зі сплаву ПТ7М виготовляють гарячо- та холоднокатані труби. Сплави з низьким вмістом алюмінію (2-3%) обробляють тиском у холодному стані і тільки при виготовленні деталей складної форми їх нагрівають до температури 500-700°C. При більш високій концентрації алюмінію обробляти сплави тиском можна тільки в інтервалі температур 600-800°C.

На жароміцність титанових сплавів, крім алюмінію, впливають цирконій і кремній. Цирконій сприяє збільшенню розчинності стабілізуючих елементів в α -фазі та підвищує температуру рекристалізації. Кремній підвищує жароміцність за рахунок утворення тонкодисперсних силіцидів, які не розчиняються в α -фазі. Сплави зі вмістом алюмінію в межах 7-8%, що леговані Zr, V, Mo, Nb, Si, використовують для виготовлення виробів, які працюють при високих температурах. Недоліком цих сплавів є схильність до водневої крихкості. Водень не розчинюється у α -фазі та знаходиться в структурі сплавів у вигляді гідридної фази. Це призводить до зниження пластичності та в'язкості металу. Допустимий вміст водню в таких сплавах не перевищує 0,01%.

Двофазні ($\alpha+\beta$)-сплави одержують шляхом легування титану добавками Fe, Cr, Mn, Mo, V, Nb. Ці сплави зміцнюють за допомогою термічної обробки, а саме шляхом їхнього гартування та старіння. У відпаленому й загартованому станах сплави мають підвищену пластичність. Після старіння зростають міцність і жаростійкість сплавів. Що більше β -фази міститься в структурі сплаву, то вища його міцність у відпаленому стані. За структурою після гартування двофазні сплави поділяють на два класи: мартенситні й перехідні. До першої групи сплавів відносять високоміцні сплави: ВТ6, ВТ14, ВТ16 – та жароміцні: ВТ8, ВТ9, ВТ3-1. Сплави перехідного класу містять більше легуючих елементів і, відповідно, більше β -фази (25-50%) у структурі, тому вони чутливі до зміни хімічного складу та режимів термічної обробки. Найбільше застосовується в промисловості сплав ВТ15 (~3,0% Al; ~8,0% Mo; 11,0% Cr), який випускається у вигляді смуг, листів, прутків, поковок. Із цього сплаву виготовляють вироби для тривалої роботи за температур до 350°C.

Ці титанові сплави мають порівняно малий температурний інтервал кристалізації, що забезпечує високу рідкоплинність розплаву

і щільність виливків із них. Ливарні сплави характеризуються малою схильністю до утворення гарячих тріщин. Лінійна усадка складає близько 1%, а об'ємна – до 3%. Плавку та заливку сплавів на основі титану здійснюють у середовищі нейтральних газів або у вакуумі. Виливки зі сплавів одержують у металевих (кокілях) або в оболонкових формах. Для ливарних сплавів термічна обробка не застосовується, тому що вона знижує їх пластичність.

Порошкові титанові сплави мають високу вартість виготовлення та складність механічної обробки, що є серйозною перешкодою на шляху їх широкого застосування. Однак методи порошкової технології дозволяють підвищити коефіцієнт використання металу й одержувати готові вироби для двигунів та літальних апаратів.

РОЗДІЛ 13

ПРОЦЕСИ ВИРОБНИЦТВА ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛІВ

Тугоплавкі метали раніше вважалися рідкісними елементами. Із другої половини XX сторіччя їх почали застосовувати для виготовлення виробів у різних галузях промисловості. Зараз щорічний об'єм металопродукції з тугоплавких металів складає десятки тисяч тон.

За температурою плавлення тугоплавкі метали можна розмістити в такій послідовності: титан Ti (1668°C); ванадій V (1735°C); торій Th (1750°C); платина Pt (1769°C); цирконій (1852°C); хром Cr (1890°C); родій Rh (1960°C); технецій Tc (2200°C); гафній Hf (2222°C); іридій Ir (2410°C); ніобій Nb (2450°C); молібден Mo (2625°C); тантал Ta (2996°C); осмій Os (3050°C); реній Re (3180°C); вольфрам W (3410°C). Необхідно відмітити, що в природі є руди лише для виробництва хрому, титану, молібдену, ванадію, вольфраму та ніобію.

Робочі температури виробів зі сплавів на основі ванадію (650-1100°C) і хрому (700-1150°C) знаходяться на рівні нікелевих жароміцних сплавів. Ніобієві сплави можуть експлуатуватися за температур 1100...1300°C, молібденові – 1200-1450°C, вольфрамові – 1650-2200°C. На відміну від нікелю, хром і вольфрам за температур до 300°C є крихкими металами. Недоліками ніобію є підвищена здатність до окислення та невисока пружність. Молібден має низькі жаростійкість за температур $\geq 3500^\circ\text{C}$ та пластичність у звичайних умовах. При виробництві сплавів необхідно враховувати також вартість тугоплавких металів. Так, титан у 12 разів дорожчий за хром, але він у 7,5 разів дешевший за молібден, у 12,5 – за вольфрам, у 22 – за ніобій та у 120 – за ванадій.

Для виготовлення жароміцних сплавів перспективними металами є ніобій і молібден. Сплави на основі ванадію та вольфраму застосовуються у виробництві деталей спеціального призначення. Найбільш широко використовуються в промисловості вольфрам та молібден у чистому стані.

13.1. Металургія вольфраму

Вольфрам одержав назву від німецьких слів Wolf Rahm, які означають “вовча слина, піна”. За зовнішнім виглядом металічний вольфрам схожий до сталі, а порошкоподібний має темно-сірий колір.

Вольфрам має високі густину ($\rho = 19250 \text{ кг/м}^3$), температури плавлення і кипіння ($t_{\text{пл.}} = 3410^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип.}} = 5555^\circ\text{C}$), а також твердість. За міцністю при розтягуванні вольфрам наближається до загартованої сталі, а в гарячому стані є пластичним матеріалом. Він піддається куванню, легко витягується в дріт перерізом у десять частки міліметра і катається в тонкі листи.

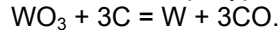
Винахід Н. Ладигіна (1900 р.) – вольфрамовий дріт – має важливе значення і в наші часи. Він широко використовується в електричних лампах та як нагрівальні елементи у вакуумних печах опору. Вольфрам на повітрі починає окислюватися за температури 400-500°C. За більш високих температур його окислення відбувається інтенсивно. Тому застосування вольфраму у високотемпературних умовах або одержання виробів з нього необхідно проводити в інертному середовищі або у вакуумі. Вольфрам застосовують для нанесення покриттів на вироби, що працюють за високих температур у відновлювальному та нейтральному середовищах. В основному вольфрам використовують у виробництві спеціальних сплавів. Наприклад, біля 50% вольфраму витрачається на виплавку сталей, у тому числі швидкорізючих. Інструменти (різці та фрези), які виготовлені з таких сталей, мають підвищену стійкість за температур до 650°C.

Карбід вольфраму (WC) за твердістю мало поступається алмазу і слугує основою для виготовлення надтвердих сплавів. Сплави з подібним карбідом вольфраму одержують способами порошкової металургії або плавленням в електродугових вакуумних печах. У першому випадку суміш карбіду з порошком кобальту пресують у формі, а потім спікають за температури близько 1400°C. Такі сплави містять від 5 до 15% кобальту, який є зв'язувальним матеріалом. Іноді до складу цих сплавів вводять добавки карбідів титану, танталу та ніобію. Сплави на основі карбіду вольфраму зберігають експлуатаційні властивості до температури 1100°C і застосовуються для виготовлення різців, свердел, бурових головок та інших виробів.

13.1.1. Властивості вольфраму

Вольфрам знаходиться в побічній підгрупі шостої групи періодичної таблиці елементів Д.І. Менделєєва і має максимальну валентність – шість. Порівняно з молібденом і хромом, вольфрам слабше проявляє металічні властивості. Він не взаємодіє з концентрованими кислотами. Тільки суміш азотної з плавиковою кислотою розчиняють його з утворенням комплексних сполук.

На повітрі вольфрам окислюється при температурі червоного накаливання. Найбільш стійким є вищий оксид вольфраму WO_3 (вольфрамовий ангідрид). При взаємодії цього оксиду з водою утворюється вольфрамова кислота – жовта дрібнокристалічна речовина. Вольфрамова кислота добре розчиняється в лугах і аміаку з утворенням солей (вольфраматів) Na_2WO_4 , та $(NH_4)_2WO_4$. Вольфрамовий ангідрид відновлюється до металу вуглецем за температури $750^\circ C$ за реакцією:



У процесі відновлення одержують вольфрам у вигляді сірого порошку, який містить домішки його карбідів (WC , W_2C). Більш інтенсивно вольфрам відновлюється воднем без утворення шкідливих продуктів реакції.

13.1.2. Сировина для одержання вольфраму та технології її збагачення

Для виробництва вольфраму застосовують два мінерали: вольфраміт – ізоморфна суміш вольфраматів заліза з марганцем ($xFeWO_4 \cdot yMnWO_4$), і вольфрамат кальцію $CaWO_4$ (шеєліт). Вольфрамові руди містять до 1,5% вольфрамового ангідриду (частіше 0,3-0,5% WO_3), який у вигляді ниток знаходиться у кварцитах або на межі контакту граніту з вапняком. Супутниками вольфраму в рудах є олово у вигляді каситериту, а також мінерали молібдену, вісмуту, миш'яку та міді. Основна маса пустої породи в цих рудах складається з кварциту. Вольфрамітові руди збагачують гравітаційним і магнітним способами, а шеєлітові – флотацією.

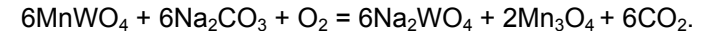
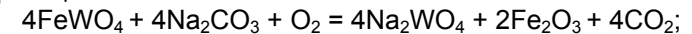
Гравітаційне збагачення вольфрамових руд базується на інтенсивності осідання з пульпи твердих частинок мінералів, які мають різну густину. Наприклад, густина вольфраміту складається в межах $7100-7900 \text{ кг/м}^3$, а кварциту – 2600 кг/м^3 . Тому при рівних розмірах частинок вольфраміт швидше осідає у водному розчині на дно ванни. При збагаченні руд часто користуються терміном – випадіння. Так називають процес пошарового розміщення твердих частинок біля дна ємності з рідиною. При цьому кожний шар відповідає визначеній густині частинок мінералу.

За допомогою процесу флотогравітації відділяють частинки мінералів, які мають розмір $\leq 2 \text{ мм}$. Дрібні частинки піриту та інших сульфідів іноді важко відділяються в пульпі від вольфраміту й шеєліту. Додаток в пульпу збирачів (наприклад, ксентогенатів або масел) викликає флотацію сульфідних частинок на поверхню пульпи, із якої видаляються

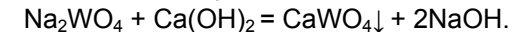
шляхом зливання. Шеєліт добре флотується при введенні в пульпу олеїнової кислоти. Мінерали кальцію (вапняк і флюорит) видаляють із розчину за допомогою рідкого скла. Розглянуті способи збагачення руд дозволяють одержувати концентрати, що містять вольфрам (82-85)% (найчастіше (40-70)% WO_3) з домішками: (0,008-18)% MnO ; (5-10)% SiO_2 ; (0,008-0,25)% Mo ; (0,5-4)% S ; (0,03-1,5)% Sn ; (0,01-0,05)% As ; (0,01-0,11)% P ; (0,10-0,22)% WO_3 . Для додаткового очищення концентратів домішки з них випаляють або видаляють за допомогою кислот. Шляхом випалювання з концентратів видаляють сірку і селен, а кислотною обробкою – залізо та інші домішки.

13.1.3. Технологія переробки вольфрамових концентратів на ангідрид

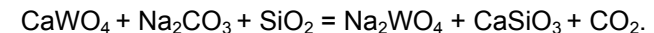
Вольфрамітові і шеєлітові концентрати переробляють різними способами, у яких першою стадією є переведення мінералів вольфраму в легкоплавкі хімічні сполуки. Із вольфрамових концентратів сполуки одержують шляхом спікання або сплавлення їх із каустичною содою за такими реакціями:



Із шеєлітових концентратів легкоплавкі сполуки одержують за іншою схемою. Це зумовлено тим, що шляхом спікання з однією содою шеєліт можна перевести тільки у вольфрамат натрію (Na_2WO_4). При наступному вилугуванні вапняним молочком Na_2WO_4 розпадається й утворює вольфрамат кальцію, який випадає в осад:



Тому шеєліт спікають із сумішшю, яка складається з соди та кварцового піску. Кварцит додають для зв'язування кальцію у важкорозчинний силікат:

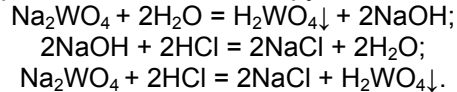


Вольфрамові концентрати спікають із содою за температури $800-850^\circ C$, а сплавляють при $-900-1000^\circ C$ у шахтних відбивних печах, які працюють на мазуті або природному газі. При переробці великої кількості сировини використовують безперервний спосіб спікання концентратів в обертових печах. При спіканні вольфрамового концентрату маса каустичної соди в шихті на 10-15% перевищує її кількість, що визначається за стехіометричним співвідношенням. При необхідності до шихти

додають натрієву селітру. Після плавлення компонентів розплав розливають в окремі ємності, а спек вивантажують окремо.

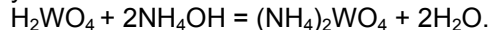
Охолоджений спек або сплав подрібнюють і вилуговують водою при постійному їх перемішуванні в спеціальних чанах. Вилуговування протікає в дві-три стадії за температури 70-90°C. У результаті таких технологічних операцій одержують розчин вольфрамату натрію, що містить 200-270 г/л оксиду вольфраму.

Після вилуговування розчин вольфрамату натрію фільтрують від кремнієвої кислоти. Потім очищений розчин вольфрамату Na_2WO_4 обробляють соляною кислотою в чанах, стінки та днище яких викладено кислотостійкими гумою або керамікою. Таку обробку розчину проводять для виділення з нього вольфрамової кислоти. Ця кислота утворюється в результаті гідролізу вольфрамату натрію при додаванні в розчин соляної кислоти. При обробці розчину вольфрамова кислота випадає в осад у вигляді кристалів жовтого кольору:



Осад, що одержують за цими реакціями, промивають 6-8 разів гарячим розчином дистильованої води, який містить 1% соляної кислоти або хлориду амонію (NH_4Cl). Промиту вольфрамову кислоту фільтрують, а потім віджимають за допомогою центрифуги. Загальна кількість домішок (в основному силікати натрію та кальцію) у технічній вольфрамовій кислоті не перевищує 0,3-0,4%.

Осад вольфрамової кислоти додатково очищують від домішок аміаком. Для цього осад змішують із водою у співвідношенні рідина/тверда речовина ~ 1:5. Утворену таким чином пульпу підігрівують до температури 85°C, перемішують та додають до неї водний розчин аміаку. У присутності аміаку вольфрамова кислота розчиняється з утворенням вольфрамату амонію:

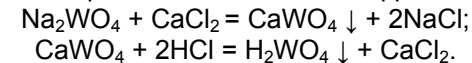


Після відстоювання розчин вольфрамату амонію, що містить біля 300 г/л оксиду вольфраму, зливають, а осад промивають водою. Потім у промитий осад додають соляну кислоту, і в ньому виділяється вольфрамова кислота. Для забезпечення високого ступеню очищення вольфрамової кислоти від домішок процеси розчинення та утворення осаду іноді проводять декілька разів.

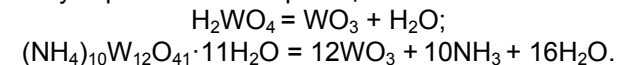
Найбільш ефективне рафінування вольфрамової кислоти від домішок досягається при виділенні з розчину великих кристалів паравольфрамату амонію – $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Паравольфрамат амонію утворюється в результаті часткового гідролізу вольфрамату амонію при

обробці розчину соляною кислотою або видаленні з нього невеликої кількості аміаку шляхом випаровування. Розчинність парів вольфрамату амонію у воді за температури 70°C складає 79,4 г/л, а при 17°C – 0,64 г/л. Великі кристали вольфрамиту утворюються при малій швидкості охолодження розчинів. Залишки вольфрамату у вигляді CaWO_4 видаляють із розчинів і повертають їх на повторну переробку.

Якщо в процесі вилуговування вольфрамова кислота значно забруднюється домішками, то її переводять в осад іншим способом із додатковим виділенням вольфрамату кальцію. У цьому випадку вольфрамат натрію обробляють хлористим кальцієм (CaCl_2) або вапняним молоком $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у киплячому розчині, що містить від 0,3 до 0,6% луку. У процесі такого оброблення розчин перемішують механічною мішалкою. Осад, що випадає з розчину, багато разів промивають гарячою водою й одержують вольфрамат кальцію у вигляді пасти. Потім пасту обробляють гарячою соляною кислотою. Суміш, яка утворюється при цьому, перемішують парою до виділення вольфрамової кислоти:



Деякі підприємства використовують вольфрамову кислоту або паравольфрамат амонію, і вони є кінцевими продуктами. В інших випадках ці продукти прокалюють за температур від 250°C до 800°C й одержують вольфрамовий ангідрид. Паравольфрамат амонію розкладається за температури 250°C, а вольфрамова кислота – при 750-850°C. Для прокалювання ці сполуки завантажують у циліндричні ємності з нержавіючої сталі і нагрівають в обертових електропечах. При нагріванні сполук протікають такі реакції:

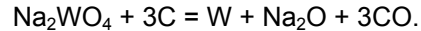
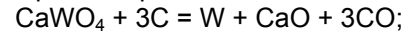


Вольфрамовий ангідрид використовують у тому стані, який одержаний за вказаними реакціями, або застосовують для виробництва порошку вольфраму.

13.1.4. Виробництво металічного вольфраму

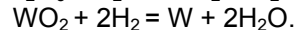
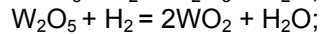
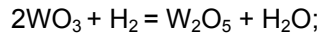
Для легування сталей, у складі яких допускається деяка кількість карбиду вольфраму, його оксиди відновлюють за допомогою вуглецю. При виробництві пластичного металу, що потрібен для одержання дроту або листа, оксиди вольфраму відновлюють тільки воднем. Для одержання вольфраму методом вуглетермії як відновник використовують сажу або інші малозольні вуглецеві матеріали. Процес відновлення

оксидів вольфраму проводять за температури 1400-1800°C у графітових трубах або тиглях, які розміщують в електричних печах. Таким способом одержують дрібний порошок вольфраму, який використовуюється, в основному, для виробництва твердих сплавів. Цим способом також можна відновлювати різного типу вольфрамати без переводу їх у вольфрамовий ангідрид, наприклад:



Солі та оксиди на основі натрію видаляють із продуктів, що утворюються при відновленні вольфраму, шляхом промивання їх водою. Оксид кальцію з цих продуктів видаляють також водою, але з накладанням на середовище, що рафінують, зовнішніх дій (наприклад, вібрації). Порошки, які одержують цим способом, використовують тільки для легування сталей або для виготовлення спеціальних сплавів.

Процес відновлення оксиду вольфраму воднем протікає в декілька стадій:



Кожна наступна стадія взаємодії реагентів за цими реакціями відбувається при більших температурі та кількості водню порівняно з попередньою.

У промислових умовах оксид вольфраму відновлюють у трубчастих печах (рис. 13.1). Сталева труба в такій печі нагрівається за допомогою електричного струму або природного газу. Виготовлені з нікелю човники з порошком WO_3 рухаються в середині труби в потоці водню. Кожний із човників послідовно потрапляє в зони, які мають більш високі температури. У найбільш нагрітій зоні температура досягає 860°C. Процес відновлення здійснюють у два етапи: спочатку при температурі 720°C оксид WO_3 відновлюють до діоксиду WO_2 . Потім цей діоксид вольфраму змішують із новою порцією WO_3 . Суміш, що одержують при цьому, розміщують у зоні нагріву, температура в якій складає 860°C.

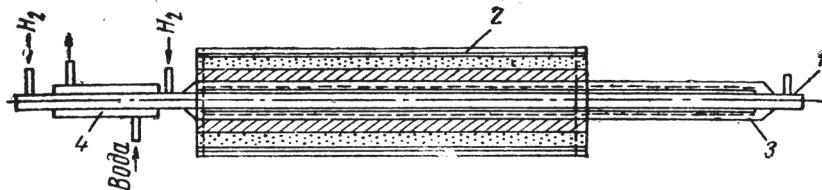


Рис. 13.1. Трубчаста піч для відновлення вольфрамового ангідриду воднем:
1 – труба; 2 – корпус печі; 3 – ніхромової обмотка; 4 – холодильник.

Ковкий вольфрам у вигляді дроту або смуги одержують тільки з порошку, який відновлений воднем із оксиду WO_3 . Сумарний вміст домішок у такому порошку не перевищує 0,05%. Потім цей порошок пресують під тиском 196-294 МН/м² (2,0-3,0 т/см²) і одержують штабки прямокутної форми з розмірами 10×10×600 мм. Перед пресуванням вольфрамовий порошок змочують сумішшю етилового спирту з гліцериним або розчином воску в бензині. Одержані штабки зміцнюють шляхом нагрівання їх до температури 1150-1300°C в атмосфері водню. У процесі спікання з порошку видаляються змащувальні речовини і відновлюються поверхневі оксидні плівки на штабках. Після спікання штабки мають підвищену пористість. Тому останньою стадією зміцнення вольфрамових штабків є зварювання їх за температури 3000-3100°C.

Для зварювання штабки збирають в ланцюги і розміщують між двома мідними контактами, які охолоджуються водою. Через ці контакти підводять електричний струм до штабків. Простір, у якому зварюють штабки, ізолюють від атмосферного середовища корпусом, який теж охолоджується водою. Загальний час зварювання штабків триває від 15 хв. до 1 год. При зварюванні додатково випаровуються домішки з вольфраму, густина штабків зростає до 17000-18500 кг/м³, а пористість у них знижується до 10-15%.

Одержані за такою технологією вольфрамові штабки можна кувати у водневому середовищі за температури 1300-1400°C. У спеціальних кувальних машинах спочатку зі штабків виготовляють циліндричні зразки діаметром 2-3 мм. Потім із цих зразків шляхом гарячого волочіння в декілька стадій одержують дріт діаметром до 0,01 мм. Листи з вольфраму одержують за допомогою гарячої прокатки штабків або інших заготовок в атмосфері водню після первинної їхньої ковки.

13.1.5. Сплави на основі вольфраму

Основними легуючими добавками до сплавів на основі вольфраму є молібден, реній, мідь, нікель, срібло, оксид торію, карбід танталу та інші. Такі добавки вводять у сплави для підвищення їхньої жароміцності та пластичності (за температур до 500°C), а також для забезпечення необхідних фізичних властивостей. Вольфрамові сплави одержують методами порошкової металургії або шляхом плавлення компонентів у дугових і електропроменевих печах. За структурою їх поділяють на три групи: сплави на основі твердих розчинів, псевдосплави

дисперсних систем і псевдосплави з металами. До першої групи відносяться сплави вольфраму з 50% молібдену або з 30% ренію. Додатки молібдену підвищують жароміцність та електроопір вольфрамових сплавів. Сплави системи W-Mo використовують для виготовлення термододатків, різних нагрівачів та екранів, що працюють за температур до 2500°C.

До псевдосплавів дисперсних систем відносять сплави W+(0,5-2,0%) ThO₂ і W+(0,3-0,5%) TaC. Такі сплави мають високі температури рекристалізації (до 2000°C) і жароміцність, яка при 2200°C у 2-3 рази більша, ніж вольфраму. Дані матеріали застосовують в електровакуумних приладах, а також для виготовлення виробів до двигунів ракет та літаків.

Псевдосплави вольфраму з металами містять мідь або срібло, які в ньому не розчиняються. Ці метали вводять у вольфрам у кількості від 5 до 40%. При цьому одержують сплави з гетерогенною структурою, що складається із зерен вольфраму, на границях яких знаходяться мідь або срібло. Із такого типу сплавів виготовляють електроконтакти. Крім того, вольфрам із міддю та сріблом застосовують у виробництві сопел ракетних двигунів, що не охолоджуються.

“Важкі сплави” – це сплави на основі вольфраму, до складу яких входять 3-10% нікелю і 2-5% міді. Такі сплави за структурою близькі до псевдосплавів вольфраму з міддю та сріблом. Густина сплавів, які одержують порошковою металургією, досягає 18000 кг/м³. Сплави такого типу використовують для захисту від гамма випромінювання, виготовлення контейнерів, у яких зберігають радіоактивні речовини, роторів гіроскопів у літаках та виробів, що працюють за температур понад 1500°C. Перспективними матеріалами на основі вольфраму, що поєднують високу жароміцність із пластичністю, є сплави з добавками молібдену, танталу, ренію, цирконію, ніобію та титану W+(1-10%) Re+(1-10%) Ta; W+2% Mo+(0,10-0,15%) Zr+0,05% C; W+(0,05-2,0%) Nb+(0,001-0,02%) C. Подвійний сплав W+15% Mo у даний час використовують для виготовлення лопаток до реактивних двигунів.

Тверді вольфрамові сплави, що містять (3-15)% W, (25-35)% Cr, (45-65)% Co, (0,5-2,7)% C називаються стелітами. За допомогою електричної дуги стеліти наплавляють на робочі поверхні різних деталей (клапани авіаційних двигунів, штампи, зубці екскаваторних ковшів та інші). Вольфрамові та вольфрамкобальтові сплави мають високі магнітні властивості та використовуються у виробництві постійних магнітів.

13.2. Металургія молібдену

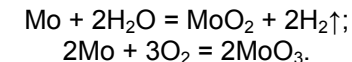
Мінерал молібденіт (MoS₂) відомий із давніх часів і є хімічною сполукою з молібдену та сірки. Назва мінералу походить від грецького слова “молюбдос”, що значить “свинець”. Цей мінерал має свинцево-сірий із металевим блиском колір (інша його назва – молібденовий блиск). Молібденіт схожий із галенітом (свинцевим блиском PbS) і графітом. М'якість мінералу дозволяла використовувати його як грифель при виготовленні олівців.

Метал, який одержали з молібдену в 1778 р. шведські хіміки К. Шеєле та П. Гьєльм, назвали молібденом. Його вдалося відновити вугіллям із молібденової кислоти й одержати забруднений карбідами метал. Чистий молібден одержали лише на початку XX сторіччя.

Зацікавленість молібденом уперше проявилася після того, коли було розгадано таємницю самурайських мечів. Протягом довгого часу металургам не вдавалося одержати сталь, із якої можна було виготовляти холодну зброю, що не тупилася. Таємницю цього ефекту розкрив російський металург П. Аносов у 30-і роки XIX сторіччя. Він установив, що добавка до сталі молібдену одночасно підвищує в'язкість і твердість литого металу. Наприклад, введення до складу броньованої сталі 1,5-2,0% молібдену суттєво підвищує її міцнісні властивості та опір руйнуванню при влучанні снарядів.

13.2.1. Властивості молібдену

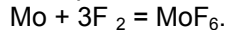
Молібден – сірувато-білий, важкий ($\rho = 10300 \text{ кг/м}^3$), тугоплавкий ($t_{\text{пл.}} = 2623^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип.}} = 4639^\circ\text{C}$) метал, який добре піддається механічній обробці. При забрудненні вуглецем, азотом або сіркою молібден стає крихким, що суттєво ускладнює його обробку. В атмосферних умовах молібден починає окислюватися за температури близько 400°C. За температур понад 600°C молібден окислюється достатньо інтенсивно киснем повітря та вологою:



Із вуглецем і оксидом вуглецю молібден взаємодіє за температур 1100°C й утворює карбід (Mo₂C). Взаємодія молібдену з азотом відбувається за температур понад 1500°C, у результаті якої утворюється нітрид (Mo₂N). Вищий оксид молібдену – молібденовий ангідрид (MoO₃) – має температуру плавлення 795°C і кипіння – 1155°C. При взаємодії MoO₃ з водою утворюється молібденова кислота або

нерозчинні акваполікислоти. У процесі нагрівання з такими елементами, як вуглець, кальцій, алюміній, водень та магній, молібденовий ангідрид відновлюється до металу.

Молібден досить активно реагує з кремнієм, бором, галогенами, сіркою та ін. Він має декілька ступенів окислення, тому при взаємодії його з галогенами молібден утворює хлориди, йодиди та фториди. В атмосфері фтору молібден згорає вже за температури 50-60°C:



Із іншими галогенами молібден взаємодіє за більш високих температур. Із воднем молібден не утворює самостійних сполук, але розчиняє його в невеликій кількості. Спорідненість молібдену до сірки порівняно висока, майже така сама, як до кисню.

13.2.2. Сировина для виробництва молібдену

Із відомих мінералів молібдену важливе промислове значення має молібденіт. Біля 99% молібдену одержують із молібденітових та мідно-молібденових руд. Молібденіт часто містить ізоморфну домішку ренію в кількості від 0,0004 до 0,02%. У деяких рудах трапляються інші мінерали молібдену: повеліт (CaMoO_4), молібдіт ($x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) і вульфеніт (PbMoO_4). У більшості молібденових руд присутні вольфрам, олово, мідь, миш'як та вісмут. Пуста порода таких руд складається з кварциту, серициту та флюориту. В основному молібденові руди в природі залягають у вигляді скупчень та вкраплень у кварцитах. Ці руди зазвичай містять 0,1-0,2% молібдену, а мідно-молібденові – від 0,03 до 0,05% Мо і до 2% міді.

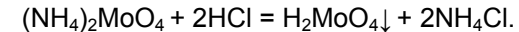
Молібденіт очищають від домішок флотацією. Він легко переходить у пульпу при використанні у якості вспінювача соснового масла. Звичайно у пульпу додають такі поверхнево активні речовини, як керосин або різні органічні масла. Після флотації одержують молібденові концентрати, що містять: (47-50)% Мо; (0,5-2,0)% Cu; (0,07-0,15)% P; 0,07% As; (5-7)% SiO_2 . Із молібденових руд одержують близько 90% Мо, а з мідно-молібденових – 50-70%.

13.2.3. Способи переробки молібденових концентратів

Процес виробництва молібдену з концентратів складається з двох основних стадій: одержання молібденового ангідриду (MoO_3) високої чистоти та відновлення MoO_3 воднем або вуглецем до металу. Одержаний при цьому порошок молібдену використовують для

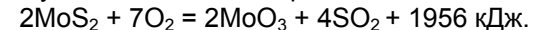
виготовлення сплавів. Із молібденового порошку одержують також ковкий метал за технологією, яка подібна процесу переробки вольфраму.

У даний час існують дві основні схеми виробництва молібденового ангідриду. Перша схема побудована на особливостях температури кипіння MoO_3 (висока летучість) з наступною відгонкою молібденового ангідриду з випаленого концентрату. Друга передбачає вилуговування MoO_3 аміачною водою з випаленого концентрату, у результаті якого одержують розчин молібдату амонію $[(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4]$. Цей розчин додатково очищують від домішок і виділяють із нього молібденову кислоту за допомогою соляної кислоти:



Із розчину $[(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4]$ можна одержувати кристали парамолібдату амонію $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$ за рахунок часткового випаровування аміаку. Молібденовий ангідрид одержують із молібденової кислоти та парамолібдату амонію шляхом прокалювання їх за температури 400-450°C у муфельних або інших печах. Обидва способи виробництва молібденового ангідриду, що наведені вище, дозволяють виділити з концентрату не більше 80% молібдену. Біля 20% молібдену залишається в концентраті, який направляють на додаткову переробку.

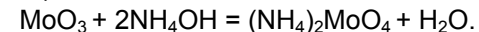
При випалюванні молібденових концентратів відбувається окислення молібденіту за такою хімічною реакцією:



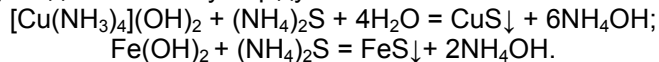
Сульфід молібдену випалюють за температури 650°C. Після випалювання в огарку залишається значна кількість сірки, яка знаходиться в сульфатах заліза, міді, цинку, свинцю та кальцію.

Оксид молібдену виявляє кислотні властивості. Тому в процесі випалювання взаємодіє з основними оксидами міді, заліза, свинцю та кальцію й утворює молібдати CuMoO_4 , FeMoO_4 , CaMoO_4 , PbMoO_4 та інші. Пряму відгонку (випаровування) молібденового ангідриду з випаленого концентрату проводять за температур 900-1100°C. Для прискорення процесу відгонки ангідриду концентрат продувають повітрям. Продукти, що утворюються при випаровуванні, збирають за допомогою пиловловлювачів. Вихід молібденового ангідриду з випалених концентратів, які містять домішки кальцію, заліза та міді складає ~ 80%. Часто в концентратах присутній молібдат свинцю, що має високу пружність парів, які суттєво забруднюють оксид молібдену.

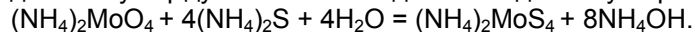
Виробництво молібдену аміачним способом полягає в наступному. На першому етапі проводять вилуговування оксиду молібдену аміачною водою за реакцією:



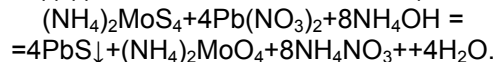
У процесі вилуговування оксиду MoO_3 в розчин переходять також різні домішки (водорозчинні комплексні амонійні солі міді, цинку тощо). При цьому утворюється твердий осад, що містить кремнезем та інші складові з породи. Вилуговування оксиду молибдену проводять у залізних герметичних горизонтальних апаратах барабанного типу або в чанах, які укомплектовані перемішувачами. Концентрат обробляють двічі свіжоприготованим 10%-м розчином аміаку. Іноді перед повторною обробкою аміачним розчином залишки від першого вилуговування відпалюють. Вміст оксиду молибдену в аміачних розчинах складає 140-190 г/л. Розчин аміаку після його використання рафінують від домішок Cu , Fe , $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Гідрооксид заліза частково розчиняється в аміачній воді й утворює колоїдний розчин. Домішки міді та заліза осаджують із розчину за допомогою сульфідів амонію:



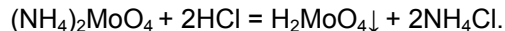
Надлишок сульфідів амонію взаємодіє з молибдатом і утворює тиосіль:



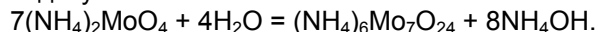
Для руйнування тіомолибдату амонію, що утворюється за цієї реакцією, у розчин додають азотнокислий свинець:



Під час проведення цього процесу необхідно контролювати вміст нітрату свинцю в розчині. Його кількість у розчині повинна бути мінімальною, тому що він частково взаємодіє з молибденовим ангідридом і утворює нерозчинний молибдат свинцю. Після висадження сульфідів осад фільтрують, а з очищеного розчину виділяють молибденову кислоту за реакцією:

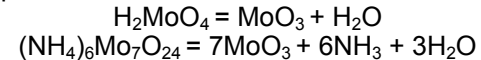


Молибденова кислота H_2MoO_4 випадає в осад при кислотності розчину $\text{pH}=3,5-4$. Таку кислотність у розчині молибдату забезпечують додаванням до нього соляної кислоти. У розчині утворюються кристали H_2MoO_4 , які потім відфільтровують. Для одержання молибденової кислоти більш високої чистоти, її осад знову розчиняють в аміаку і повторюють осадження. Молибден можна виділяти з аміачних розчинів у вигляді полімолибдату амонію. Ця сполука є продуктом неповного гідролізу молибдату амонію:



Шляхом розчинення полімолибдатів в аміачній воді одержують розчини, які мають густину 1410-1430 кг/м³. Ці розчини охолоджують у спеціальних кристалізаторах і виділяють із них кристали парамолібдату амонію.

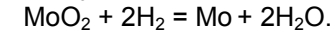
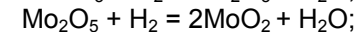
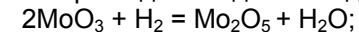
Для одержання молибденового ангідриду проводять прокалювання молибденової кислоти або парамолібдату амонію при температурі 400-450 °С у муфельних або інших печах:



У виробництві феросплавів можна використовувати молибденовий ангідрид або парамолібдат амонію. Однак найбільше вони застосовуються як основна сировина для одержання молибденового порошку та молибдену.

13.2.4. Процеси одержання молибденового порошку й молибдену

Процес відновлення молибденового ангідриду газоподібним воднем протікає в три стадії. Відповідно до термодинаміки, при такому відновленні утворюються три види оксидів молибдену за реакціями:



Перша реакція протікає при нижчій ~ 450°С температурі, а остання потребує більш високого нагріву ($\geq 1100^\circ\text{C}$) і меншого вмісту водяної пари в газовій фазі. У результаті хімічної взаємодії одержують молибденовий порошок, який пресують у штабки під тиском 3 т/см². Штабки потім спікають за температури біля 1200°С і зварюють при 2200-2400°С за схемою (рис. 13.2). Зварені штабки піддають куванню й волочінню за температури 1200-1300°С. Указані технологічні операції проводять у відновлювальній атмосфері водню або інертного газу.

Для одержання виливків молибден плавлять у вакуумних дугових електропечах. Для плавки молибдену використовують витратні електроди, що виготовлені зі спеченого молибденового порошку. Рідкий метал надходить у мідний кристалізатор, який охолоджується водою. В останні роки для плавки молибдену почали використовувати електронно-променеві установки. Ця технологія дозволяє перегрівати метал до заданої температури у вакуумі й ефективно рафінувати молибден від шкідливих домішок.

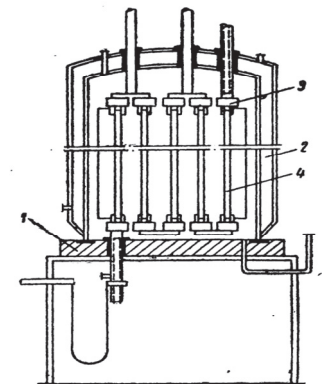


Рис. 13.2. Схема установки для зварювання штабків: 1 – сталева плита; 2 – корпус, що охолоджується водою; 3 – контакти, які охолоджуються водою; 4 – штабки, що з'єднані в послідовний ланцюг.

13.2.5. Сплави на основі молібдену

Для одержання сплавів на основі молібдену використовують Ti, Zr, Hf, Nb та V, які вводять в кількості 0,10-1,50%. Така концентрація елементів у сплавах забезпечує їх високу жароміцність і достатню пластичність. За температури 1200°C міцність сплавів із різними добавками складає: ВМоТ1Цр0,5Нб1 – 530 МПа, ВМоЦр5 – 500 МПа, ВМоЦр0,2Во0,002 – 350 МПа, ВМоТ0,4Цр0,1 – 340 МПа, ВМоТ0,2Цр0,1 – 220 МПа.

У молібденові сплави можна вводити до 50% ренію і вольфраму, які не впливають на деформаційні властивості металу. Для підвищення технологічних властивостей сплави легують малими кількостями ітрію, хрому, нікелю, танталу та рідкоземельних елементів. Леговані сплави зміцнюються шляхом закалювання в процесі їх деформації за температур нижчих, ніж температури рекристалізації (1300-1600°C). Основним видом термообробки молібденових сплавів із малою концентрацією легуючих елементів є відпал: а) відпал готових виробів для зняття напруг за температури 1000-1200°C; б) рекристалізаційний відпал протягом декількох годин за температури, яка перевищує температуру рекристалізації; в) гомогенізуючий відпал виливків за температури 1800-2000°C протягом кількох годин.

Молібденові сплави в основному застосовуються як жароміцні матеріали. Деталі з них працюють у вакуумі за температур до 1800°C, у середовищі продуктів згоряння палива (при температурах 2300-2500°C), а саме в реактивних турбінах. Із молібденових сплавів виготовляють також листи, дрiт, труби. Ці сплави використовують для виготовлення деталей літальних апаратів, радіоантен, обшивки атомних реакторів, катодів і анодів у термоемісійних перетворювачах та в інших галузях техніки.

РОЗДІЛ 14

СПОСОБИ СПЕЦІАЛЬНОЇ МЕТАЛУРГІЇ

Традиційний процес одержання якісних виливків умовно можна поділити на дві стадії. На першій стадії виплавляють метал необхідного хімічного складу. На другій здійснюють кристалізацію металу в умовах, які забезпечують формування вилівка із заданими структурою та властивостями й високою якістю його поверхні.

Метою процесів спеціальної електromеталургії є рафінувальний переплав металу поступовим його наплавленням у кристалізатор. У результаті цього забезпечують спрямовану кристалізацію металевого зливка підвищеної якості, у якому відсутні газоусадкові та ліквацийні дефекти. До спеціальних способів електromеталургії відносять електрошлаковий, електродуговий та плазмовий переплави, а також електронно-променеву плавку.

14.1. Електрошлаковий переплав

Першу у світі електрошлакову піч для переплаву металу було введено в експлуатацію у 1958 році на заводі “Дніпроспецсталь”. Процес електрошлакового переплаву (ЕШП) застосовують для очищення сплавів від газів та шкідливих домішок й одержання однорідної структури в литому металі. Для переплаву сплавів цим способом (рис. 14.1) витратний електрод підключають до джерела електричного струму. Потім торець електроду, що плавиться, занурюють у рідкий рафінувальний шлак, який має визначений електричний опір. Перед плавкою у водоохолоджуваному металевому кристалізаторі наводять шлак шляхом розплавлення спеціальної суміші (флюсу). Рафінувальний шлак можна виплавляти в окремій печі та заливати його в рідкому стані в кристалізатор.

Ефективність електрошлакового процесу визначається властивостями розплавленого шлаку (електричним опором, акумулюванням теплоти, рафінувальними можливостями та іншими). У процесі електрошлакового переплаву метал проходить через три рафінувальні зони. Перша розташована на нижньому торці електроду, що плавиться. При плавленні електроду на його торці утворюються плівки розплаву з домішками, які містить метал, що переплавляють. Ці плівки в першій зоні взаємодіють зі шлаком на великій поверхні контакту. У результаті цього

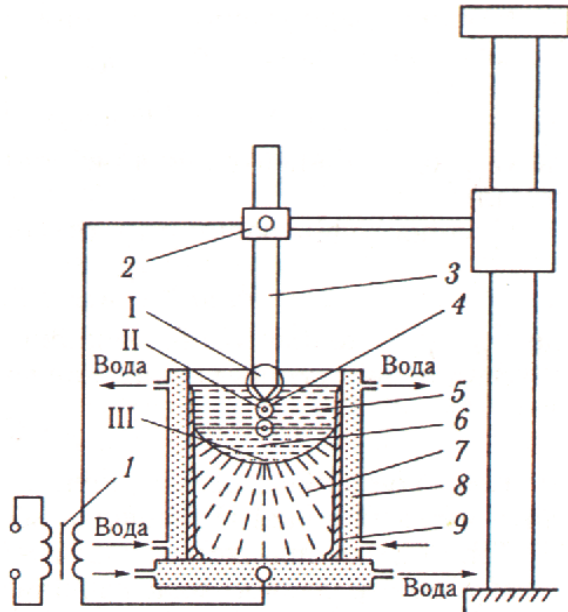


Рис. 14.1. Схема процесу ЕШП:

1 – III зони рафінування; 1 – трансформатор;
2 – електродотримач; 3 – електрод; 4 – краплі
електродного металу; 5 – шлакова ванна;
6 – рідкий метал; 7 – зливоч; 8 – водоохолоджувач
кристалізатор; 9 – шар твердого шлаку.

Однією з переваг електрошлакового переплаву є спрямована кристалізація зливка знизу вгору за рахунок малих швидкостей відведення теплоти в радіальному напрямі. Інтенсивність тепловідводу зменшує шлаковий гарнісаж, який утворюється між виливком і стінкою кристалізатора. Цей гарнісаж забезпечує також якісну поверхню зливків.

Електрошлаковим способом можна одержувати круглі, квадратні та прямокутні зливки та заготовки різної маси для прокату. Значний обсяг у виробництві такої металопродукції займають ковальські зливки масою від 10 до 400 т. Із використанням процесу електрошлакового переплаву одержують зливки визначених розмірів у нерухомому кристалізаторі з дном. Напівбезперервні заготовки одержують у наскрізних кристалізаторах, через які переміщується зливоч.

До оснащення печей електрошлакового переплаву входять джерело живлення, трансформатор, система струмопідведення, витратний

відбувається часткове очищення металу від домішок. По мірі плавлення електроду рідкий метал плівок накопичується на його торці й утворює краплі.

У другій зоні відбувається рафінування крапель металу під час їхнього утворення, а також при їх переміщенні через шлак до рідкометалевої ванни. Особливістю процесу рафінування металевих крапель є короткочасність їх контактування зі шлаком на розвиненій поверхні розподілу фаз.

Третя рафінувальна зона розташована на поверхні розподілу шлаку з металом. У цій зоні розплав нагрівається до більш високих температур і перемішується.

електрод та кристалізатор. Для проведення плавоч на установки ЕШП подають напругу 30-100 В і струм 2,5-50 кА. Величина потужності, при якій плавлять метал, залежить від габаритів зливка, що виготовляється, та типу агрегату.

До основних матеріалів, які застосовують у процесі електрошлакового переплаву, належать витратні електроди, флюси, модифікатори, розкислювачі й лігатури. Допоміжними матеріалами є вода, стиснуте повітря, інертний газ та інші. Витратні електроди для ЕШП виготовляють із прокату або їх відливають. Для витратних електродів використовують також металовідходи, відпрацьовані деталі та вироби, які з'єднують зварюванням.

На якість металопродукції, що одержують в ЕШП-установках, значно впливає хімічний склад флюсів, із яких наводять шлак. Для шлакових ванн здебільшого застосовують фтористо-оксидні флюси, що мають підвищену десульфурувальну здатність (табл. 14.1).

Застосування шлаків при електродуговому переплаві металів дозволяє істотно зменшити вміст сірки, газів та неметалевих включень у виливках. Електрошлаковий нагрів металу застосовують для: захисту металу від окислення та газонасичення; обігріву головної частини зливків та виливків; перегріву й рафінування чавуну.

Таблиця 14.1.

Хімічний склад флюсів для електрошлакового переплаву

Марка флюсу	Склад флюсу, % по масі					Температура плавлення, °С
	CaF ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	
АНФ – 1	100	-	-	-	-	1380-1410
АНФ – 6	70	30	-	-	-	1250-1280
АНФ – 7	80	-	20	-	-	1350-1360
АНФ – 8	80	20	20	-	-	1240-1260
АНФ – 9	80	-	-	20	-	1370-1380
АНФ – 25	55	16	12	12	5	1240-1300
АН – 291	18	40	25	17	-	1380-1450
АН – 292	-	60	35	5	-	1500
АН – 295	14	53	28	5	-	1300-1380

При порційному електрошлаковому одержанні виливків для нагріву металу використовують невитратні електроди. Для виготовлення виливків у водоохолоджувану виливницю спочатку заливають розплавлений флюс. Потім через цей флюс у виливницю заливають першу порцію рідкого металу, що виплавлений в окремій печі. Під

* АН – Академія наук; Ф – флюс.

час заливання розплаву у виливницю шлак спливає на поверхню розплаву. Тому електроди, що занурені в шлак, піднімають, щоб не було контакту їх із металом. За такою технологією метал у виливниці спрямовано твердне знизу догори.

Особливістю електрошлакового литва є одночасні приготування та заливання металу в ливарну форму, яка встановлена в плавильному агрегаті. Рідкий метал, що утворюється при плавленні витратного електроду, проходить через рафінувальний шлак і надходить у ливарну форму. При цьому рідкий метал у процесі заливання у форму не контактує з повітрям, тому не окислюється.

Процес шлакодугового переплаву розроблено на початку 70-х років ХХ-го сторіччя в Інституті електрозварювання ім. Е.О.Патона НАН України. За цією технологією метал плавлять електричною дугою, яка горить між торцем витратного електрода й поверхнею шлакової ванни в мідному кристалізаторі, що охолоджується водою. Для шлакодугового переплаву використовують суцільні та порожнисті електроди. Наявність порожнини дозволяє подавати через електрод інертний газ у зону горіння дуги. У результаті цього із зони плавлення металу видаляються гази та шкідливі домішки. Найбільша ефективність такого технічного рішення досягається при виробництві великотоннажних зливків із титану та сплавів на його основі.

Електрошлакова тигельна плавка відрізняється від звичайного переплаву тим, що рідкий метал після проходження крізь рафінувальний шлак надходить у футерований плавильний тигель. Для такої плавки використовують різну шихту (обріз прокату, зношені деталі та інструмент, кускові заготовки тощо). Шихтові матеріали сталого хімічного складу зварюють у витратні електроди, які переплавляють. Після розплавлення електроду та перегріву до визначеної температури рідкий метал із тигля печі розливають у ливарні форми.

Електрошлакове обігрівання головної частини у зливках здійснюють за допомогою футерованої надставки, яку встановлюють на виливницю. Потім на поверхню рідкого металу засипають шлакоутворювальну суміш (флюс), у яку занурюють невитратний графітовий електрод. Під дією електроенергії й теплоти від металу, що у надставці, флюс розплавляється. Для прискорення розплавлення флюсу до його складу додають екзотермічні добавки. Завдяки постійному нагріву металу електричною дугою головна частина зливка у футерованій надставці твердне в останню чергу. Тому в середину зливка, що кристалізується, постійно надходить рідкий метал і компенсує усадку металу. У результаті цього в надливну частину, що розташована в надставці, виводяться зі зливка газоусадкові дефекти.

Електрошлаковий нагрів використовують для підвищення температури та рафінування чавуну. За цим способом чавун із вагранки постійно надходить в електрошлаковий накопичувач поворотного типу. У накопичувачі розташована ванна з рафінувальним шлаком, який нагрівають електричною дугою до температури 1700-1750°C. При проходженні крізь цей шлак температура чавуну підвищується $\geq 1480^\circ\text{C}$, а вміст сірки в металі зменшується до 0,01-0,02%. Після рафінування чавун із накопичувача порціями за допомогою сифона подають у розливний ківш.

14.2. Вакуумно-дуговий і вакуумно-індукційний переплави сплавів

Вакуумно-дугові плавильні агрегати (рис. 14.2, 14.3) дозволяють виготовляти виливки з високореакційних і тугоплавких металів (Ti, Zr, Nb, Mo, Ta, W) та сплавів спеціального призначення (жароміцні, нержавіючі, підшипникові, корозійностійкі), які використовують у багатьох галузях промисловості.

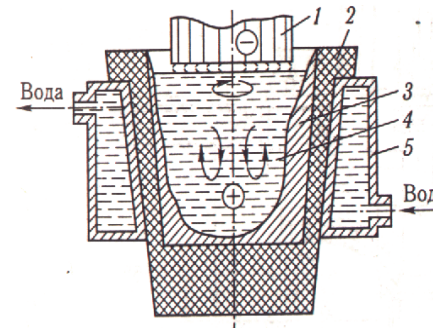


Рис. 14.2. Схема вакуумної дугової гарнісажної плавки:
1 – електрод; 2 – тигель;
3 – гарнісаж; 4 – рідкий метал;
5 – кристалізатор.

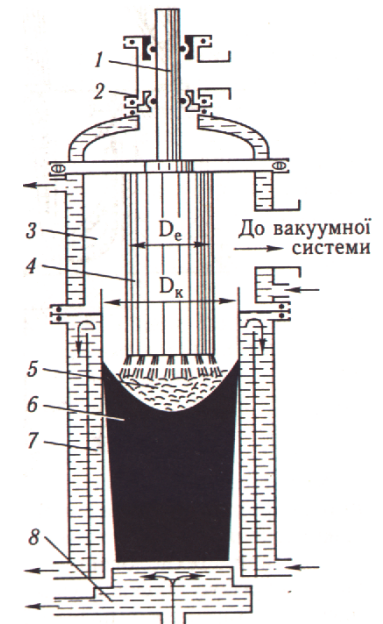


Рис. 14.3. Схема вакуумної дугової печі з витратним електродом:
1 – шток-електродотримач;
2 – вакуумне ущільнення; 3 – робоча камера; 4 – електрод; 5 – рідкий метал; 6 – виливок; 7, 8 – водохолоджуваний кристалізатор та піддон.

У вакуумно-дугових печах електрична дуга горить в умовах зниженого тиску. Температура в розрядному проміжку між електродами і ванною рідкого металу досягає 3700°C . У процесі плавлення металу напруга дуги не перевищує 30 В, а сила струму змінюється в широких межах від 300 А до 1000 А (залежить від потужності джерела живлення). Плавлення металу в таких печах проводять із використанням постійного струму на “прямій полярності”, що забезпечує стабільне горіння електродуги. При цьому катодом є електрод, анодом – рідкий метал.

Вакуумно-дугові печі поділяють на два типи: агрегати для одержання напівбезперервних заготовок та для плавлення металу в гарнісажному тиглі. Печі з гарнісажним тиглем дозволяють виплавляти достатньо великі об'єми рідкого металу. Гарнісаж – це шар металу, що затвердів на внутрішніх стінках тигля або кристалізатора. Наявність гарнісажу запобігає взаємодії розплаву з матеріалом тигля в процесі плавки.

Печі бувають різних дій: періодичної, коли весь виплавлений метал зливають в одну форму; напівбезперервної, для одержання заготовки або заливання металом декількох форм, а також безперервної дії, що оснащені шлюзовою камерою, яка дозволяє заливати у форми метал і кристалізувати його без знімання вакууму в плавильному агрегаті. При підготовці вакуумно-дугових агрегатів до плавки проводять допоміжні операції: очищення внутрішніх стінок у тиглі, кристалізаторі та піддоні; розміщення на дні тигля або на піддоні темплету (“запалу”) завтовшки 30-100 мм із металу попередньої плавки; монтаж електрода та кристалізатора; перевірка систем вакуумування; енергопостачання та інші.

У печі перед плавкою створюють розрідження вакуумним насосом до $\approx 1,33$ Па. Потім електрод переміщують униз до виникнення електричної дуги між ним та запалом. Після цього електрод підіймають і встановлюють необхідну довжину дуги, яка відповідає електричній потужності джерела живлення. Період плавки, у свою чергу, поділяють на три етапи: прогрівання електрода, переплавлення його та перегрів рідкого металу і виведення усадкової раковини у верхню частину зливка.

Перевагами вакуумно-дугових процесів є обмежений контакт металу з повітрям, ефективне рафінування сплавів від газів та неметалевих включень, дисперсність структури у виливках завдяки послідовній їх кристалізації. До недоліків вакуумнодугової плавки належать неможливість рафінування металу від сірки (відсутність шлаку), складність і висока вартість устаткування, підвищений угар легуючих елементів тощо.

Для виробництва різного типу виливків зі сплавів, що інтенсивно окислюються при готуванні їх у звичайних умовах, використовують вакуумні індукційні печі. Такий процес плавки є універсальним способом одержання високоякісного литого металу. Принцип нагрівання сплавів у цих агрегатах ґрунтується на явищі електромагнітної індукції. Змінний магнітний потік, що створюється індуктором, наводить у металі вихрові струми. Ці струми забезпечують високі швидкості нагрівання та плавлення металу в ущільненому тиглі, що розташований в середині індуктора. Для плавлення сплавів використовують також печі, у яких індуктор і тигель із металом розташовані у вакуумній камері.

Процес вакуумно-індукційної плавки дозволяє: використовувати різні шихтові матеріали (кускові, пустотілі, брикети тощо); одержувати сталі та сплави з регламентованим хімічним складом; рафінувати розплави від газів, неметалевих включень та шкідливих домішок; здійснювати надійний контроль і регулювання температури й складу металу в процесі плавки. До недоліків такої технології належать відносно велика вартість обладнання та забруднення металу включеннями футерівки, із якої виготовляють плавильний тигель.

14.3. Процеси плазово-дугової і плазово-індукційної плавки металів

Плазма (четвертий стан речовини) – це частково або цілком іонізований газ температурою 10^3 - 10^8°C , у якому кількість позитивних та негативних зарядів однакова. Розрізняють гарячу (високотемпературну – 10^6 - 10^8°C) і холодну (низькотемпературну – 10^3 - 10^5°C) плазму. У металургійних процесах використовують низькотемпературну плазму, яку одержують термічним нагріванням газу або іонізацією його електричним розрядом. Плазму краще створювати за допомогою електричного дугового розряду, який проходить у газовому середовищі між двома електродами. При електричному розряді іонізація газу відбувається шляхом зіткнення високотемпературних нейтральних частинок із зарядженими, що прискорені електричним полем.

Процес формування плазми ендотермічний. У багатоатомних газах перед процесом іонізації атомів відбувається дисоціація молекул. Для плавильних агрегатів із плазовим нагрівом вибір робочого газу необхідно проводити з урахуванням його характеристик: термодинамічних (теплоємності, ентальпії, ентропії) та фізичних (енергії іонізації, електро- та теплопровідності, ступеню іонізації та інших). При цьому

треба враховувати фізико-хімічні властивості газу, що визначають характер взаємодії плазми з рідким металом, а також вартість і дефіцитність газів.

У плазмових технологіях найбільше застосування одержав хімічно чистий аргон, потенціал іонізації якого складає 15,7 В. Аргон забезпечує достатньо високу температуру плазмового струменя при невеликих напрузі дуги й потужності, що підводиться до плазмотрону. Додавання до аргону інших газів, наприклад азоту, дозволяє підвищити ентальпію плазми та ефективність нагріву металу. При використанні азоту в робочому газі в плазмових агрегатах можна азотувати сплави в процесі їхнього плавлення.

У деяких випадках у плазмово-дугових процесах застосовують гелій, який має потенціал іонізації (24,5 В) більший, ніж в аргону. Використання гелію дозволяє підвищити ентальпію плазми, швидкість плавлення металу та коефіцієнт корисної дії технологічного процесу.

Високоентальпійним плазмоутворюючим газом є також водень. Ентальпія водневої плазми складає $320 \cdot 10^3$ кДж·кг⁻¹, що в 20 разів більше аргонної. Однак у чистому стані водень у плазмових технологіях застосовують обмежено. Це зумовлено тим, що для його іонізації до електричної дуги необхідно підводити енергію, яка за величиною у 2-3 рази вища, ніж при використанні аргону в плазмотронах. Тому водень додають у невеликій кількості ($\leq 10\%$) до інших плазмоутворюючих газів і використовують у відновлювальних процесах.

За температур близько 4700°С іони, електрони та нейтральні частинки в газах набувають високої кінетичної та внутрішньої енергії. У результаті цього інтенсифікуються процеси дисоціації газів, що пов'язано зі зростанням ролі ентропійного фактора, підвищуються швидкості хімічних реакцій та взаємодія компонентів у шлакометалевих системах. Тому використання низькотемпературної плазми в металургії дає змогу інтенсифікувати відомі та створювати принципово нові технологічні процеси для одержання якісної металопродукції.

Плазмово-дугові печі бувають двох типів: із вогнетривкою футерівкою (рис. 14.4) та з водоохолоджуваним мідним тиглем (рис. 14.5) або кристалізаторами для одержання зливків і напівбезперервних заготовок. У печах із вогнетривкою футерівкою водоохолоджуваний анод (подовий електрод), що встановлений врівень з подом, контактує з металом. Плавильну камеру печі заповнюють газом, який звичайно використовують у плазмотроні. Потім подають від джерела живлення напругу на плазмотрон (електрод) і збуджують електричну дугу. На початку процесу плазмова дуга проплавляє в шихті вузький отвір (колядз), і рідкий метал, який стікає вниз, накопичується на поду печі,

а після цього розплавляється вся шихта. До переваг агрегатів із футерованим тиглем належить можливість приготування в них спеціальних сталей та сплавів. Завдяки нейтральній атмосфері в плавильному просторі забезпечується практично повне засвоєння легувальних елементів.

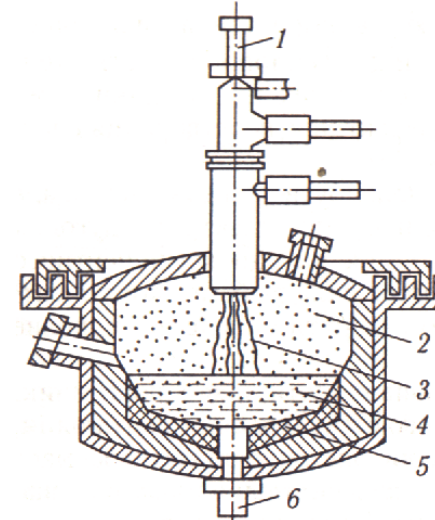


Рис. 14.4. Схема плазмово-дугової печі з вогнетривкою футерівкою:
1 – плазмотрон; 2 – камера печі;
3 – плазмова дуга; 4 – метал;
5 – днище; 6 – подовий електрод (водоохолоджуваний анод).

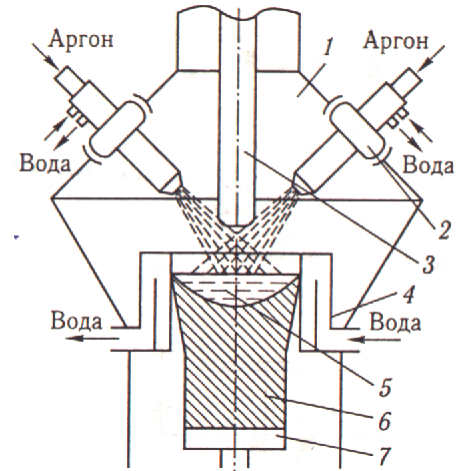


Рис. 14.5. Схема плазмово-дугової печі з вертикальною подачею заготовки:
1 – герметизована камера;
2 – плазмотрон; 3 – заготовка;
4 – кристалізатор; 5 – ванна металу;
6 – вилков; 7 – піддон.

При плазмово-дуговій гарнісажній плавці плазмотронами постійного або змінного струму розплавляють метал у водоохолоджуваному тиглі, який виготовлено з міді. На міжфазній межі метал-тигель утворюється шар закриталізованого сплаву – гарнісаж. Наявність такого гарнісажу унеможливує контакт рідкого металу з матеріалом тигля в процесі плавлення сплавів.

У плазмових печах із водоохолоджуванним кристалізатором заготовку, яку переміщують зі сталою швидкістю, плавлять одним або кількома плазмотронами. Анодом для цих плазмотронів служить поверхня рідкої ванни, яка формується у верхній частині зливка. У зону плавлення заготовку подають із одночасним обертанням її навколо власної осі. За рахунок цього торець заготовки, яку плавлять, має вигляд конусу.

Таким способом переплавляють заготовки, площа перерізу яких не перевищує 0,7-0,8 поперечного перерізу зливка.

Конвективна та радіаційна теплопередача до витратної заготовки здійснюється від плазмотронів безпосередньо, а також випромінюванням від рідкометалевої ванни та плазових струменів. При постійному переміщенні заготовки її торець плавиться в стаціонарному режимі. Рідкий метал у зоні плавлення торця заготовки рафінується від газів, неметалевих включень та шкідливих домішок.

Фізико-хімічні процеси взаємодії металу з газом при плазоводуговому переплаві відбуваються на міжфазній поверхні, якій передається значна кількість енергії від електричної дуги. Через цю міжфазну межу здійснюється масообмін між рідким металом та атмосферою в печі. У плазоводугових агрегатах плавильний простір звичайно заповнений інертним (плазовоутворюючим) газом. Тому в процесі плавлення заготовки шкідливі гази та домішки з рідких сплавів переходять в інертне середовище.

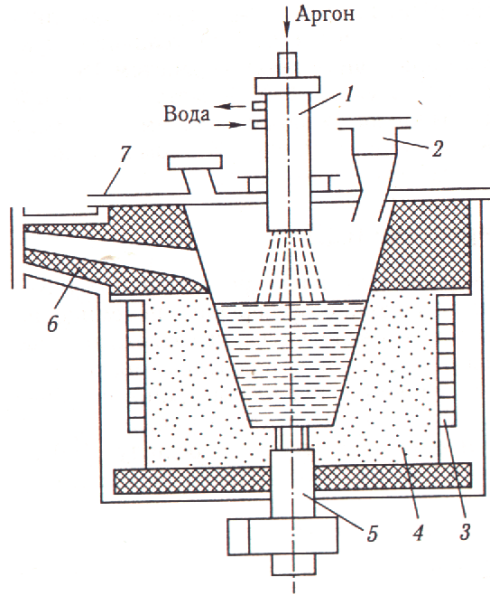


Рис. 14.6. Схема плазово-індукційної печі:
1 – плазмотрон;
2 – люк для завантаження шихти в тигель під час плавки; 3 – індуктор;
4 – футерівка з вогнетривких матеріалів;
5 – подовий електрод;
6 – зливний носок; 7 – кришка.

Плавка сплавів у плазово-індукційних тигельних печах (рис. 14.6) проводиться за рахунок використання плазово-дугового та індукційного нагрівів. Плазово-дугове нагрівання шихти дозволяє інтенсифікувати утворення металевої ванни в печі.

Комбінований плазово-індукційний нагрів дозволяє підвищити у 1,5-2 рази продуктивність печей та зменшити на (25-30)% витрату електроенергії на приготування сплавів. Основною перевагою таких плавильних агрегатів є можливість наведення на поверхню металу рідких шлаків, які індуктором не нагріваються. Розплавлення й нагрівання шлаків плазовим струменем дозволяє значно підвищити їх активність. Індукційне перемішування металу під шаром активного шлаку сприяє одержанню високоякісної металопродукції.

14.4. Електронно-променева плавка металів та сплавів

Електронно-променева плавка застосовується для одержання високоякісних сплавів та виробів із унікальними експлуатаційними характеристиками. Особливістю електронно-променевих технологій, порівняно з іншими способами спеціальної металургії, є найвища ефективність рафінування металів від газів, неметалевих включень та шкідливих домішок. Високий ступінь рафінування сплавів досягається шляхом плавлення їх висококонцентрованим джерелом нагріву (електронним променем) у глибокому вакуумі. У таких агрегатах сплави плавляться за рахунок енергії, що утворюється в результаті прискорення електронів до великих (60–100000 м/с) швидкостей та їх гальмування при зіткненні з поверхнею металу.

В електронних гарматах відбувається утворення електронів та їх фокусування в щільний пучок, який називають електронним променем. Зміною потужності променя регулюють тепловий режим плавлення металів та сплавів. Для генерації електронних пучків використовують аксіальні гармати з термокатодом або холодним катодом, а також гармати, які формують плоскосиметричні промені (рис. 14.7).

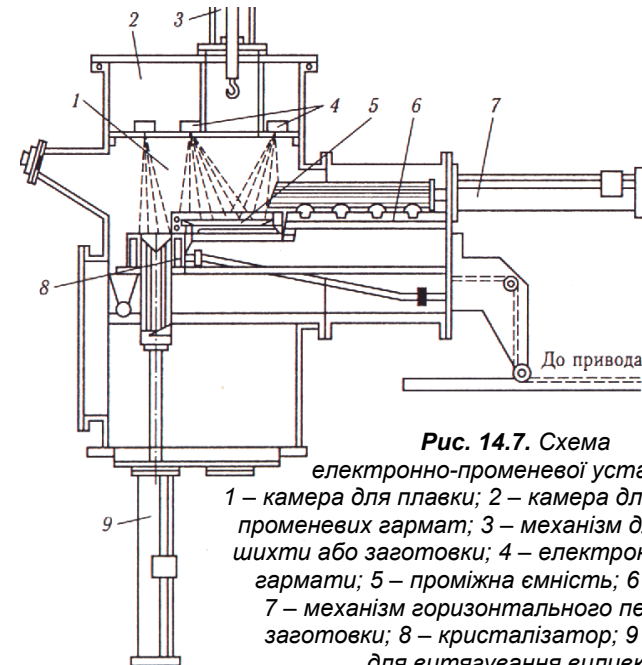


Рис. 14.7. Схема електронно-променевої установки:
1 – камера для плавки; 2 – камера для електронно-променевих гармат; 3 – механізм для подавання шихти або заготовки; 4 – електронно-променеві гармати; 5 – проміжна ємність; 6 – рольганг;
7 – механізм горизонтального переміщення заготовки; 8 – кристалізатор; 9 – механізм для витягування виливка.

У виробництві для плавки металів найчастіше використовують гармати аксіального типу. Одним із різновидів цього способу є нагрівання та плавлення шихти біля рідкометалевої ванни у зливку додатковою електронною гарматою. Така технологія не завжди забезпечує високі ступінь рафінування сплавів та продуктивність плавки. Тому цей процес застосовують для одержання заготовок із дрібної шихти (гранули, порошок, губка й скрап), які потім направляють на повторний рафінувальний переплав.

Рідкий метал, що утворюється під час розплавлення заготовки електронним променем, стікає в проміжну ємність і рафінується в ній. Після цього розплав із проміжної ємності надходить у кристалізатор. Поверхні рідкого металу в проміжній ємності та в кристалізаторі нагрівають різними гарматами, що розширює можливості керування температурними режимами плавлення сплавів на різних стадіях їхнього приготування.

Електронно-променева технологія дозволяє одержувати виливки з тугоплавких і високореакційних сплавів на основі титану, цирконію, нікелю, кобальту, заліза, а також із складнолегованих сталей з низьким ($\leq 0,01\%$) вмістом газів та домішок. При глибокому вакуумі в установці під високотемпературною дією електронного променя ("тепловий удар") руйнуються нітриди у сплавах. У результаті цього зменшується вміст азоту й неметалевих включень у литих виробах. Під дією променя відбувається також термічне розкладання оксидів тугоплавких металів, що дає змогу значно зменшити концентрацію кисню у сплавах.

14.5. Електромагнітна обробка металів

У сучасних технологіях виробництва литого металу широко застосовуються досягнення магнітної гідродинаміки (МГД), яка поєднує основні положення електродинаміки, гідродинаміки, фізичної хімії, теплофізики, матеріалознавства з урахуванням теорії та практики металургійного та ливарного виробництв. Використання МГД-техніки у виробництві металопродукції з різних сплавів дозволяє:

- здійснювати безконтактну малоінерційну передачу енергії в метал за допомогою змінних електромагнітних полів;
- проводити комплексну магнітно- та гідродинамічну обробку металевих розплавів із одночасною термосиловою дією на них, що дає змогу руйнувати інтерметаліди та мікроугруповання в сплавах й одержувати дисперсну структуру в литих виробах;

- керувати тепло- і масопереносом у рідкометалевих системах шляхом регулювання індукційного нагріву та електромагнітного перемішування металу, що дає можливість прискорити в 1,5-3 рази процеси нагрівання та плавлення сплавів, розчинення легуючих добавок, гомогенізації температури та хімічного складу сплавів й інтенсифікувати міжфазну взаємодію реагентів із розплавом;
- створювати електродинамічні коливання у сплавах і додатково інтенсифікувати міжфазну взаємодію в рідкому та тверднучому металі.

У теперішній час виявлено багато фізичних ефектів і явищ, що виникають у металі при дії на нього електромагнітними полями:

- глибина проникнення електромагнітних хвиль у метал залежить від частоти поля ("скін-ефект");
- стиснення металевого потоку магнітним полем власного струму ("пінч-ефект");
- зміна ("зменшення" або "збільшення") питомої маси металу при орієнтованій дії на розплав електромагнітними силами;
- левітація (урівноважування маси металу електромагнітними полями);
- електровихрові течії, що утворюються при зміні напрямків проходження струму в розплавленому металі;
- гальмування турбулентних пульсацій у рідкому металі при накладанні поперечного магнітного поля на його потік;
- порушення суцільності рідкого металу (розшарування) в зоні дії електромагнітних сил;
- ефект "динамо", який виникає при накладанні власного та зовнішнього магнітних полів в електропровідному рідкому металі, що рухається.

Указані ефекти та зміни, що відбуваються в металі під дією електромагнітних сил, можна використовувати на всіх етапах виготовлення литих виробів від плавлення сплавів до тверднення їх у ливарній формі або кристалізаторі. Так, оснащення дугових плавильних печей системами електромагнітного перемішування розплаву із застосуванням низькочастотних ($< 50\text{Гц}$) дугових статорів дозволяє вирівнювати температуру та хімічний склад сплавів, прискорити теплообмінні процеси і міжфазну взаємодію реагентів із ними.

Застосування в індукційних тигельних печах електромагнітних систем дає змогу інтенсифікувати циркуляцію металу в об'ємі ванни, а також тепло- та масообмінні процеси в розплаві. Для цього

використовують пристрої, які створюють біжуче магнітне поле (секційні багатофазні обмотки та системи частотної модуляції). Використання електромагнітного перемішування при плавлі сплавів дозволяє в 2-3 рази прискорити розчинення легуючих добавок в розплаві, у 5-7 разів зменшити час на гомогенізацію сплавів та на 15-17% підвищити продуктивність плавильних агрегатів. В індукційних каналних печах за допомогою електромагнітних систем можна збільшити швидкості течії розплаву, що значно прискорює теплообмін у системі “канал – тигель” і процес плавлення сплавів.

У сучасному металургійному виробництві операції легування та рафінування сталі здійснюють в агрегатах “піч – ківш”. При проведенні цих операцій рідкий метал нагрівають електричною дугою, що забезпечує необхідну температуру сталі й не обмежує час її обробки. Оснащення таких агрегатів системами електромагнітного перемішування дозволяє значно підвищити якість металопродукції зі сталі. Це досягається за рахунок більш інтенсивних тепло- та масообміну, при яких усереднюються температура та хімічний склад сталі. Крім цього, при електромагнітному перемішуванні зростає інтенсивність взаємодії металу зі шлаком, який нагрівають електричною дугою, що сприяє ефективному очищенню сталі від шкідливих домішок.

Використання електромагнітного перемішування металу в кристалізаторі машин безперервного лиття заготовок (МБЛЗ) дає змогу зменшити фізичну та хімічну неоднорідність зливків, подрібнити структуру в них, істотно прискорити процес розливання сталі. У даних електромагнітних системах застосовують біжуче або обертове магнітне поле та струми низьких частот – до 15 Гц. Такі системи розміщують в різних ділянках формування безперервно литих заготовок, але переважно в кристалізаторі.

Сучасні дослідження спрямовані на створення ефективних систем електромагнітного гальмування струменів сталі, що витікають із проміжних ковшів у кристалізатори. Це викликано тим, що за рахунок високої кінетичної енергії металевго струменя, який надходить із проміжного ковша, відбувається розмивання сформованого в кристалізаторі твердого шару сталі. При цьому збільшується глибина рідкометалевої лунки в кристалізаторі, підвищуються хімічна та структурна неоднорідності в заготовці. При підвищених швидкостях струменя сталі, що надходить у кристалізатор, виникають хвилі та турбулізація розплаву. У результаті цього відбувається захоплення металом газів та шлаку з поверхні ванни, що призводить до утворення дефектів у заготовках.

Відомо багато технологій, у яких електромагнітні сили застосовують для транспортування рідкого металу. Пристрої, які використовують для цього, називають електромагнітними помпами або насосами, якими здійснюють безконтактне, малоінерційне переміщення розплаву по закритим металопроводам. Для транспортування рідкого металу найбільше застосування знайшли магнітодинамічні насоси (МДН) з широкими функціональними та технологічними можливостями. До конструкції таких насосів входять індуктор та електромагніт. Індуктором нагрівають сплав і створюють електричний струм у металі та нагрівають його у спеціальному каналі. Електромагніт призначений для генерування зовнішнього магнітного поля в локальній (активній) зоні каналу. Таке технічне рішення дозволяє оперативно керувати температурою нагрівання сплавів та напрямком його руху в рідкометалевій ванні. Крім цього, магнітодинамічним насосом можна створювати надлишковий тиск і піднімати розплав на певну висоту або гальмувати його потік під час розливання рідкого металу у форми та кристалізатори. Тому такі електродинамічні установки успішно застосовуються в процесах рафінування та легування сплавів, транспортування й дозування рідкого металу, а також при одержанні литих виробів під регульованим електромагнітним тиском.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ванюков А.В., Быстров В.П., Васкевич А.Д. и др. Плавка в жидкой ванне / Под ред. А.В. Ванюкова. – М.: Металлургия, 1988. – 207 с.
2. Ванюков А.В. Теория пирометаллургических процессов / А.В. Ванюков, В.Я. Зайцев. – М.: Металлургия, 1993. – 384 с.
3. Ванюков А.В., Уткин Н.И. Комплексная переработка медного и никелевого концентрата: Учеб. для вузов. – Челябинск: Металлургия, 1988. – 432 с.
4. Ващенко К.И., Софрони Л. Магнийевый чугун. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Южное отделение Машгиза, Киев, 1960. – 487 с.
5. Вегман Е.Ф., Жеребин Б.Н., Похвиснев А.Н. и др. Металлургия чугуна / Под ред. Ю. С. Юсфина. – М.: Академкнига, 2004. – 774 с.
6. Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов: Учеб. пособие для вузов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Интернет Инжиниринг, 2003. – 464 с.
7. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. – М.: Металлургия, 1987. – 270с.
8. Доменное производство: Справочник. – Т. 1. / Под ред. Е.Ф. Вегмана. – М.: Металлургия, 1989. – 496 с.
9. Зайцев В.Я. Металлургия свинца и цинка / В.Я.Зайцев, Е.В.Мергулис. – М.: Металлургия, 1985.– 263 с.
- 10.Карабасов Ю.С., Чижикова В.М. Физико-химия восстановления железа из оксидов : Научное издание. – М.: Металлургия, 1986. – 200 с.
- 11.Китаев Б.И., Ярошенко Ю.Г., Суханов Е.Л. Теплофизика доменного производства. – М.: Металлургия, 1978. – 396 с.
- 12.Кнюппель Г. Раскисление и вакуумная обработка стали. Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1984. – 414 с.
- 13.Кривдин В.А., Арутюнов В.А., Белоусов В.В. и др. Теплотехника металлургического производства: Учеб. пособие. – Т. 1. Теоретические основы / Ред. В.А.Кривдин. – М.: МИСИС, 2002. – 607 с.
- 14.Левин А.И. Электрохимия цветных металлов. – М.: Металлургия, 1982. – 255 с.
- 15.Леонтьев Л.И. Пирометаллургическая переработка комплексных руд / Л.И. Леонтьев, Н.А.Ватолин, С.В. Шаврин, Н.С. Шумаков. – М.: Металлургия, 1997. – 432 с.
- 16.Марченко Н.В. Металлургия тяжелых цветных металлов [Электронный ресурс]: электрон. учеб. Пособие / Марченко Н.В., Вершинина Е.П., Гильдебрандт Э.М. – Электрон. дан. (6 Мб). – Красноярск: ИПК СФУ, 2009.

- 17.Металлургия стали / Под ред. В.И. Явойского, Г.Н. Ойкса. – М.: Металлургия, 1973. – 816 с.
- 18.Набойченко С.С., Агеев Н.Г., Дорошкевич А.П., Жуков В.П. Процессы и аппараты цветной металлургии: Учеб. для вузов / Под ред. С.С. Набойченко. – Урал. гос. техн. ун-т. – Екатеринбург, 1997. – 655 с.
- 19.Набойченко С.С., Смирнов В.И. Гидрометаллургия меди. – М.: Металлургия, 1974. – 272 с.
- 20.Рамм А.Н. Современный доменный процесс. – М.: Металлургия, 1980. – 304 с.
- 21.Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия (химия металлов). – М.: Мир, 1971. – Т. 1. – 561 с.
- 22.Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия (химия металлов). – М.: Мир, 1972. – Т. 2. – 871 с.
- 23.Рысс М.А. Производство ферросплавов. – М.: Металлургия, 1985. – 344 с.
- 24.Рябчиков И.В., Мизин В.Г., Лякишев Н.П., Дубровин А.С. Ферросплавы с редко- и щелочноземельными металлами. – М., Металлургия, 1983. – 272 с.
- 25.Севрюков Н.Н. Металлургия цветных металлов. – М.: Металлургия, 1969. – 408 с.
- 26.Сергеев В.В. Металлургия титана / В.В. Сергеев, А.Б. Безукладников, В.М. Мальшин. – М.: Металлургия, 1979. – 264 с.
- 27.Справочник по чугунному литью / Под ред. д-ра техн. наук Н.Г. Гиршовича. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Машиностроение. Ленингр. отделение, 1978. – 758 с.
- 28.Сухарчук Ю.С., Юдкин А.К. Плавка чугуна в вагранках. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 1989. – 176 с.
- 29.Худяков И. Ф., Кляйн С.Э., Агеев Н.Г. Металлургия меди, никеля, сопутствующих элементов и проектирование цехов. – М.: Металлургия, 1993. – 432 с.
- 30.Чернега Д.Ф., Богушевский В.С., Готвянский Ю.Я., Грищенко С.Г., Шифрин В.М., Шурхал В.Я. Основы металлургического производства металлов и сплавов: Підручник. – К.: Вища школа, 2006. – 503 с.
- 31.Шерман А.Д. и др. Чугун: Справочник /Ред.: А.Д. Шерман, А.А. Жуков. – М.: Металлургия, 1991. – 576 с.
- 32.Юсфин Ю.С., Гиммельфарб А.А., Пашков А.Ф. Новые процессы получения металла. Металлургия железа. – М.: Металлургия, 1994.
- 33.Явойский В.И. Теория процессов производства стали. – М.: Металлургия, 1967. – 792 с.

Навчальне видання

ВЕРХОВЛЮК *Анатолій Михайлович*
НАРІВСЬКИЙ *Анатолій Васильович*
МОГИЛАТЕНКО *Володимир Геннадійович*

ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ МЕТАЛІВ ТА СПЛАВІВ ДЛЯ ЛИВАРНОГО ВИРОБНИЦТВА

Навчальний посібник

За редакцією академіка НАН України В.Л. НАЙДЕКА

Коректор *З.Ю. Коновалова*
Комп'ютерна верстка *І.О. Монько*

Підписано до друку __.__.2016 р.
Формат 60х84/16. Папір офсетний. Друк офсетний.
Гарнітура Arial. Ум. друк. арк. 13,02.
Обл.-вид. арк. 12,07. Зам. № ____.

Видавничий дім “Вініченко”

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру видавців, виробників
і розповсюджувачів видавничої продукції
ДК №3083 від 15.01.2008 р.

м. Київ
тел. +38 067 5064644, +38 066 4516764,
тел./факс (+38 04594) 415-11
e-mail: izdomvin@ukr.net
офіційний сайт: izdomvin.ucoz.ua