МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ЮЖНО-КАЗАХСТАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. М.О. АУЕЗОВА

А.С. Колесников

ВВЕДЕНИЕ В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКУЮ СПЕЦИАЛЬНОСТЬ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ
для студентов специальности
5В070900-«Металлургия»

Шымкент 2013г.

УДК 378 (075.8): 669.0
ББК 30 я 7
К 49

Рецензенты:

Протопопов А.В.- д.т.н., профессор кафедры «Технология электротермических производств и металлургия» ЮКГУ им. М.Ауезова

Исмаилов Е.К.- технический директор филиала ТОО «A-MEGA-TRADING» Шымкентский свинцовый завод

Абуов А.Х.- технический директор ТОО «Таразский металлургический завод»

К 49 Колесников А.С.

Введение в металлургическую специальность. Учебное пособие.- Шымкент: Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауезова, 2013. -168с.

ISBN 9965-19-816-0

Учебное пособие посвящено описанию основ историографии металлургии, основам металловедения, литейного и доменного производств, принципыпам построения диаграмм плавкости, понятию цветной и черной металлургии, металлургических печей и их конструкций, инновационному развитию металлургического комплекса Республики Казахстан, а также современному состоянию комплексной переработки природного и техногенного сырья.

Учебное пособие предназначено для студентов высших учебных заведений по специальности 5В070900-Металлургия.

В учебном пособии даны контрольные вопросы для самоконтроля знаний студента.

Учебное пособие «Введение в металлургическую специальность» рекомендовано к изданию Учебно- методическим Советом Южно-Казахстанского государственного университета им. М. Ауезова, протокол №__ от «___»____2013г.

УДК 378 (075.8): 669.0
ББК 30 я 7

ISBN 9965-19-816-0

© ЮКГУ им. М. Ауезова
© Колесников А.С., 2013.

Содержание

Введение……. 5
1 Значение и роль металлов, разновидности производств и технологий их добычи, обогащения и извлечения……. 6
1.1 Значение и роль черных металлов..... 6
1.2 Основы технологии электротермических производств……... 15
1.3 Исследование свойств соединений и элементов технологии электротермических производств…… 17
1.4 Возникновение и развитие электросталеплавильного производства……... 24
1.5 Производство чугуна и основы доменного процесса……... 28
1.6 Шихтовые материалы и их подготовка к плавке…….. 33
1.7 Методы подготовки руд к плавке……... 38
1.8 Грохочение и классификация руд…….. 45
1.9 Обогащение руд……... 50
1.10 Основные понятия металлургии. Цветная и черная металлургия…… 58
1.11 Основы обогащения руд цветной металлургии…….. 65
1.12 Общие сведения о производстве тяжёлых цветных металлов.. 68
1.13 Физико-химические свойства свинца и цинка…… 73
1.14 Кострукции печей и отдельные процессы плавки цветных металлов…….. 76
1.15 Переработка цинковых руд……... 83
1.16. Восстановительная плавка свинцовых агломератов в шахтной печи……. 86
1.17. Процессы в электропечи…….. 88
2 Способы получения, очистки металлов и инновационное развитие металлургии республики Казахстан…….. 93
2.1. Химия металлов…….. 93
2.2. Металлы и их свойства…….. 95
2.3 Способы получения металлов их способы очистки……. 99
2.4 Общие понятия о теории сплавов…….. 103
2.5 Общие понятия о строении сплавов……... 107
2.6 Диаграмма состояния…….. 112
2.7. Построения диаграмм плавкости…….. 116
2.8 Диаграммы состояния веществ…….. 119
2.9. Общие замечания при построении диаграмм…….. 123
2.10 Экспериментальное построение диаграмм……. 126

2.11 Развитие литейного производства и его основы 131
2.12 Инновационное развитие металлургического комплекса Республики Казахстан……... 144
2.13 Природный и техногенный сырьевой потенциал металлургической промышленности Казахстана…….. 149
2.14 Современное состояние комплексной переработки природного и техногенного сырья…….. 154
Список использованных источников…….. 164

Введение

Успешное развитие металлургического комплекса Казахстана, наряду с дальнейшими работами по созданию минерально-сырьевой, электроэнергетической баз, во многом определяется ускорением разработки теории и технологии переработки руд и концентратов. Первоочередными задачами являются разработки в области физико-химического фундамента технологических процессов получения высокочистых металлов и сплавов на всех стадиях подготовки и металлургического переплава сырья, а также рационального применения металлов в черной, цветной металлургии и других отраслях техники.

Особенностью металлургической промышленности Казахстана как инновационного объекта являются высокие капитало-, материало, энергоемкость производств и продолжительность инвестиционного цикла.

Настоящее учебное пособие «Введение в металлургическую специальность» является вводным курсом для студентов специальности 5В070900- Металлургия.

Целью обучения по учебному пособию «Введение в металлургическую специальность» является подготовка из студента бакалавра- металлургии по специальности 5В070900- Металлургия.

Учебное пособие посвящено описанию свойств металлов и их соединений, а также истории металлургической промышленности.

1 Значение и роль металлов, разновидности производств и технологий их добычи, обогащения и извлечения

1.1 Значение и роль черных металлов

1.1.1 Введение в металлургию черных металлов

В технике, сельском хозяйстве и в быту применяют чистые металлы и их сплавы. Особое значение имеют черные металлы, представляющие сплавы железа с небольшим количеством углерода и других элементов. По свойствам (в зависимости от содержания углерода) черные металлы делят на три группы: железо (техническое) -до 0,15 % С, сталь 0,15-1,7 % С, чугун 1,7-7 % С. Доля черных металлов составляет -95 % от общего объема производства металлов. Черные металлы, прежде всего стали, широко применяют в промышленности, строительстве, сельском хозяйстве и в быту. Такое широкое распространение черных металлов обусловлено двумя обстоятельствами. Во-первых, в земной коре содержатся большие запасы рудного сырья в виде оксидов железа, а стоимость получения чугуна и стали относительно невелика. Железо является одним из наиболее распространенных элементов в земной коре, оно занимает четвертое место (после кислорода, кремния и алюминия). Оксиды железа в природе встречаются в виде больших скоплений - месторождений, размеры которых достигают нескольких миллиардов тонн, что позволяет строить крупные горнорудные предприятия, благодаря чему затраты на добычу 1 т руды оказываются невысокими. Стоимость производства черных металлов значительно ниже, чем цветных и редких металлов вследствие высокой концентрации железа в рудах (40-65 %) и сравнительно небольшой энергии связи железа с кислородом. Последнее позволяет применять для восстановления железа сравнительно недорогие и широко распространенные виды химических реагентов; углерод, монооксид углерода СО (из кокса, природного газа и т. п.). Во-вторых, черные металлы удовлетворяют большинству требований, предъявляемых к конструкционным материалам в машиностроительной, электротехнической, строительной и других отраслях промышленности. Разнообразные свойства, которыми обладают различные стали (механические, магнитные, электрические, термические, химические и др.), обусловлены введением в сплавы легирующих элементов и применением способов термической обработки. В 1958 г. в Брюсселе над территорией Всемирной промышленной выставки поднялось

необыкновенное здание Атомиума, изображавшего модель кристаллической решетки железа: девять громадных (диаметром 18 м) металлических шаров как бы висели в воздухе, восемь - по вершинам куба, девятый в центре. Атомиум символизировал величие железа - металла-труженика, главного металла промышленности.

1.1.2 Возникновение и развитие доменного производства

Железо в природе не встречается в чистом виде. В земной коре оно обычно находится в виде различных химических соединений, чаще всего с кислородом, в виде оксидов, смешанных с пустой породой, не содержащей железа. Извлечение железа из руд, т. е. получение его в металлической форме требует решения двух задач:

1) восстановления железа из его оксидов;

2) отделения восстановленного железа от пустой породы.

В древности производство железа осуществляли в так называемых сыродутных горнах (рисунок 1), которые вырывали в земле, а позднее выкладывали из камня.



Рисунок 1 –Разрез ванны сыродутного горна

В такой горн загружали руду в виде небольших кусков в смеси с древесным углем. Через отверстие у основания горна поступал воздух. При горении угля в нижней части печи развивалась довольно высокая температура ≥1000°С, а образующийся оксид углерода участвовал в восстановительных процессах. Размягченные восстановленные зерна железа слипались, образуя ком (крицу). По окончании горения крицу извлекали из горна и проковывали молотами. При этом из крицы, находящейся в тестообразном состоянии, выдавливались остатки пустой породы и после охлаждения отслаивались, а зерна сваривались в единое целое. Получавшийся таким образом металл служил для изготовления необходимых предметов и оружия.

Со временем этот примитивный способ получения металла (сыродутный процесс) совершенствовался с соответствующим улучшением качества железа и увеличением его производства. Совершенствование происходило по двум основным направлениям:

1) увеличение высоты печей, способствующее улучшению использования тепла отходящих газов и повышению температуры в печи;

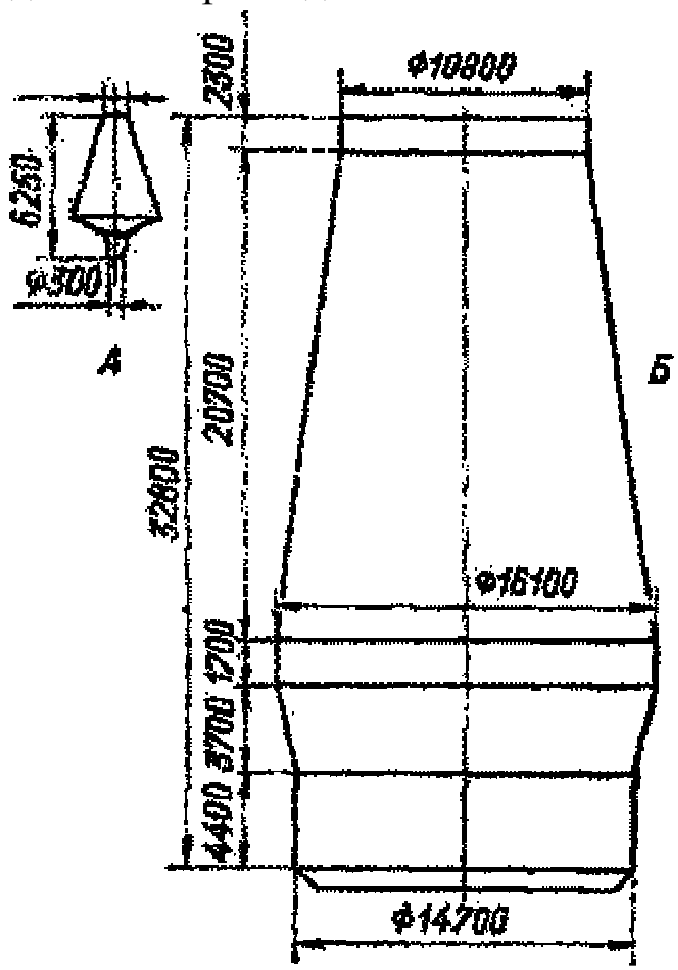
2) применение специальных устройств для вдувания воздуха в печь. В результате значительного увеличения количества поступающего в печь воздуха повысилась температура в горне. Так сыродутые горны превратились в домницы - шахтные печи высотой 2-4 м. Как и в сыродутных горнах, металл получали в виде крицы, но вследствие более высокой температуры в домницах часто обнаруживали металл в жидком виде: вместо железа получался чугун, имеющий значительно более низкую температуру плавления. Вначале чугун считали нежелательным продуктом и выбрасывали, затем начали использовать в шихте в смеси с рудой. Оказалось, что при этом получать железо стало выгоднее, чем только из руды. Так одноступенчатый процесс получения железа непосредственно из руды был заменен двухступенчатым способом:

1) получение чугуна из руды;

2) передел чугуна в железо.

Домница работала попеременно, то выплавляя чугун, то производя крицу. Позднее для передела чугуна в крицу стали применять специально приспособленные для этого печи, а конструкция домницы изменялась с целью лучшего приспособления ее для выплавки чугуна. Домница превратилась в доменную печь. На рисунке 2 при-

веден профиль одной из первых доменных печей.



А- одной из первых (полезный объем 28 м^3, суточная производительность 1,5 т чугуна);
Б- современной (полезный объем 5037 м^3, суточная производительность ~ 12 000 т чугуна)

Рисунок 2- Профиль доменной печи

Возникновение собственно доменного производства относят к середине XIV в. В последующие два - три столетия доменное производство развивалось медленно, в основном в результате увеличения высоты доменных печей и мощности воздуходувных устройств. В качестве топлива использовали древесный уголь. Производительность таких доменных печей составляла ~2 т/сут.

Быстрое истребление лесов, затруднявшее снабжение древесным углем металлургических заводов Западной Европы, и в первую очередь Англии, вызвало необходимость замены древесного угля другими видами топлива. В 1735 г. в Англии был выплавлен в доменной печи чугун на коксе (продукте переработки каменного угля). Однако только через столетие, в середине XIX в. большинство

доменных печей Западной Европы было переведено на кокс.

С 1828 г. в доменных печах начали применять нагретое дутье, что вызвало незначительное снижение расхода кокса и увеличение производительности

В России первые доменные печи появились около 1630 г. в районе г. Тулы. Однако по-настоящему черная металлургия России начала развиваться на Урале, где были сосредоточены большие запасы высококачественных железных руд и находились огромные массивы леса (для производства древесного угля). Начало выплавки чугуна на построенных по распоряжению Петра I Невьянском и Каменском заводах относится к 1701 и 1702 гг. К середине XVIII в. на Урале работали уже десятки доменных печей, намного превышающих западноевропейские как по размерам, так и по производительности. К этому времени Россия занимала первое место в мире по производству металла. Однако в XIX в, Россия сильно отстала по развитию металлургии от передовых капиталистических стран. Лишь в конце XIX в. выплавка чугуна в России стала заметно расти. Этому способствовало развитие капитализма в России. Центр черной металлургии переносится на юг России. Огромные запасы коксующихся углей в Донецком бассейне и железной руды в Кривом Роге послужили базой для развития металлургии. Первые доменные печи появились на юге России в 1870 г. В 1900 г. производство чугуна на юге России было больше, чем на Урале. Однако эти металлургические предприятия (построенные иностранными фирмами) имели низкий технический уровень, производство практически не было механизировано. Россия все больше отставала в своем развитии от крупнейших капиталистических стран. В 1913 г. производство чугуна в России составляло только 4,3 млн. т. После первой мировой и гражданской войн уровень выплавки металла снизился почти до нуля.

За годы периода восстановления народного хозяйства и первых пятилеток была создана металлургическая база па Урале и в Сибири. В годы Великой Отечественной войны, несмотря на потерю южной металлургической базы, в кратчайший срок удалось наладить широкое производство вооружения, используя металл Урала и Сибири. В послевоенные годы основными направлениями технического развития доменного производства было совершенствование конструкций загрузочных устройств, воздухонагревателей, подготовки шихтовых материалов к металлургическому переделу,

использование в плавке природного газа и кислорода, а также увеличение размеров доменных печей. Самые крупные доменные печи имеют объем более 5000 $м^3$ и производят чугуна более 12000 т/сут.

1.1.3 История доменного производства Казахстана.

Третьего июля 1960 года в 15 часов 07 минут доменная печь № 1 Карагандинского металлургического завода выдала первый казахстанский чугун.

События дней подготовки к запуску первой домны Казахстанской Магнитки и выпуска первого казахстанского чугуна подробно описаны в книге Н. А. Назарбаева «Стальной профиль Казахстана»:

С пуска первой доменной печи, с получения первого чугуна началась история черной металлургии республики Казахстан. Много будет в ней славных страниц, но эта - не забудется никогда.

«Моя судьба неотделима от истории комбината, - говорит Президент Республики Казахстан Нурсултан Назарбаев, - Девять лет своей жизни я посвятил работе в цеху под жарким дыханием доменной печи. Это было настоящее испытание на прочность. Труд металлурга – тяжелый труд, который воспитывает стальной характер, учит ответственности. Людей, стоявших у истоков Казахстанской Магнитки, можно по праву назвать «стальным поколением». Они ковали будущее Казахстана».

С тех памятных дней минуло полвека… Карагандинский гигант стал настоящим символом могущества и технической мощи. Один за другим возводились новые промышленные объекты. Были введены в строй и освоены современные доменные печи, высокопроизводительные конвертеры, уникальные станы горячей и холодной прокатки, агрегаты лужения, покрытия металлической полосы цинком и полимерами.

Страницы истории

1960 год 3 июля – выпуск первого казахстанского чугуна. В этом историческом событии принимал участие молодой горновой Н.А. Назарбаев.

1960 год - Коксовая батарея №1 выдала первый кокс.

1961 год - Введен в эксплуатацию комплекс доменной печи № 2, объемом 1 719 кубических метров.

1963 год - Подписан акт о сдаче в эксплуатацию комплекса

агломерационной фабрики № 1.

1964 год - Введен в эксплуатацию комплекса большегрузных мартеновских печей.

1966 год - Принят в эксплуатацию слябинг «1150» (обжимной цех).

1968 год - Подписан акт о вводе в эксплуатацию цеха горячей прокатки листа (ЛПЦ-1).

1970 год - Введен в эксплуатацию первый в СССР 250-тонный конвертер.

1971 год - Сдана в эксплуатацию доменная печь № 3, объемом 2 700 кубических метров.

1973 год - Подписан акт о вводе в эксплуатацию цеха холодной прокатки листа (ЛПЦ-2).

1975 год - Принята в эксплуатацию аглофабрика № 2.

1975 год - Введена в действие доменная печь № 4, объемом 3 200 кубических метров. Это был тогда самый мощный агрегат в Европе.

1983 год - Введена в эксплуатацию первая очередь цеха жести (ЛПЦ-3).

Последние полтора десятилетия ознаменованы вводом в эксплуатацию новейших технологий, которые позволили Казахстанской Магнитке занять место на рынках в развитых индустриальных странах по всему миру.

1998 год - Введен в эксплуатацию цех горячего алюминирования и цинкования (ЦГЦА).

2002 год - Введена в эксплуатацию вторая линия непрерывного горячего цинкования в составе ЦГЦА.

2005 год - Введена в эксплуатацию первая линия МНЛЗ, получен первый в Казахстане непрерывно-литой сляб.

2005 год - Запущена линия покрытия полосы полимерами.

2008 год - Сдана в эксплуатацию первая линия сортопрокатного производства.

Новая история металлургического комбината

В ноябре 1995 года, когда группа LNM приобрела активы крупнейшего в Казахстане металлургического предприятия, начался отсчет новой истории завода. Девяностые годы оказались самыми сложными за все годы существования предприятия.

Руководство компании сделало акцент на главных направлениях: техническая модернизация, развитие и укрепление

рынка, обучение персонала и корпоративная социальная ответственность. С 1995 года АО «АрселорМиттал Темиртау» в реальных делах демонстрирует социальную направленность своей политики - ежегодно миллионы долларов инвестируются компанией в социальные проекты. Благодаря ежегодным меморандумам о сотрудничестве решаются многие важные социальные вопросы культуры, спорта, медицины, образования, коммунальной и других сфер не только в городе Темиртау, но и во всем регионе.

Сегодня предприятие представляет собой интегрированный горнометаллургический комплекс с собственным углем, железорудной и энергетической базой. В его состав входят горнорудные предприятия, аглодоменное, коксохимическое, сталеплавильное, листопрокатное и сортопрокатное производства, единое ремонтно-монтажное и транспортное управления и другие вспомогательные подразделения. Комбинат производит более 180 марок стали. Продукция металлургического гиганта реализуется в более чем 70 странах мира.

За пятьдесят лет металлургический комбинат произвел 175 млн.тонн чугуна, 157,5 млн.тонн стали, 143 млн. тонн горячекатаного листа. Потребителям было отгружено 45,4 млн. тонн холодного проката, в том числе 5,6 млн. тонн белой жести. Отгрузка оцинкованной продукции и продукции с полимерным покрытием составила более 7 млн.тонн.

Уникальны масштабы доменного производства комбината. В 1960 году производство чугуна составило 274 тыс. тонн. В годы наивысшего спроса на металл выпуск чугуна достиг пяти и более миллионов тонн. В прошлом году, несмотря на мировой кризис, доменщики «АрселорМиттал Темиртау» произвели 2 млн. 996 тыс. тонн чугуна, за первое полугодие нынешнего года – 1 млн. 363 тыс. тонн.

Планы и перспективы

50-летний юбилей Магнитки флагман индустрии Казахстана «АрселорМиттал Темиртау» встретил на лидирующих позициях экономического роста. Компания уверенно продолжает осуществлять масштабные программы развития производства и важные социальные проекты.

Следуя программе форсированного индустриально-инновационного развития, предложенной Президентом Республики Казахстан Нурсултаном Назарбаевым, компания «АрселорМиттал

Темиртау» наметила масштабные планы. Только в 2010 году на реализацию проектов планируется затратить свыше 400 миллионов долларов. Это строительство новой шестиручьевой машины разливки квадратных заготовок для сортопрокатного производства мощностью 1,2 млн. тонн заготовок в год. Ведутся работы по реконструкции углеобогатительных фабрик, установке нового блока разделения воздуха в кислородном производстве. Начался капитальный ремонт доменной печи №2. Стартовал уникальный проект по строительству системы газоочистки конвертерного цеха. Ведутся работы по расширению рудника «Атасу». Идет масштабная работа по программе техники безопасности на шахтах компании.

Настоящим подарком к юбилею Магнитки стал запуск первой ступени системы аспирации доменной печи №4. Этот экологический инвестиционный проект АО «АрселорМиттал Темиртау» имеет особое значение. Он позволит устранить неорганизованные выбросы на литейном дворе и на бункерной эстакаде доменной печи №4. Благодаря запуску новой системы очистки в доменном цехе значительно улучшатся условия труда на рабочих местах, а выбросы пыли сократятся на 600 тонн в год. Отметим, что 2010 год - рекордный по затратам на экологические проекты. На природоохранные мероприятия планируется затратить в этом году более 3,7 млрд.

«Стальная эпопея Казахстана продолжается, - сказал в своем приветствии к коллективу металлургов **Президент Республики Казахстан Н. А. Назарбаев**, - В стране возводятся новые металлургические предприятия. Но комбинат в Темиртау всегда будет первым. Это символ индустриальной мощи Казахстана, олицетворение стабильности и надежности. Это прочная гарантия того, что тысячи казахстанцев будут иметь рабочие места и все условия для достойной и честной трудовой жизни!»

Контрольные вопросы:

1 Применение черных металлов.

2 Сыродутный процесс получения металла.

3 Возникновение доменного производства.

4 История доменного производства Казахстана.

5 Новая история металлургического комбината, планы и перспективы

1.2 Основы технологии электротермических производств

1.2.1 История развития электротермии

Электротермия – это область науки и техники занимающаяся вопросами преобразования электрической энергии в тепловую и использования той энергии для различных физических и химических процессов. Электротермия шире используется в производстве ферросплавов, стали, в металлургии Cu, Ni, Zn, Pb и др. производств.

Специфические особенности электронагрева позволяют реализовать процессы как в высоком вакууме, так и при больших давлениях. Именно это обстоятельство сделало возможным организацию промышленного производства искусственных алмазов; кубического нитрида бора (эльбора) и других материалов. В электротермических процессах тесно переплетаются вопросы физико- химии высокотемпературных расплавов, теорий электромагнитных полей и газовых разрядов, кинетики гетерогенных процессов и явлений тепло- и массопередачи. Инженеру-технологу, работающему на электротермических производствах промышленности, необходимо знание принципов эксплуатации и управления мощного электротехнического оборудования.

В основе технологии электротермических производств лежат физико-химические превращения и процессы, реализуемые при высоких температурах, создаваемых электрическим током.

С самого момента зарождения химии в ней широко использовали нагревание для плавления, дистилляции, ускорения химических превращений и управления ходом их развития. Такие черные химические процессы, как производство бронзы, стекла, керамики, эмалей и другие, немыслимы без нагревания. Появление к древнем Египте, Индии, Китае с IV-II тысячелетиях до н. э. медных, а затем и бронзовых изделий связано с получением этих металлов из руд при нагревании до 1000 °С. Позднее (I тысячелетие до н. э.) был «разгадан» способ получения железа путем восстановлении руд углем при 700 °С с последующей проковкой при 700-800 °С. Необходимую температуру получали от горна с дутьем (рисунок 3). Из-за отсутствия количественных способов характеристики температуры степень нагревания оценивали качественно - по свечению; например: красное каление (600-700 °С), желтое (800-1000°С), белое (1000-1200 °С) и выше.

Для нагревания веществ (до использования для этого

электрического тока) служило пламя, получаемое либо за счет сгорания самого исследуемого вещества, либо какого-либо топлива. Применение паяльных трубок позволяло получать более высокие

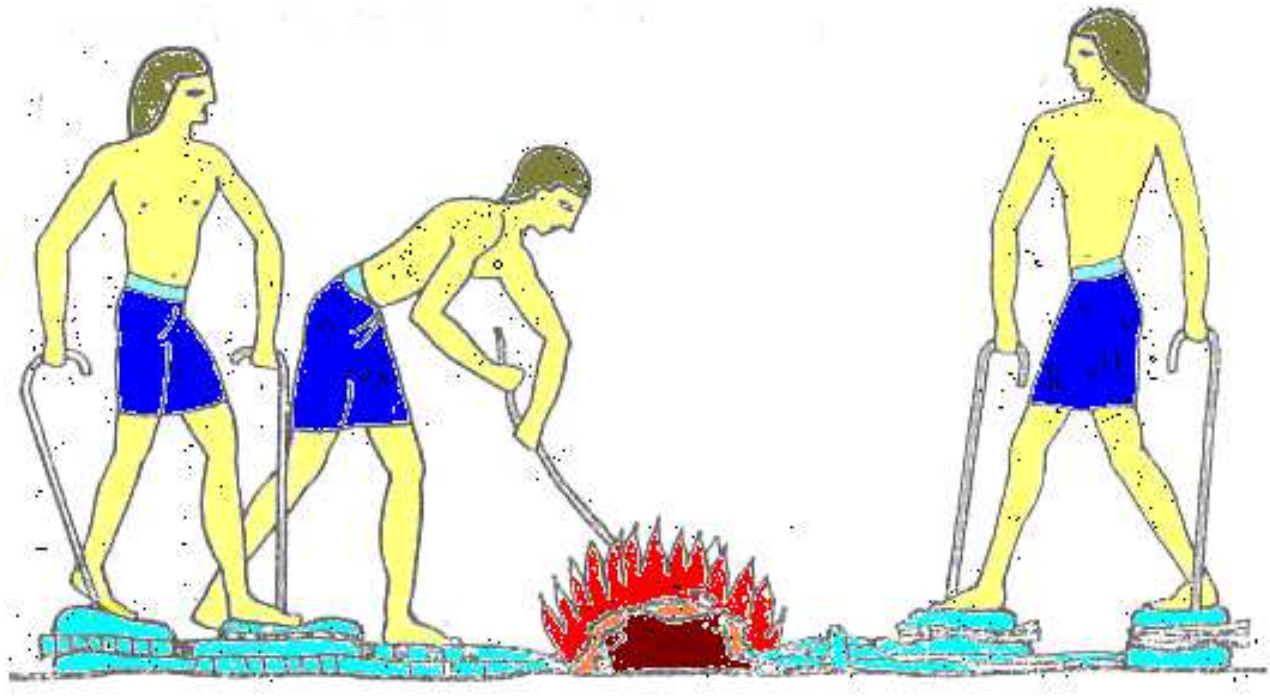


Рисунок 3- Раздувание огня мехами в горне (Древний Египет)

температуры, но при этом неизбежно создавалась окислительная среда. Для создания же нейтральной или восстановительной среды реагенты следовало изолировать от действия воздуха, и нагревание в этом случае было только косвенным. Поскольку материал реторт, которые преимущественно использовали в лабораторной технике, мог выдерживать не более 800 °С, постольку эти температуры являлись предельными для реализации восстановительной химической реакции.

Начало XIX века ознаменовалось созданием первого гальванического элемента – вольтова столба, - который сыграл огромную роль в развитии исследований по электричеству и дал толчок к созданию в дальнейшем новой отрасли техники – электротехники. Статические электричество было известно уже несколько веков. Однако получить электрический ток стало возможным только после изобретения вольтова столба. Естественно, что этот аппарат привлек к себе внимание физиков в различных странах. Его стали строить и в Англии, где открытие Вольта было впервые опубликовано, и во Франции, и в Германии. Широко использовали это открытие и русские ученые, из которых

наибольшей славы заслужил профессор Медико-хирургической академии (впоследствии академик) Василий Владимирович Петров.

Выдающийся ученый, прекрасно понявший все значение нового открытия, В.В. Петров решил создать вольтов столб таких размеров и такой мощности, чтобы с помощью его можно было не только повторять опыты, уже произведенные другими физиками, но и заниматься новыми исследованиями. Медико-хирургическая академия отпустила необходимые средства, и в апреле 1802 г. по его проекту было изготовлена батарея, состоявшая из 4200 медных и цинковых кружков, между которыми были проложены смоченные раствором нашатыря бумажные кружки. Эта батарея была, а то время и долго оставалась наибольшей из где-либо изготовленных. С ее помощью В.В. Петров выполнил целый ряд важных физических исследований, и на первое место среди них надо поставить открытие и исследование электрической дуги. Это открытие было сделано им в 1802г.

Результаты опытов В.В. Петров опубликовал в 1803 г. в специальном труде «Известия о гальвани-вольтовских опытах», в котором отдельная глава посвящена плавке металлов – «О расплавлении и сожигании металлов и многих других горючих тел, а также о превращении некоторых оксидов в металлы посредством гальвани-вольтовской жидкости».

В.В. Петров так описывает эти опыты: «Есть ли на стеклянную плитку или на скамеечку со стеклянными ножками будут положены два или три древесных угля, способные для произведений светоносных явлений посредством Гальвани-Вольтовской жидкости, и есть ли потом металлическими изолированными направителями (directores), сообщенными с обоими полюсами огромной батареи, приближать оные один к другому на расстояние от одной до трех линий, то является между ними весьма яркий белого цвета светили пламя, от которого оные углы скорее или медлительнее загораются и от которого темный покой довольно ясно освещен, быть может».

Оно дало в руки человечеству мощное средство для решения таких важнейших задач, так создание электрических источников света огромной силы, получение прочного соединения металлов (электросварка), плавление металлов и получение металлов из руд (руднотермические электропечи) и пр. Оно явилось, таким образом, основной для создания крупнейших отраслей промышленности.

С открытиями В.В. Петров перекликаются работы знаменитого

изобретателя лампы накаливания А.Н. Лодыгина, создавшего электропечи разнообразных типов. Ему принадлежат патенты на печи для выплавки металлов из руд, для нагрева бандажей перед насаживанием их на колеса, для закалки и отжига орудийных колец для выплавки фосфора. Наконец, в 1900-1905гг. А.Н. Лодыгин построил и пустил ряд мощных производственных печей для получения феррохрома и ферросилиция.

Контрольные вопросы:

1 Дать определение термину «Электротермия»

2 Исторические аспекты развития электротермии

3 Ученый-автор открытия электрической дуги.

1.3 Исследование свойств соединений и элементов технологии электротермических производств

1.3.1 Исследование свойств соединений и элементов при высоких температурах в бескислородной среде

Исследование свойств соединений и элементов при высоких температурах в бескислородной среде стало возможным только после появления электронагрева. Нагревающее действие электрического тока обусловлено выделяющейся в проводнике теплотой: $Q = I^2 \times R \times \tau$ пли $Q = U^2/R \times \tau$, где I - ток в проводнике; R-сопротивление, проводника; τ - время; U - падение напряжения на проводнике. Приведенные соотношения показывают, что для получения высоких Q при малых R необходимы высокие значения I . Кроме того, чем выше температура, тем меньше должен быть объем выделенной теплоты. Поскольку $v = l \times S$ и $R = \rho \times l/S$, то $Q/v = j^2 \times \rho \times \tau$ или $Q/v = (U/l)^2 \rho \times \tau$, где

j - плотность тока; p - удельное электросопротивление; U/l - градиент напряжения.

Преобразование электричества в теплоту при высоком градиенте напряжения и высоких плотностях тока происходит в электрической дуге, впервые полученной Петровым (1761-1834 гг.) в 1802 г. путем создания вольтова столба из 2100 медно-цинковых элементов. Возникающую дугу Петров рекомендовал использовать для сварки, плавления, восстановления окислов.

Открытие электрической дуги следует, по-видимому,

считать началом электротермии, так как именно с этого момента в руках исследователей появился метод нагревания вещества до температуры, ограниченной только свойствами этого вещества и не требующий, кроме того, дополнительного введения реагентов-топлива или, окислителя. Применение электрической дуги в сочетании с электролизом позволило Деви добиться больших успехов: впервые он получил щелочные и щелочноземельные металлы, предсказал существование алюминия.

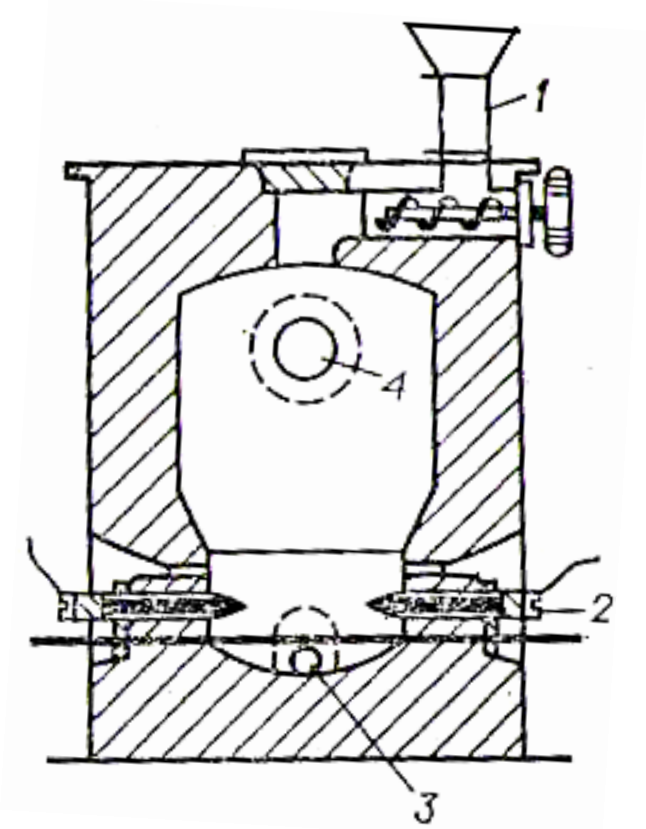
В основе действия первой промышленной электропечи лежало дуговое нагревание, и использовалась она для проведедения металлургических процессов, (Сименс, 1882 г., Германия). В химической технологии дуговую электропечь впервые применил Ридман для восстановления фосфора, по реакции Велера (1885 г., Англия). В 1892 г. был открыт метод получения карбида кальция в дуговых электропечах и началось строительство карбидных печей во многих странах. До последнего времени карбидные печи были самыми мощными в химической электротермии, и только в последние годы мощность фосфорных печей превзошла мощность карбидных.

Мощность первых дуговых печей (рисунок 4) составляла 100-Ж) кВ-А (1880-1900 гг.), затем были созданы печи на 1000- 3000 кВ-А (1906-1910 гг.) и 10 000-25 000 кВ-А (1925-1935 гг.). В послевоенные годы мощность печей возросла до 40000-60000 кВ-А, а в настоящее время строятся печи мощностью до 100 000 кВ-А.

В 1880 г. Ачесон в Америке создал печь сопротивления мощностью 100 кВ-А для получения искусственного графита. Позднее (1881 г.) он же получил карбид кремния в дуговой печи. Промышленное производство карбида кремния было реализовано в печах сопротивления. Карбид кремния- первый искусственный абразивный материал, открытие которого и последующее промышленное производство стало возможным только благодаря появлению электронагрева. В настоящее время единичная мощность графитации достигла 12000-15000 кВ-А, а для синтеза карбида кремния - до 30 000 кВА.

К 1901 г. относится начало производства нормального электрокорунда, а несколько позднее- белого электрокорунда, сероуглерода, плавленых окислов. В металлургии электронагрев служит для получения различных ферросплавов, электростали специальных марок, тугоплавких сплавов. Доля электроэнергии,

потребляемой технологическими установками, постоянно растет - в настоящее время она составляет в различных странах 30-50 %.



1- бункер для загрузки шихты; 2 - электроды; 3 - шлаковая летка; 4 - выход газов.

Рисунок 4- Печь Ридмана

Помимо роста единичной мощности печных установок происходит и их совершенствование, появление новых типов печей. Так, открытие индукционного нагрева привело к появлению индукционных печей, работающих на повышенной и промышленной частоте. На применении электронного луча основан принцип действия электроннолучевых печей. Созданы печи инфракрасного нагрева, солнечные, плазменные. Одновременно развивалась техника замера температур и давления. Современные промышленные и лабораторные печи позволяют проводить процессы при давлениях 10^{-4}-6-10^{9} Па (10^{-6} мм. рт. ст. - 60000 атм) и температурах 3000-3500 К, а плазменное нагревание- при 6000-10000 К.

Итак, электронагрев позволяет получать высокие температуры, которых определяется лишь мощностью источника и свойствами самого нагревающегося вещества. Кроме того, при этом ликвидируются вредные выбросы, повышается культура производства. Преимущество электронагрева состоит еще и в том,

что с его помощью можно нагревать реагенты и следовать любым требованиям технологии, к которым относятся:

- наличие нейтральной или восстановительной среды;
- возможность создания разрежения (10~5 Па) или повышенного давления; высокая чистота продуктов реакции, не допускающая контакта с топливом или продуктами сгорания;
- необходимость быстрого нагревания и быстрого охлаждения (закалки);
- очень высокая температура, недостижимая при сгорании топлива.

Таким образом, главное условие, обуславливающее необходимость электронагрева, - сочетание высокой температуры со специфическими требованиями процесса, поскольку эти последние либо не могут быть обеспечены пламенным нагреванием, либо связаны с такими затратами, что применение последнего становится невыгодным.

Следует учесть, что электротермические процессы используют в случае эндотермических химических реакций, тепловой эффект которых составляет 500-1000 Дж. Исключением является лишь плавка окислов, где затраты теплоты на фазовые превращения относительно невелики. Поэтому наряду с высокой температурой в электротермических процессах необходимо обеспечить подвод большого количества энергии в реакционную зону.

При пламенном нагревании энергия подводится за счет сгорания топлива. Допустим при этом, что продукты реакции разрушаются от действия CO^2, т.е. сжигать топливо можно только до CO. Но при сгорании углерода до CO выделяется 108 кДж/моль, тогда как при сгорании до CO_2 - 392 кДж/моль. Таким образом, расход топлива увеличивается более чем в 3 раза, т. е. резко возрастает стоимость процесса. По этой причине пришлось отказаться от получения фосфора в доменных печах, несмотря на то, что этот процесс применяли и течение почти 20 лет. С другой стороны, если бы, допустим, удалось создать реактор с косвенным обогревом продуктами сгорания, работающий при 2000-2500 К, то к. п. д. такой установки был бы очень Мал, так как потери теплоты с отходящими газами были бы значительны. Например, при температуре горения 2200 К, а температуре реагентов 1800 К тепловой к. п. д. равен: (2200-1800)/2200 = 18 %.

С развитием техники стоимость электроэнергии меняется, соз-

даются новые материалы, предъявляются новые требования к производству, и поэтому сфера применения электронагрева меняется. Например, появление циклона в сочетании с утилизатором теплоты позволило вести плавку фосфоритов без привлечения электронагрева. Есть предложения по проведению процесса получения фосфора с полной или частичной заменой электронагрева на пламенный.

Анализ причин применения электронагрева показывает, что среди них нет таких, которые бы зависели от механизма химического воздействия и влияния магнитных и электрических полей на процессы, т. е. не они определяют реализацию химических реакций. Главная причина, вызывающая химические или физические превращения в электротермических установках,-это высокая температура. Подводимая электроэнергия должна обеспечить эту температуру и сообщить реагентам необходимую энергию для покрытия расходов на теплоту реакций или фазовые превращения. Этим электротермические процессы принципиально отличаются от электрохимических. В последних электроэнергия - необходимый технологический фактор, без которого нельзя осуществить процесс. Специфические особенности электротермической технологии-высокие температура и энергоемкость проходящих процессов-позволяют химическую электротермию отнести к «химии высоких температур». Электропечь для проведения химических процессов - это химический реактор, в котором проходят теплообменные, массообменные и электрические процессы. Работа такого типа химического реактора имеет ряд особенностей, обусловленных применением электронагрева. Эти особенности зависят от типа печей, и их следует учитывать при разработке новых и эксплуатации существующих установок. Существует два основных метода нагревания реагирующих материала- прямой и косвенный. В первом энергия выделяется непосредственно в загрузке и по этой причине отпадают вопросы теплопередачи от источника нагревания к реагенту. Для печей с косвенным нагреванием теплота выделяется в проводнике и поступает в зону реакции за счет теплопередачи. В печах непрерывного действия (дуговые, шахтные и др.) реагенты в зону реакции поступают самопроизвольно. Оператор как правило, не может изменить время нахождения реагентов в зоне реакции, он лишь косвенно может оказывать влияние на время реакции путем изменения режима работы, гранулометрии шихты и т. д. В печах периодического действия перемещение реагентов обычно

отсутствует и время реакции контролирует оператор. Температура в реакционной зоне печи зависит от свойств исходных или образующихся веществ и подаваемой мощности. Особенности различных электротермических процессов позволяют провести их классификацию, причем система классификации зависит от того, какие общие признаки положены в ее основу.

В технологическом отношении за основу лучше всего взять физико-химические особенности процессов и выделить процессы: сопряженные с химическим взаимодействием (восстановление, окисление, хлорирование и т. д.); сопряженные с протеканием фазовых превращений (плавление, возгонка и т. д.). Далее, необходимо учитывать, в какой фазе идут процессы, так как от этого зависят аппаратурное оформление, основные кинетические и термодинамические закономерности. Кроме того, в случае твердых продуктов реакции перемещаются не реагенты, а тепловое поле, охватывая различные участки шихты. Если подвижные реагенты, тепловое поле, как правило, неподвижно (стационарно) н реагенты проходят последовательно различные температурные зоны.

Метод подачи энергии позволяет различать электротермические установки (печи) дуговые, сопротивления, индукционные и др.

Химизм процесса от типа печей не зависит, поэтому процессы по методу подвода энергии классифицировать нельзя. По характеру применяемого восстановителя электротермические процессы могут быть разделены на углетермические, силикотермические, алюмотермические и т. д. Применение восстановителя вносит некоторые особенности в проведение процесса, но при классификации по свойствам реагентов общие черты- в данной группе сохраняются и при замене восстановителя.

По отраслям промышленности электротермия распадается на металлургическую (черную и цветную) и химическую. Однако это деление очень условно, так как и аппаратурное оформление, и сами процессы имеют много общего, а пути оптимизации режима, повышения производительности, автоматизации и механизации печных установок одни и те же.

В заключение следует отметить, что в технологии электротермических процессов приходится сталкиваться с рядом особенностей, отличающих ее от других методов химической обработки материалов. В электротермическом агрегате происходит сложное взаимодействие электрических, тепловых и химических процессов, при-

водящих к установлению определенных условий работы. Температура процесса при этом, как правило, не регулируется, а устанавливается сама в результате сложного равновесия между энергопотребляющими н энерговыделяющими процессами. Изучение этих особенностей и является предметом теоретических основ химической электротермии

Контрольные вопросы:

1 В чем состоит преимущество электронагрева?

2 за счет чего подводится энергия при пламенном нагревании?

3 Что показывает анализ причин применения электронагрева?

4 Специфические особенности электротермической технологии

5 На сколько и какие виды делиться электротермия в металлургической промышленности?

6 Дайте описание печи Ридмана.

1.4 Возникновение и развитие электросталеплавильного производства

1.4.1 Истории развития электросталеплавильного производства

Несмотря на низкую производительность кричного способа производства железа, последний просуществовал почти до рубежа XX в. и был заменен пудлингованием, в котором сталь начали получать путем окислительного плавления чугуна на поду отражательной печи, отапливаемой не только древесным углем, но и другими топливами, сжигаемыми в специальных топках. В процессе расплавления чугуна происходило окисление примесей кислородом продуктов сгорания и оксидов железа, содержавшихся в железистом шлаке, а также в материале пода. По мере повышения степени обезуглероживания металл из жидкого состояния переходил в кристаллическое, но достаточно пластическое для того чтобы осуществить его намораживание путем последовательной накатки порций кристаллизирующегося металла друг на друга и получения кусков сварочного железа. Последующую сварку зерен металла осуществляли при обработке его давлением в нагретом состоянии. Сварочное железо обладает очень высоким качеством (получают его и в настоящее время, но более совершенным способом). Со временем

пудлингование было заменено более производительными способами получения жидкой стали массового назначения.

Так, в 1855 г. Бессемер предложил продувать жидкий чугун в конвертере с кислой футеровкой воздухом через днище.

В 1864 г. братья Мартены осуществили плавку из чугуна и железного лома в отражательной регенеративной печи, в которой тепло отходящих продуктов сгорания использовалось для подогрева топлива и воздуха, что было предложено Сименсом.

В 1879 г. Томас разработал вариант конвертерного процесса с основной футеровкой также для производства жидкой стали. Мартеновский и конвертерный способы; производства стали в более совершенных вариантах существуют и в настоящее время и составляют основу современной черной металлургии. Наряду с ними используются процессы электрометаллургии и спецэлектрометаллургии (электрошлаковый, вакуумно-дуговой, электронно-лучевой плазменнодуговой переплавы и т. п.) и внепечные методы обработки (синтетическими шлаками, продувкой газами вакуумированием и т. п.) для повышения качества метал ла. В мировой практике основными способами производств* стали в настоящее время являются кислородно-конвертерный (>50 % от общего объема), электросталеплавильный (<20%) и мартеновский (≈ 30%). Соотношение между долями этих способов производства непрерывно изменяется с увеличением двух первых. Одновременно бурно начал разниваться процесс прямого получения железа из руд, но уже па новом техническом уровне. Производимые различными технологическими вариантами продукты прямого восстановления называют металлизированными окатышами, губчатым железом и используют для получения стали высокого качества в дуговых электропечах и других установках.

Первые электросталеплавильные печи были построены одновременно с возникновением процессов производства жидкой стали. В 1853 г. Пишоном разработана конструкция дуговой печи с дугами, горящими между электродами над ванной, а в 1879 г., Сименсом была создана печь, в которой одним из полюсов электрической дуги явилась сама ванна, заполненная металлом. Печь Геру с двумя электродами, подведенными к металлической ванне, появилась в 1899 г. Первые такие печи, работавшие на постоянном токе, были маломощными. Лишь применение переменного тока позволило существенно увеличить мощность агрегатов. В 1910 г. в Донбассе

появилась первая дуговая печь, питающаяся трехфазным переменным током, создателем техники которого является русский ученый Доливо-Добровольский. Одновременно с этим появились и электрические индукционные печи для плавки стали, вначале с железным сердечником, а с 1925 г. в промышленности стали применять индукционные печи без сердечника.

Индукционная печь стала агрегатом, в котором впервые провели вакуумирование стали (1920 г.) при остаточном давлении вначале высоком (до 800 Па), а позднее при значительно более низком (до 0,8 Па). Вместимость вакуумных индукционных печей к 1968 г. достигла 15 т.

Для нужд новой техники потребовался металл особой чистоты и с особыми свойствами, что обусловило развитие вакуумного дугового переплава в водоохлаждаемом кристаллизаторе. В настоящее время таким способом наплавляют плотные слитки массой в несколько десятков тонн без существенной зональной химической неоднородности. Применение более высокого разрежения оказалось возможным путем замены дугового нагрева металла нагревом электронным лучом, не требующим ионизации газов, как при дуговом разряде. В электронно-лучевых печах можно переплавлять самые тугоплавкие металлы и поддерживать жидкую ванну в условиях глубокого разрежения. Кроме плавки в вакууме появились другие способы электроплавки. Это злектрошлаковый переплав в обычной атмосфере, разработанный в 1953 г. в институте электросварки АН УССР им. Патона, а также плазменно-дуговой переплав стали и тугоплавких металлов в атмосфере аргона. В СССР первая электропечь для выплавки ферросплавов была построена в 1930 г. на Челябинском электрометаллургическом заводе. В эти же годы начали работать ферросплавные печи Запорожского и Зестафонского заводов ферросплавов. В казахстане первый завод ферросплавов был построен в г.Актюбинск и назывался Актюбинским заводом ферросплавов. После выполнения первых пятилетних планов развития народного хозяйства в 1940 г. уже было выплавлено более 1 млн. т стали в электрических печах, в том числе в 30-т дуговых электропечах, на металлургических заводах «Электросталь», «Днепроспецсталь», Златоустовском и Верх-Исетском. В 1980 г. в СССР было произведено 10 млн. т электро-стали, значительная часть которой выплавлена в печах вместимостью 100-200 т. Электросталеплавильный способ является ведущим в

производстве стали высокого качества, обладающей низким содержанием серы, фосфора, кислорода и других вредных примесей и высоким содержанием легирующих элементов, таких как никель, марганец, хром, молибден, вольфрам и других. Использование для нагрева металла электрической энергии дает существенные преимущества электроплавке в сравнении с другими способами производства стали. Выделение тепла здесь не предусматривает использование окислителя, как в мартеновском и конвертерном процессах. В связи с этим электроплавку можно осуществлять в любой атмосфере и в широком диапазоне давлений. В электропечах выплавляют металл для мелкого стального и чугунного литья, инструментальную, конструкционную и рядовую сталь, а также сплавы, обладающие особыми свойствами.

Развитие черной металлургии направлено по пути дальнейшего совершенствования технологических процессов производства и разливки жидкого металла, механизации и автоматизации производства, повышения качества готовой продукции. В настоящее время металлургия черных металлов достигла высокого технического уровня, она представлена рядом крупных комбинатов с агрегатами большой мощности, в которых протекают довольно сложные процессы. Современные доменные печи выплавляют >4 млн. т. чугуна в год. Мартеновские печи имеют вместимость до 900 т и производят до 800 тыс. т стали в год. Годовая производительность кислородных конвертеров вместимостью 350 т достигает 5 млн. т стали. Происходит не только количественный рост выплавки чугуна, стали, ферросплавов, увеличение единичной мощности металлургических печей, но и оснащение их современной копьтерной системой.

Контрольные вопросы:

1 Процессы электрометаллургии.

2 Процессы спецэлектрометаллургии.

3 Строительство первых электросталеплавильных печей.

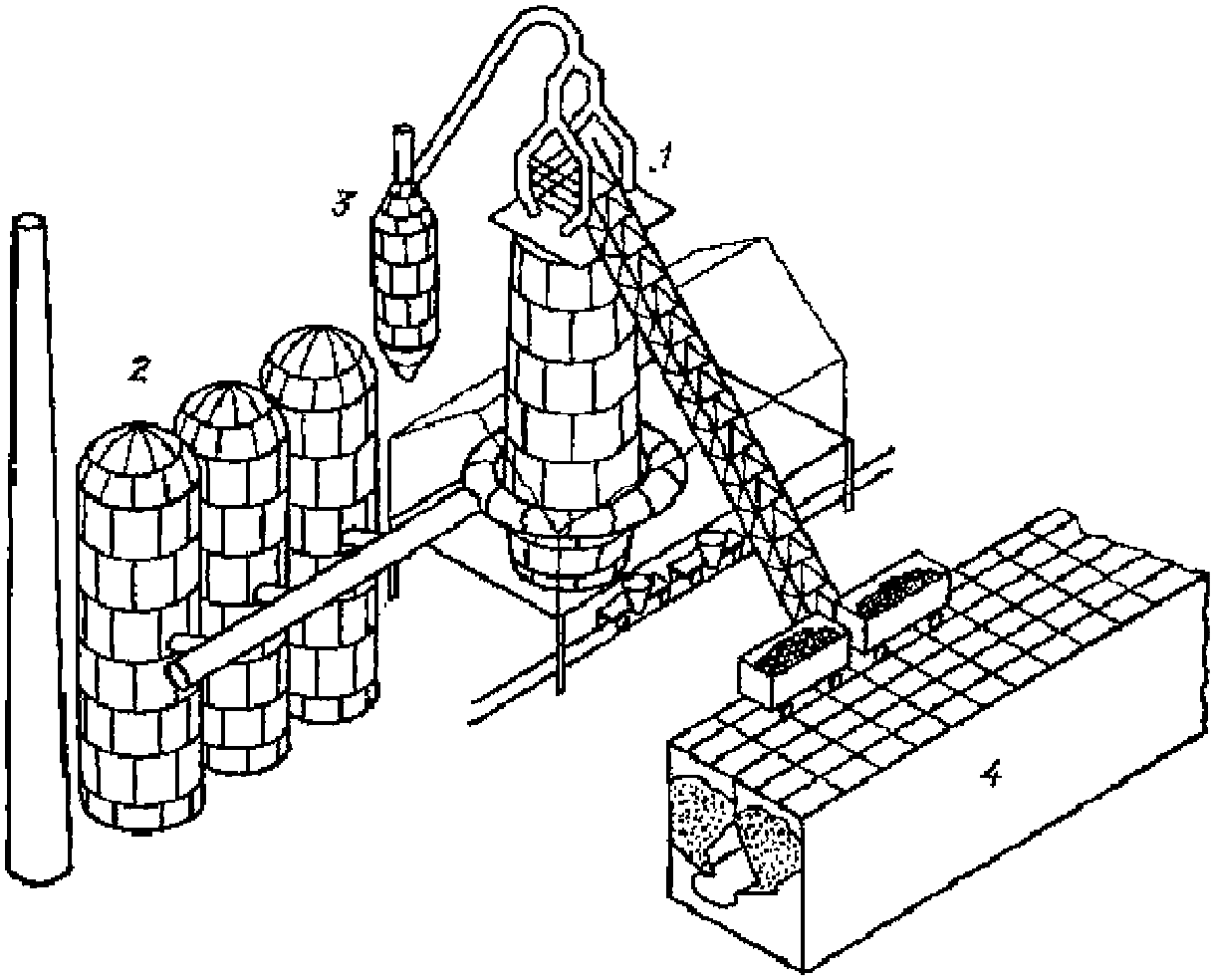
4 Развитие вакуумного дугового переплава в водоохлаждаемом кристаллизаторе

5 История развития ферросплавного производства

1.5 Производство чугуна и основы доменного процесса

1.5.1 Основы доменного процесса.

Основным агрегатом для извлечения железа из железны руд является доменная печь (рисунок 5). По принципу работы она относится к типу шахтных печей, т. е. таких, рабоче пространство которых вытянуто в направлении вертикально оси. Практикой установлена оптимальная конфигураци внутреннего пространства печи - ее профиля.



1-доменная печь; 2 -воздухонагреватели; 3 - пылеуловитель;
4 - бункерная эстакада

Рисунок 5- Общий вид доменной печи

Горизонтальное сечение доменной печи представляет собой окружность в вертикальном сечении печь состоит из пяти зон. Верхнюю ее часть, через которую производят загрузку шихтовых материалов, называют колошником. Основной частью печи печи по объему является шахта, представляющая собой усеченный конус.

Самая широкая часть, распар, через заплечики (в форме обратного усеченного конуса) переходит в горн. Современные доменные печи имеют большие размеры. Так, диаметры колошника, распара, горна составляют соответственно: 7-8, 12-16 и 10-14 м. Общая высота внутреннего пространства доменной печи составляет 25-ЗО м, а с учетом того, что она несколько приподнята на фундаменте и что над колошником установлено загрузочное устройство и г.чзоотводы, верхняя точка ее находится над поверхностью земли на уровне 60-70м.

В верхней части горна имеется большое число расположенных равномерно по окружности фурменных отверстий, через которые в печь подают воздух. В нижней части горна имеется несколько (2-4) отверстий, предназначенных для выпуска чугуна и шлака- чугунных и шлаковых леток. Внутренняя часть печи выложена огнеупорным кирпичом, сохранность которого в течение нескольких лет эксплуатации обеспечивается системой охлаждения.

Для обеспечения нормального хода металлургических процессов и получения чугуна заданного сорта доменную печь загружают шихтой, состоящей из трех основных частей, взятых в заранее рассчитанном строго определенном соотношении.

1. Железорудный материал (агломерат или окатыши) продукты предварительной обработки железной руды, заключающейся в обогащении и окускования. Железорудные материалы кроме основного компонента -рудного минерапи (Fe_2O_3 и Fe_3O_4) включают некоторое количество других веществ, не содержащих железа. Эту часть руды называют пустой породой. В состав пустой породы входят оксиды: SiO_2; $A1_2O_3$; CaO; MgO и др.

2. Кокс - главный источник тепловой энергии, он выполняет также роль реагента-восстановителя. Основными компонентами кокса являются углерод (85 %) и зола (9-12 %).

3. Флюс - материал, необходимый для снижения температуры плавления пустой породы рудного материала и золы кокса. Чаще всего в качестве флюса используют известняк, содержащий 96-98 % $CaCO_3$. В этом случае CaO флюса улучшает также переход серы из металла в шлак, т. е. понижает концентрацию серы в чугуне, улучшая качество металла.

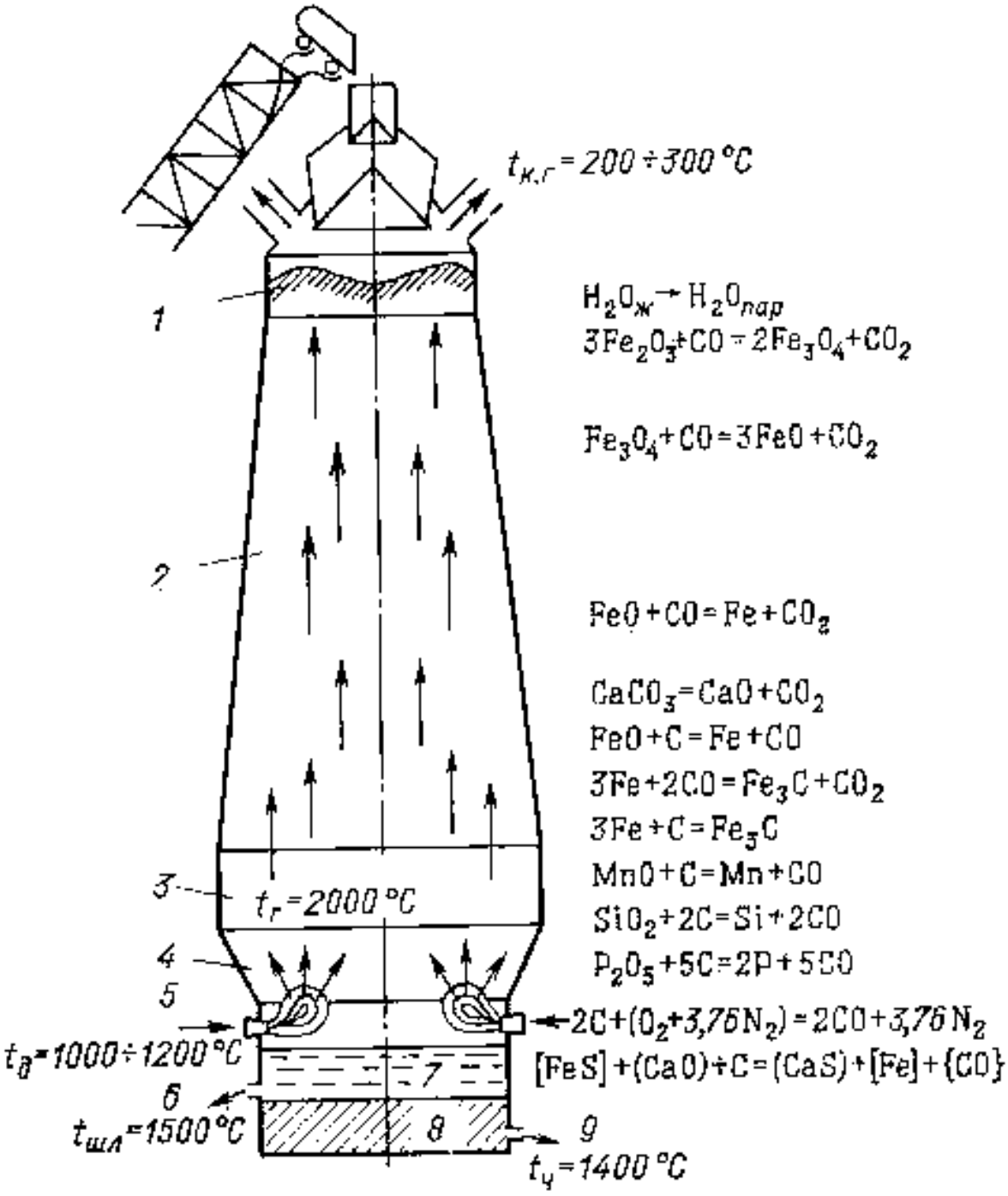
1.5.2 Металлургия чугуна. Шихта доменной плавки

Сущность доменного процесса состоит в том, что восстанавливается основное количество железа, а затем, при более высоких температурах, в нижней части горна происходит разделение на слои расплавившихся чугуна и шлака вследствие их различных плотностей (плотность чугуна примерно в 2,5 раза больше плотности шлака). Общую схему доменного процесса можно представить следующим образом (рисунок 5). В любой момент времени вся доменная печь заполнена шихтовыми материалами от горна до колошника. Через фурменные отверстия, под давлением подают воздух, нагретый до 1000-1200 ^{o}C. Попадая в слой кокса, находящегося в горне, воздух быстро расходуется на его горение. На расстоянии ~2 м от стенки горна газ уже не содержит кислорода. Поскольку горение кокса в доменной печи происходит при недостатке воздуха, то конечным продуктом сгорания углерода является не CO_2, а CO. Образующиеся в горне печи продукты сгорания (содержащие CO и N_2) с температурой ≥2000 °C направляются вверх. Нагревая шихту, газ охлаждается и выходит из печи через колошник (поэтому газ называют колошниковым) с температурой 200-300 °C. При движении через шихту газ одновременно с теплообменом участвует в восстановительных процессах, в результате чего часть монооксида углерода CO превращается в диоксид углерода CO_2.

Общий вид и разрез современной доменной печи показан на рисунке 6.

Доменный процесс относится к типу противоточных- навстречу потоку поднимающегося газа опускается столб шихтовых материалов. Опускание шихты происходит под действием ее веса, а условием ее движения является освобождение пространства в нижней части доменной печи в результате сгорания кокса и плавления рудного материала и флюса. Периодически, через несколько минут в доменную печь через колошник загружают очередную порцию шихты. Сразу после попадания в печь шихта начинает нагреваться и по мере непрерывного опускания последовательно идут следующие процессы: испарение влаги шихты, восстановление оксидов железа и некоторых других элементов, диссоциация карбонатов. Вследствие специфических условий плавки (наличия в печи восстановительной газовой атмосферы и сильного восстановителя - кокса) конечным продуктом переработки руд в доменных печах является не чистое железо, а чугун - железоуглеродистый сплав, содержащий 91 -94 %

Fe; 3,5-4,5 % C и 1-5 % других элементов.

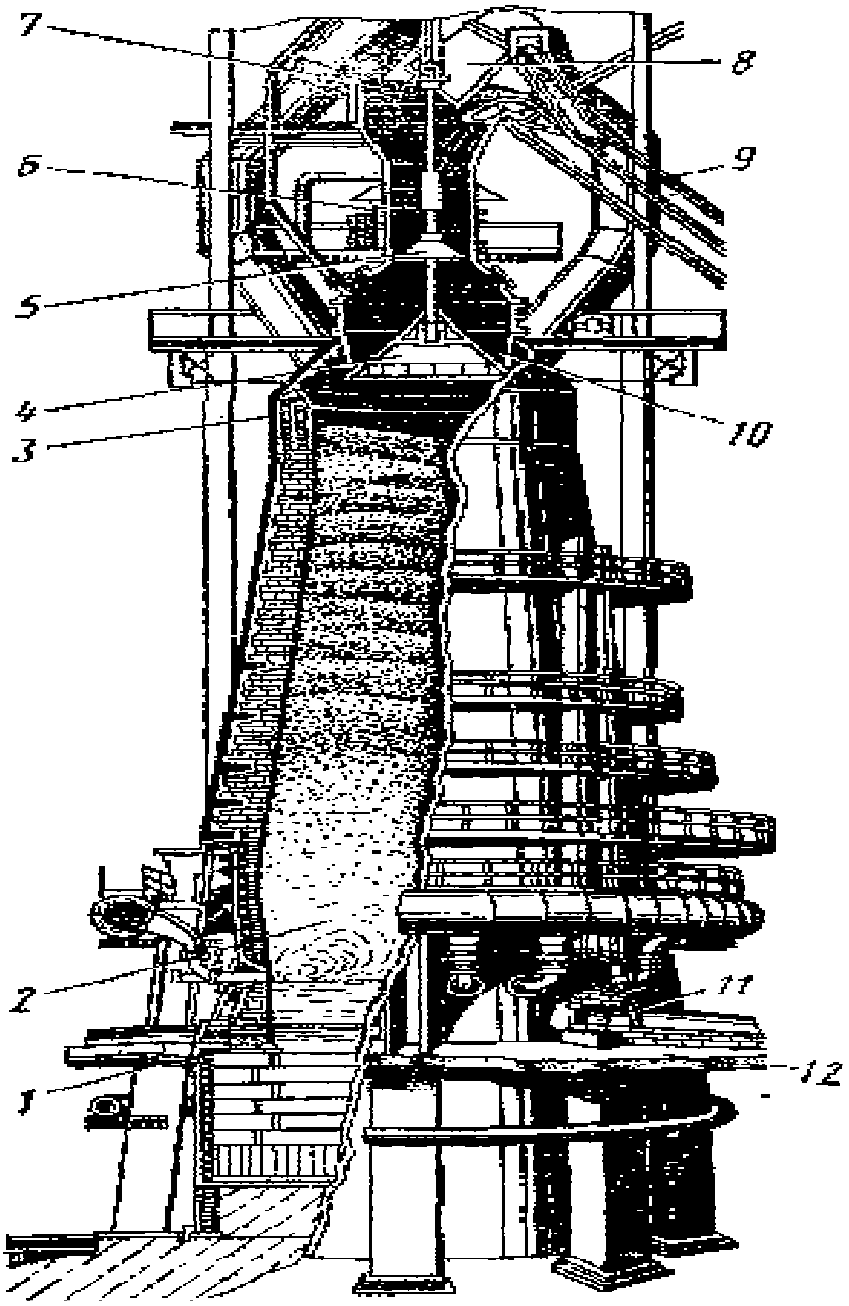


1 - колошник; 2- шахта; 3 -распар; 4 - заплечики;, 5 - фурмы для дутья; 6- шлаковая летка; 7 - шлак; 8- чугун; 9 - чугунная летка

Рисунок 5- Распределение основных химических процессов по высоте доменной печи

На уровне нижней части шахты или в заплечиках при температурах >1200°С начинается образование первых порций расплавленных чугуна и шлака. Последний образуется из трех частей:

- пустой породы рудного материала;
- флюса;
- золы кокса.



1- летка для выпуска чугуна; 2- фурменное устройство для подачи комбинированного дутья; 3 - цилиндрическая часть колошника; 4 - большой конус загрузочного устройства; 5- малый конус загрузочного устройства; 6-вращающийся распределитель шихты; 7- приемная воронка; 8 - скип; 9 -наклонный мост; 10- межконусное пространство; 11 - летка для выпуска шлака; 12 - рабочая площадка

Рисунок 6- Общий вид доменной печи:

Расплавленные чугун и шлак в виде капелек, струй стекают вниз и накапливаются в горне, образуя два слоя: нижний - чугун и верхний - шлак. В результате процесса шлакообразования происходит расплавление пустой породы рудного материала, золы кокса и флюса, что способствует отделению их от восстановленного железа и облегчает удаление из доменной печи.

Контрольные вопросы:

1 Основы доменного производства.
2 Металлургия чугуна.
3 Шихта доменной плавки.
4 Сущность доменного процесса
5 Современные доменные печи.

1.6 Шихтовые материалы и их подготовка к плавке

1.6.1 Общая характеристика железных руд

Исходным материалом для получения железа и его сплавов (чугунов и сталей) являются железные руды.

Железной рудой называют горную породу, содержащую железо в такой форме и таком количестве, что его экономически целесообразно извлекать при современном уровне развития техники. Железная руда на 60-90% представляет собой рудный минерал, остальное составляет пустая порода. Кроме того, многие железные руды содержат от сотых долей до нескольких процентов полезных или вредных примесей. В железных рудах, используемых в настоящее время в черной металлургии, рудные минералы как правило являются оксидами и карбонатами.

Гематит - безводный оксид железа Fe_2O_3. Железная руда, рудообразующим минералом которой является гематит называется красным железняком. Обычно красные железняки - это богатые железные руды (55-60 % Fe), содержащие малое количество вредных примесей.

Магнетит - магнитный оксид железа Fe_3O_4 отличается от других железорудных минералов магнитными свойствами. Железные руды, рудообразующим минералом которых является магнетит, называются магнитными железняками. Магнетит можно рассматривать как сложный оксид железа $FeO \cdot Fe_2O_3$, в котором

наряду с трехвалентным железом имеется значительное количество двухвалентного. Магнитные железняки характеризуются относительно высоким содержанием железа, часто содержат вредные примеси, особенно серу. Верхние слои магнетитовых месторождений, расположенных вблизи земной поверхности, под действием влаги и кислорода атмосферы окисляются, при этом FeO магнетита переходит в Fe_2O_3. В зависимости от степени перехода магнетита в гематит руды называются ***полумартитами*** и ***мартитами***. Одной из разновидностей магнитных железняков является титано-магнетит. В этих рудах железо присутствует не только в виде ***магнетита***, но и в виде ***ильменита*** $FeO\text{-}TiO_2$.

Гидроксиды железа $Fe_2O_3\text{-}nH_2O$ в зависимости от значения n образуют различные минералы. Железные руды, образующими минералами которых являются гидроксиды железа, называют ***бурыми железняками***. Обычно это бедные руды (35-50 % Fe), часто содержат повышенно количество фосфора. ***В бурых железняках*** иногда присутствуют примеси марганца, хрома, никеля, ванадия, мышьяка.

Сидерит - углекислое железо $FeCO_3$. Образованная сидеритом железная руда называется шпатовым железняком или сидеритом. Характерной особенностью шпатовых железняков является высокое содержание CO_2 и соответственно пониженное содержание железа (30 – 40 %). Часто сидериты содержат серу.

Пустой породой железных руд называют смесь минералов, не содержащих железа. Составляющими этих, иногда сложных минералов являются оксиды SiO_2; $A1_2O_3$; CaO; MgO и др. Количество пустой породы в железных рудах колеблется в переделах 10-40 %.

Вредные примеси (сера, фосфор, мышьяк) ухудшают качество металла. К вредным примесям руд относят также цинк, так как он способствует разрушении огнеупорной кладки доменной печи.

Полезные примеси (марганец, хром, никель, ванадий и др.) как и вредные находятся в рудах в виде оксидов.

Железные руды являются твердым материалом, представляющим обычно механическую смесь рудообразующих минералов с минералами пустой породы. Размеры вкраплений оксидов железа в пустой породе изменяются от сотых долей до нескольких миллиметров.

Главным фактором, определяющим металлургическую ценность железных руд, является содержание железа. Железные руды

по этому признаку делятся на

богатые (60 - 65 %), со средним содержанием железа (45-60 %)

бедные (ниже 45 %).

Уменьшение содержания железа снижает металлургическую ценность руды. Считают, что уменьшение содержания железа в шихте на 1% (абс.) приводит к увеличению расхода кокса на 2,5-3 % и примерно к такому- же снижению производительности доменной печи. Технически получение железа возможно из любых руд. Однако экономически целесообразным становится извлечение только при определенном его содержании. Нижний предел содержания железа в руде определяется большим числом факторов: составом пустой породы;

-содержанием вредных и полезных примесей;

-прочностью руды;

- способностью к ее к обогащению;

-условиям добычи;

- размерами железорудного месторождения, его географо-экономическим положением.

Металлургическая ценность руд возрастает с увеличением в пустой породе отношения CaO/SiO_2, так как при этом снижается потребность во флюсе, уменьшается выход шлака с соответствующим снижением удельного расхода кокса и повышением производительности печи.

Для получения достаточно жидкоподвижного шлака необходимо, чтобы в руде отношение SiO_2/Al_2O_3 было не менее 3-4. Вредные примеси понижают ценность руды и при значительном их содержании руда непригодна для непосредственного использования в доменном производстве даже при высоком содержании железа. Так, по действующим кондициям максимальное содержание серы в руде, используемой для доменной ой плавки, ограничено величиной 0,2-0,3 %. Практикой установлено, что при снижении количества серы в рудной части шихты на 0,1 % (абс.) удельный расход кокса уменьшается на 2 %, расход флюса - на 6-7 % и производительность доменной печи значительно повышается.

Полезные примеси улучшают металлургическую ценность железных руд вследствие того, что при плавке таких руд получаются природнолегированные чугуны, при последующем переделе которых либо выплавляют стали, для легирования которых не требуется вводить специальные дорогие добавки, либо наряду с металлом

получаются другие ценные элементы.

Например, в процессе передела титаномагнетитов, кроме железа, извлекается ценный и дорогой металл, ванадий, благодаря чему становится выгодным перерабатывать руды с низким содержанием железа.

Существенное влияние на рентабельность металлургического передела руд оказывают условия их добычи. Так, если месторождение расположено вблизи поверхности земли и добыча производится дешевым открытым способом, то экономически рентабельно перерабатывать руды с более низким содержанием железа, чем в случае подземной шахтной добычи.

В первом случае имеется возможность существенно повысить качество концентрата путем применения сложных (и более дорогих) схем обогащения. Рентабельность переработки железных руд выше при разработке крупных месторождений, так как в этом случае повышается экономическая эффективность строительства и эксплуатации основных и вспомогательных сооружений и (карьеров, шахт, коммуникаций, жилья и т. п.) крупных горнообогатительных и металлургических комбинатов. Наиболее крупные железорудные месторождения СНГ приведены в таблице 1.

С целью комплексного использования минерального сырья и повышения рентабельности производства в шихте доменных печей часто используют отходы других производств и оборотные продукты доменной плавки, содержащие повышенное количество железа и других ценных элементов: колошниковую пыль (из доменного цеха), пиритные огарки из сернокислотного производства), красные шламы (отходы глиноземного производства), окалину (из прокатных и кузнечных цехов), доменный скрап и др. Эти материалы содержат 30-50 % Fe, а окалина -до 70% Fe.

Первое место среди капиталистических стран по запасам железных руд занимает Бразилия (~80 млрд. т). Последующие места по запасам железных руд занимают Индия, Канада, Австралия.

Обязательным компонентом доменной шихты являются флюсы. Основное назначение их снижать температуру плавления пустой породы и золы кокса. Кроме того, добавкой флюсов корректируют химический состав доменных шлаков таким образом, чтобы увеличить или уменьшить переход в чугун отдельных элементов (кремния, марганца, серы и др.).

Таблица 1- Важнейшие железорудные месторождения СНГ

Месторождение	Тип руды	Содержание железа, %	Примеси
	Север европейской части РФ		
Ено-Ковдорское	**Апатито-магнетит**	**29/(63-65)**	**0,2 % P**
Оленегорское	**Магнетит**	**32/(65-68)**	**0,2 % P**
Костомукшское	**Магнетит**	**32/(65-68)**	**0,2 % P**
	Курская магнитная аномалия		
Лебединское	**Железистые кварциты**	**(35-40)/(68-69)**	
Михайловское	**То же**	**(35-40)/(68-69)**	
Яковлевское	**Мартит**	**60**	
	Юг европейской части		
Криворожское	**Железистые кварциты**	**36/(64-66)**	
Кременчугское	**Мартит**	**58/-**	
Керченское	**Бурый железняк**	**38/45,55**	**< 1 % P**
	Закавказье		
Дашкесанское	**Магнетит**	**36-46/(55-60)**	**<0,4 % S**
	Урал		
Северо - Ивдельское	**Магнетит**	**30-47/(50,67)**	**<1,5% S**
Тагило-Кувшинское	**Магнетит**	**32-59/(58-62)**	**Cu, P**
Качканарское	**Титано-магнетит**	**14-17/(63-65)**	**V, Ti**
Бакальское	**Сидерит**	**28-37/(48-52)**	**<0,5% S**
Орско-Халиловское	**Бурый железняк**	**35-44/-**	**Cr, Ni**
	Казахстан		
Соколовско-Сарбайское	**Магнетит**	**43-48/65**	**<4% S**
Лисаковское	**Бурый железняк**	**35-38/(47-55)**	**<0,6 % P**
Аятское	**То же**	**35-38/(47-55)**	**<0,6 % P**
	Сибирь		
Горная Шория	**Магнетит**	**35-50/(56-58)**	**1-3 %S**
Хакасский железорудный район	**То же**	**35-50/(56-58)**	**1-3 % S**
Коршуновское	**Магнетит**	**30-35/63**	**до 0,2 %**
Нижне-Ангарское	**Гематит**	**40/-**	**-**
Таежное (Южная Якутия)	**Магнетит**	**47/64**	**до 2 % S**

Примечание. Числитель - в руде, знаменатель - в концентрате.

Выбор флюсов основан на том свойстве, что при добавке к

данному оксиду оксида с противоположными химическими свойствами существенно снижается температура плавления. Поскольку в большинстве случаев пустая порода руд представлена кислыми оксидами, главным образом диоксидом кремния, то наиболее распространенными являются основные флюсы, в качестве которых используют известняк.

Важнейшей технологической характеристикой известняков является их так называемая флюсующая способность, которая определяется содержанием оксидов SiO_2+Al_2O_3, количество которых в известняках высокого качества должно быть не более 1-2 %.

Контрольные вопросы:

1 Что называют металлургической рудой?
2 Металлургическая ценность руд.
3 Вредные примеси.
4 Полезные примеси
5 Флюсы- объязательный компонент доменной шихты

1.7 Методы подготовки руд к плавке

1.7.1 Методы подготовки руд к плавке

Современное производство предъявляет к рудным материалам очень высокие требования. Для достижения высоких технико-экономических показателей работы доменных печей шихтовые материалы должны иметь:

-высокое содержание железа, или минимально возможное количество пустой породы;

-низкую концентрацию вредных примесей;

-оптимальный размер кусков (20-40 мм);

-достаточно высокую прочность, чтобы при транспортировке к печи и в ходе плавки куски шихты не разрушались с образованием мелких фракций;

- постоянный химический состав больших масс шихтовых материалов. Большая часть железных руд как показывает анализ табл. 4 не соответствуют эти требованиям. Многие руды имеют невысокую концентрацию железа, т. е. содержат большое количество пустой породы. При плавке таких руд образуется значительное количество шлака, требующего повышенного расхода кокса. Часть руд содержит

вредные примеси, снижающие качество металла или требующие дополнительного расхода кокса на их удаление. При добыче руд наряду с очень крупными кусками (более 1500 мм), присутствие которых в шихте снижает скорость восстановления и теплопередачи, образуется много мелочи (0-10 мм), ухудшающей газопроницаемость слоя шихты и вызывающей снижение производительности доменных печей.

Магнитные железняки обладают низкой восстановимостью. Бурые железняки и сидериты требуют дополнительного расхода тепла на разложение гидратных и карбонатных соединений. Большинство железных руд, добываемых даже в одном забое имеет неодинаковый химический состав (колебания по содержанию железа достигают иногда ±10 % от среднего). С целью устранения отмеченных недостатков железные руды перед загрузкой их в доменную печь подвергают той или иной обработке:

1) дробление для уменьшения размеров кусков руды;

2) обогащение для снижения содержания пустой породы руды;

3) усреднение в результате которого существенно уменьшаются колебания химического состава руд и концентратов;

4) окускование благодаря которому становится возможным использовать их в плавке пылевидных и мелкокусковых материалов;

5) агломерация и обжиг окатышей, в результате которых происходит термическая диссоциация гидратных и карбонатньп соединений, удаляется до 90 % серы, улучшается восстановимость рудного материала.

В наиболее сложном случае руда подвергается полном комплексу операций по ее подготовке:

1) дробление;

2) из мельчение;

3) грохочение;

4) классификация;

5) обжиг;

6) обогащение;

7) усреднение;

8) окускование.

Проведение всех этих мероприятий требует больших капиталовложений в строительство дробильно-обогатительных фабрик, усреднительных комплексов, фабрик по производству агломерата и окатышей, требует дополнительных энергетических

затрат. Однако экономический эффект применения тщательно подготовленного сырья в доменных печах настолько велик (благодаря значительному повышении их производительности и существенному снижению расход кокса), что компенсирует произведенные ранее затраты, большая часть железных руд в естественном состоянии этим требованиям не удовлетворяет

Машины, которые применяют для дробления - ***дробилки***, могут уменьшать размер кусков до 5-6 мм. Более мелкое дробление называют ***измельчением,*** его осуществляют в мельницах.

1.7.2 *Дробление и измельчение руд*

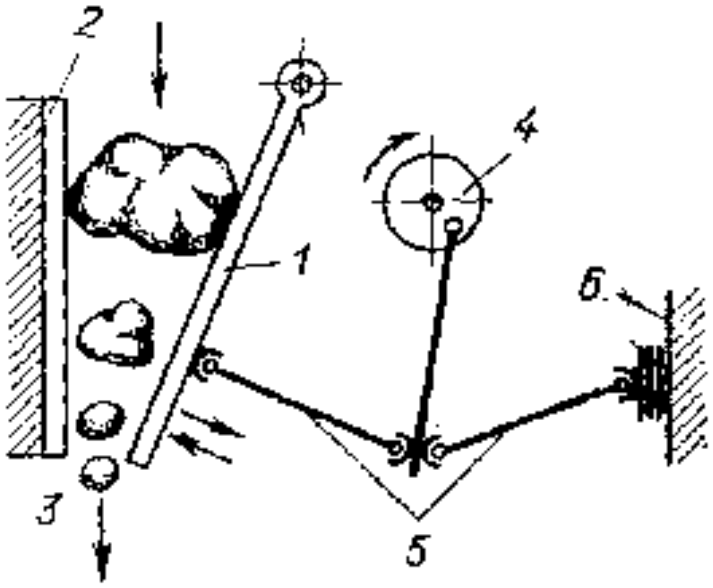
При использовании в плавке богатых низкосернистых руд дробление применяют для получения кусков оптимальной крупности 20-40 мм. При необходимости использования богатых железных руд, но с повышенным содержанием серы их дробят до 5-6 мм для последующей агломерации. Однако в большинстве случаев дробление вместе с измельчением являются подготовительными операциями перед обогащением руд. Хотя возможно дробление в одном агрегате от 1500 мм, например, до 1-2 мм и меньше, но практика показывает, что это экономически невыгодно, поэтому на дробильно-обогатительных фабриках дробление осуществляют в несколько стадий, используя для каждой стадии наиболее подходящий тип дробилки:

1) крупное дробление от 1500 до 250 мм;
2) среднее дробление от 250 до 50 мм;
3) Мелкое дробление от 50 до 5-6 мм;
4) измельчение до 0,04 мм.

Таким образом, степень дробления, т. е. отношение максимальных размеров кусков до и после дробления для каждой стадии дробления составляет 5-10. Большинство применяемых в промышленности дробилок работает по принципу раздавливания кусков руды между двумя стальными сближающимися поверхностями. Для дробления руд применяют **щековые дробилки** (крупное и среднее дробление), **конусные дробилки** (крупное, среднее и мелкое дробление), **валковые и молотковые дробилки** (среднее и мелкое дробление).

Щековая дробилка (рисунок 7) состоит из трех основных частей: неподвижной вертикальной стальной плиты, называемой неподвижной щекой, подвижной щеки, подвешенной в вертикальной

части, и кривошипно-шатунного механизма, сообщающего подвижной щеке колебательные движения. Материал в дробилку загружают сверху. При сближении щек происходит разрушение кусков. При отходе подвижной щеки от неподвижной раздробленные куски опускаются под действием собственного веса и выходят из дробилки через разгрузочное отверстие.



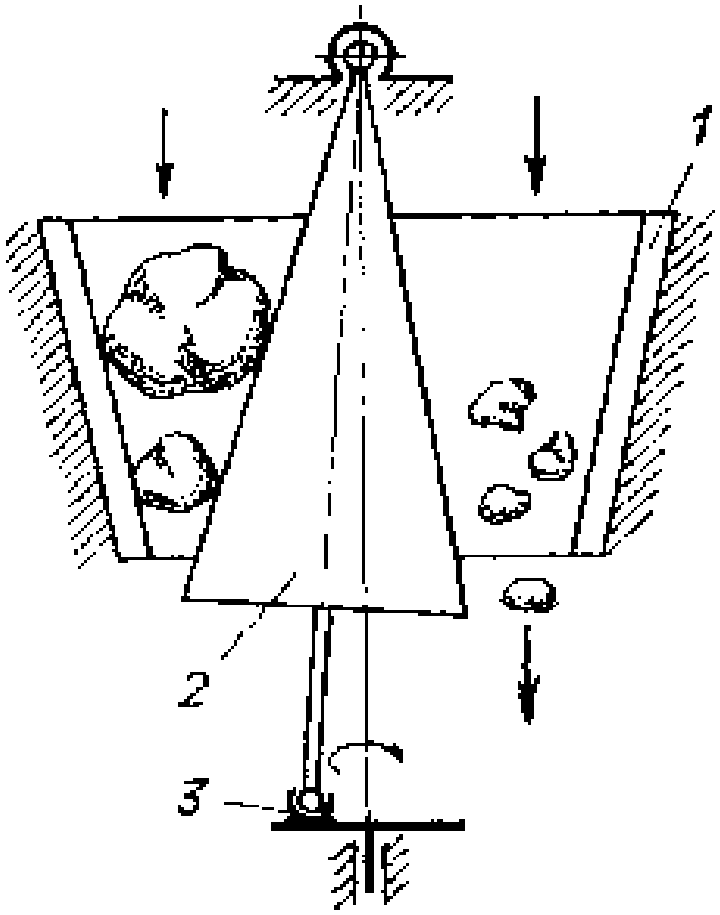
1 - подвижная щека; 2 - неподвижная щека; 3 - разгрузочное отверстие; 4 - привод дробилки; 5 – распорные плиты; 6 -регулировочные пластины

Рисунок 7- Схема щековой дробилки

Конусные дробилки работают по такому же принципу, что и щековые, хотя существенно отличаются от последних по конструкции.

Конусная дробилка (рисунок 8) состоит из неподвижного конуса 1, подвижного конуса 2, подвешенного в верхней части. Ось подвижного конуса своей нижней частью входит эксцентрично во вращающийся вертикальный стакан 3, благодаря чему, подвижный конус совершает кругообразные движения внутри большого. При приближении подвижного конуса к какой-то части неподвижного происходитдит дробление кусков, заполняющих пространство между конусами в этой части дробилки, в то время как в диаметрально противоположной части дробилки, где поверхности конусов удалены на максимальное расстояние, происходит разгрузка дробленой руды.

В отличие от щековых дробилок в конусных отсутствует холостой ход, благодаря чему производительность последних в несколько раз выше. Для среднего и мелкого дробления применяют короткоконусные дробилки, работающие по такому же принципу, что и конусные, но несколько отличающиеся от них по конструкции.

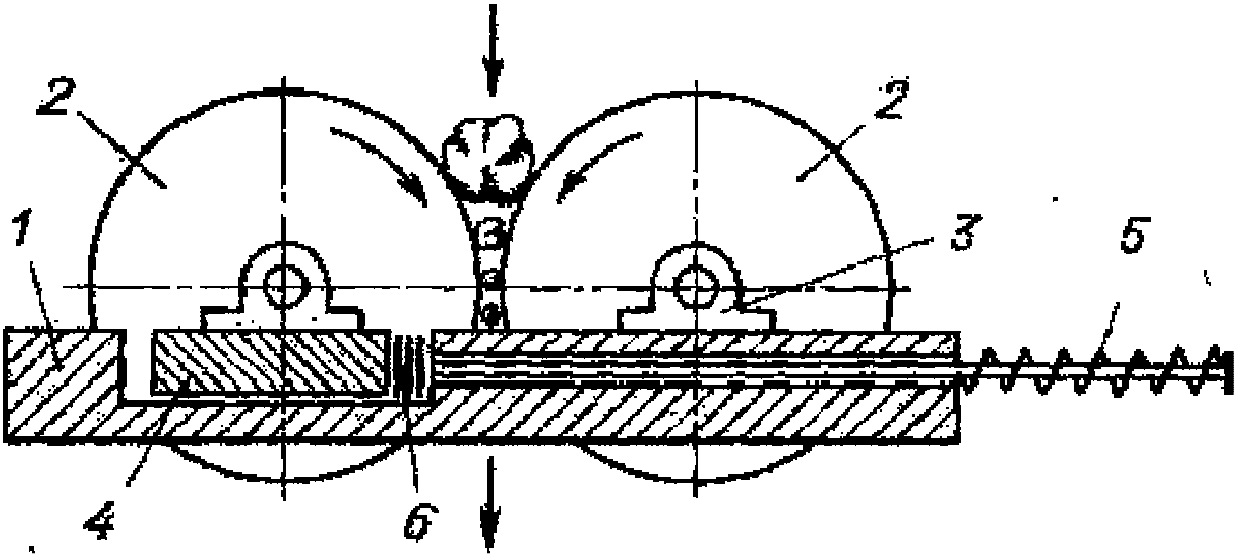


1-неподвижный конус, 2- подвижный конус, 3- вертикальный стакан

Рисунок 8- Схема конусной дробилки

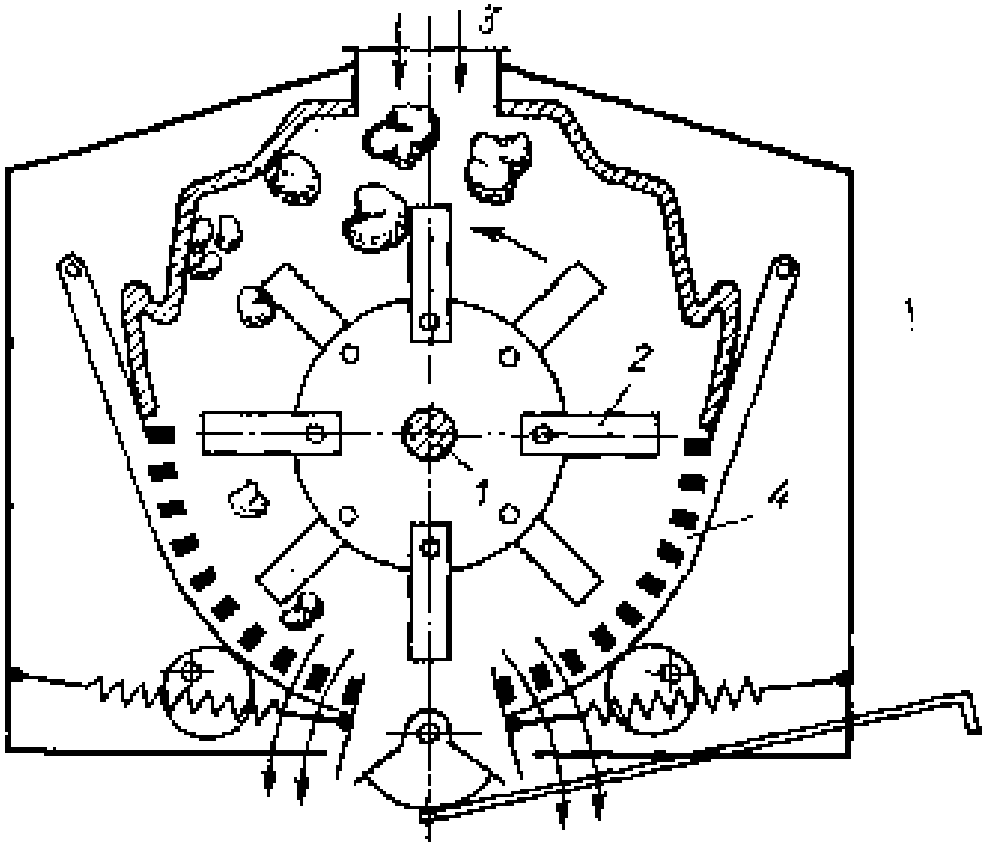
В **валковой дробилке** дробление руды происходит между двумя расположенными горизонтально параллельными стальными валками, вращающимися навстречу друг к другу (рисунок 9).

Для дробления хрупких пород невысокой и средней прочности (известняка, боксита, угля и др.) применяют молотковые дробилки, основной частью которых (рисунок 10) является вращающийся с большой скоростью (500-1000 об/мин) ротор – вал с закрепленными на нем стальными пластинами – молотками. Дробление материалов в дробилках такого типа происходит под действием многочисленных ударов молотков по падающим кускам материала.



1 - рама; 2 - дробящие валки; 3 - подшипники; 4 -салазки; 5 -тяга с пружиной; 6 - регулировочные прокладки

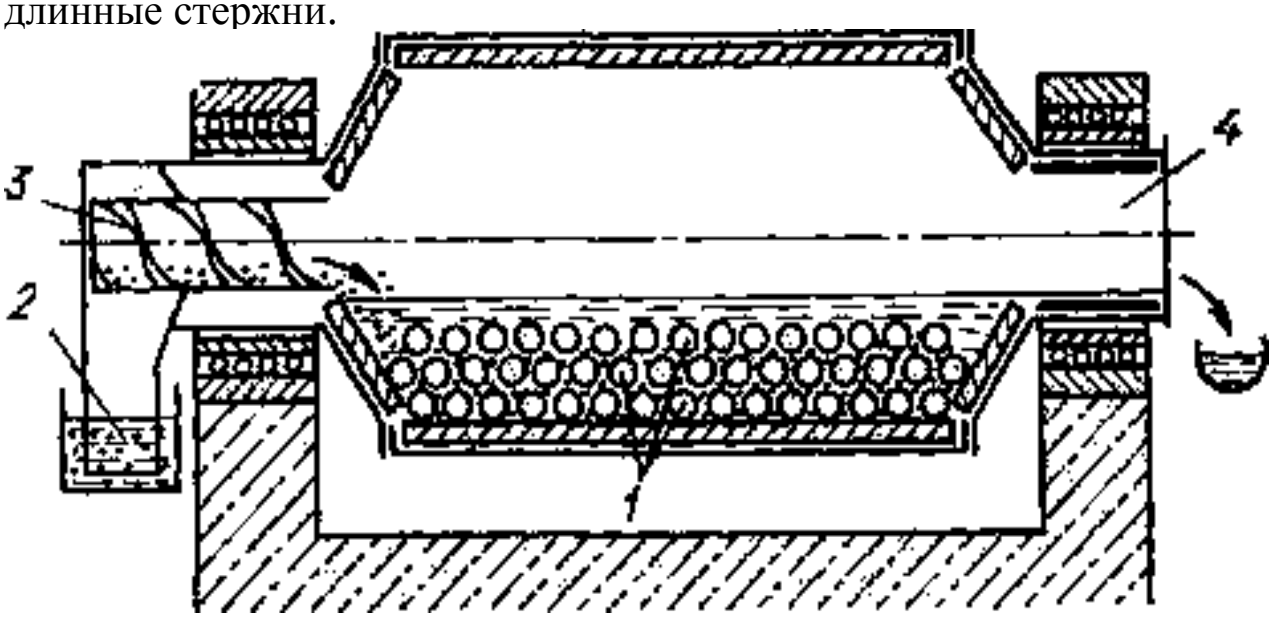
Рисунок 9- Валковая дробилка



1- ротор; 2 – пластины - молотки; 3 - загрузочное отверстие; 4 - колосниковая решетка

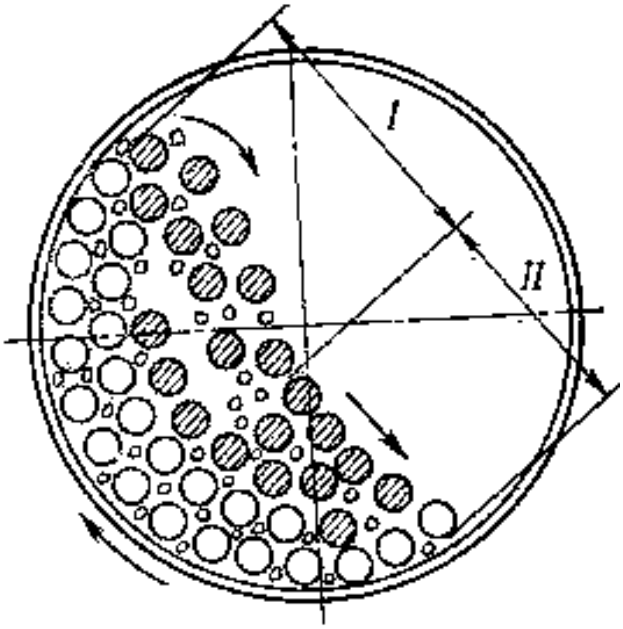
Рисунок 10- Молотковая дробилка

Для измельчения руд обычно используют **шаровые** (рисунок 11) или **стержневые мельницы**, представляющие собой вращающиеся вокруг горизонтальной оси цилиндрические диаметром 3 -4 м, в которых вместе с кусками руды находятся стальные шары или длинные стержни.



1- стальные шары; 2 - исходная руда; 3 – загрузочное устройство; 4 - разгрузочная цапфа

Рисунок 11- Продольный разрез шаровой мельницы:



I -участок падения шаров и кусочков руды; II - участок скатывания

Рисунок 12- Поперечный размер мельницы

В результате вращения с относительно высокой частотой (~20 мин$^{-1}$) шары или стержни, достигнув определенной высоты скатываются или падают вниз (рисунок 12), осуществляя измельчение кусочков руды между шарами или между шарами и поверхностью барабана. Мельницы работают непрерывном режиме - загрузка рудой происходит через одну пустотелую цапфу, а разгрузка -через другую. Как правило, измельчение осуществляют в водной среде, благодаря чему не только устраняется пылевыделение, но и повышается производительность мельниц. В процесс измельчения происходит автоматическая сортировка частиц по крупности - мелкие переходят во взвешенное состояние и в вид пульпы (смеси частиц руды с водой) выносятся из мельницы, более крупные, которые не мог находиться во взвешенном состоянии, остаются в мельнице и измельчаются дальше. Для получения высококачественных концентратов большая часть железных руд перед обогащением измельчается до крупности меньше 0,074 мм.

Контрольные вопросы:

1 Методы подготовки различных руд к плавке.
2 Назначение и принцип работы щековой дробилки.
3 Назначение и принцип работы валковой дробилки.
4 Назначение и принцип работы молотковой дробилки.
5 Назначение и принцип работы шаровой мельницы.

1.8 Грохочение и классификация руд

1.8.1 Грохочение и классификация

Дробление и измельчение почти всегда сопровождаете **грохочением** и **классификацией**-процессами, цель которых - разделение кусков и частиц руды по крупности. Отличие **грохочения** от **классификации** заключается в том, что при **грохочении** производят сортировку кусков на ситах, а **классификацией** разделяют мелкие кусочки и части (меньше 1-3 мм) в водной или, реже, в воздушной среде.

Грохоты - аппараты для грохочения делятся на неподвижные и с движущимися ситами.

Неподвижный колосниковый грохот (рисунок 13)

представляет собой решетку, составленную из стальных параллельных пластин с зазорами между ними. Для обеспечения перемещения материала по грохоту его устанавливают наклонно под углом 40°. Куски, размеры которых меньше расстояния между колосниками, проваливаются под решетку, а более крупные сходят с нижнего края грохота. Неподвижные колосниковые грохоты применяют обычно для сортировки крупной руды. Недостатком неподвижных грохотов является их малая эффективность грохочения (50 %), т.е. только половина мелких кусков материала, которые могут пройти через отверстия решетки, отсортировывается, а другая половина остается в крупной фракции.

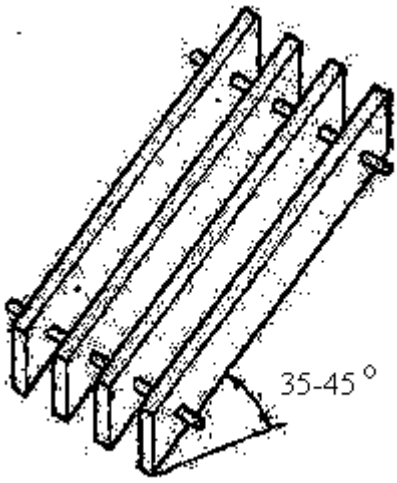


Рисунок 13- Неподвижный колосниковый грохот

Значительно более высокой эффективностью грохочения обладают подвижные грохоты: вращающиеся и вибрационные.

Вращающиеся грохоты выполнены в виде барабанов, вращающихся вокруг горизонтальной или наклонной оси, с конической или цилиндрической перфорированной поверхностями (рисунок 14).

Вибрационные грохоты подразделяют на **жирационные** (рисунок 15), в которых вибрации создаются в результате вращения эксцентрикового вала, **инерционные** (рисунок 16), в которых вибрации возникают при вращении вала с закрепленными на нем неуравновешенными грузами, и **грохоты с электромагнитными вибраторами** (рисунок 17). **Вибрационные грохоты** имеют наиболее высокую эффективность грохочения (90 -95%).

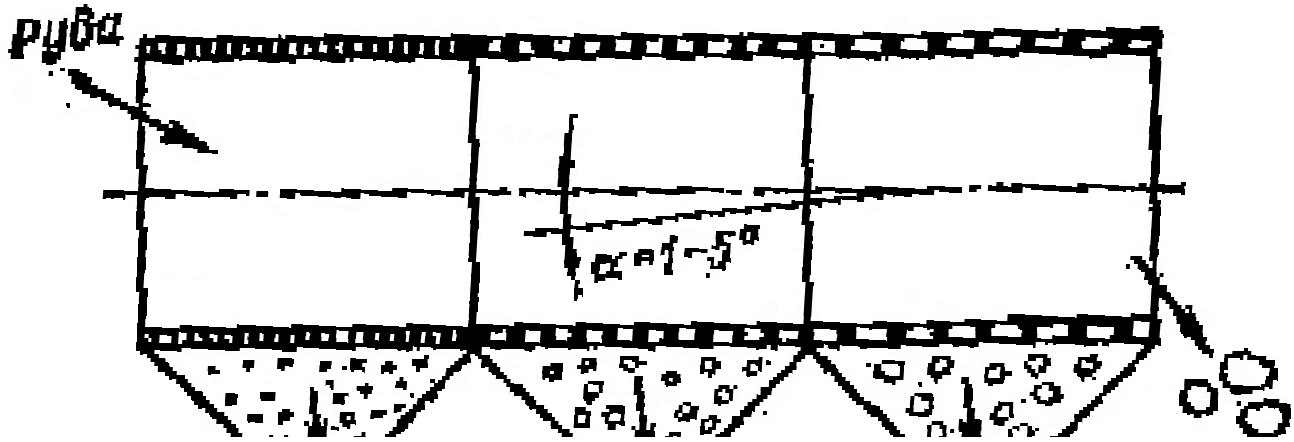
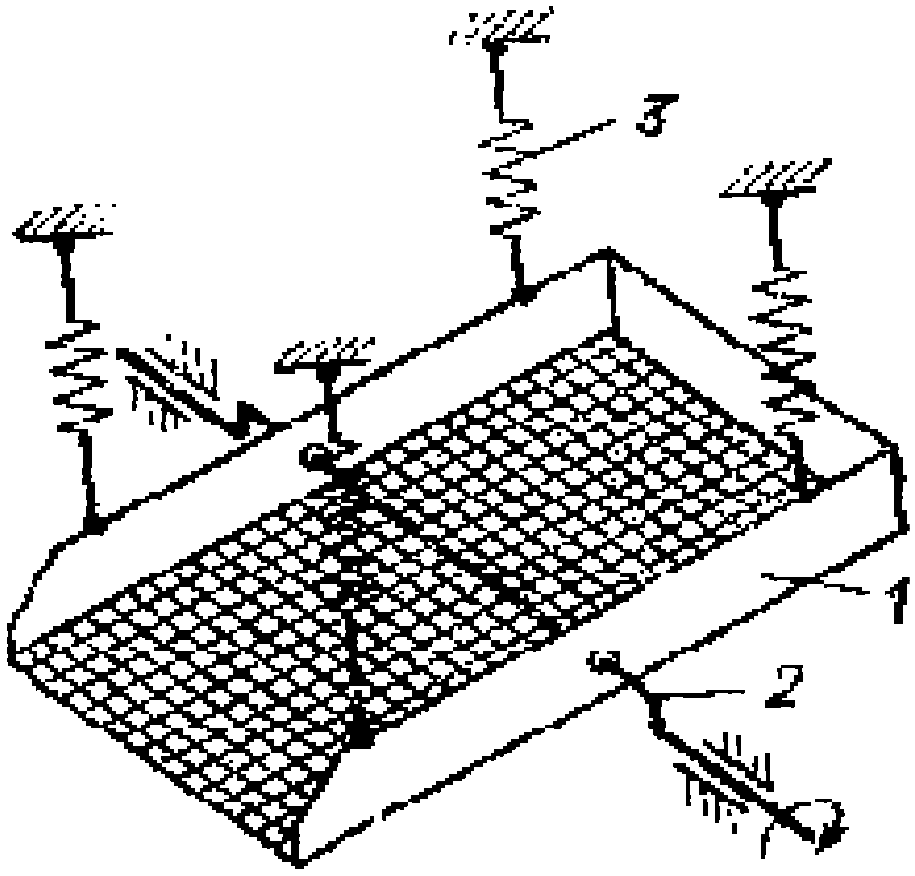


Рисунок 14- Барабанный грохот



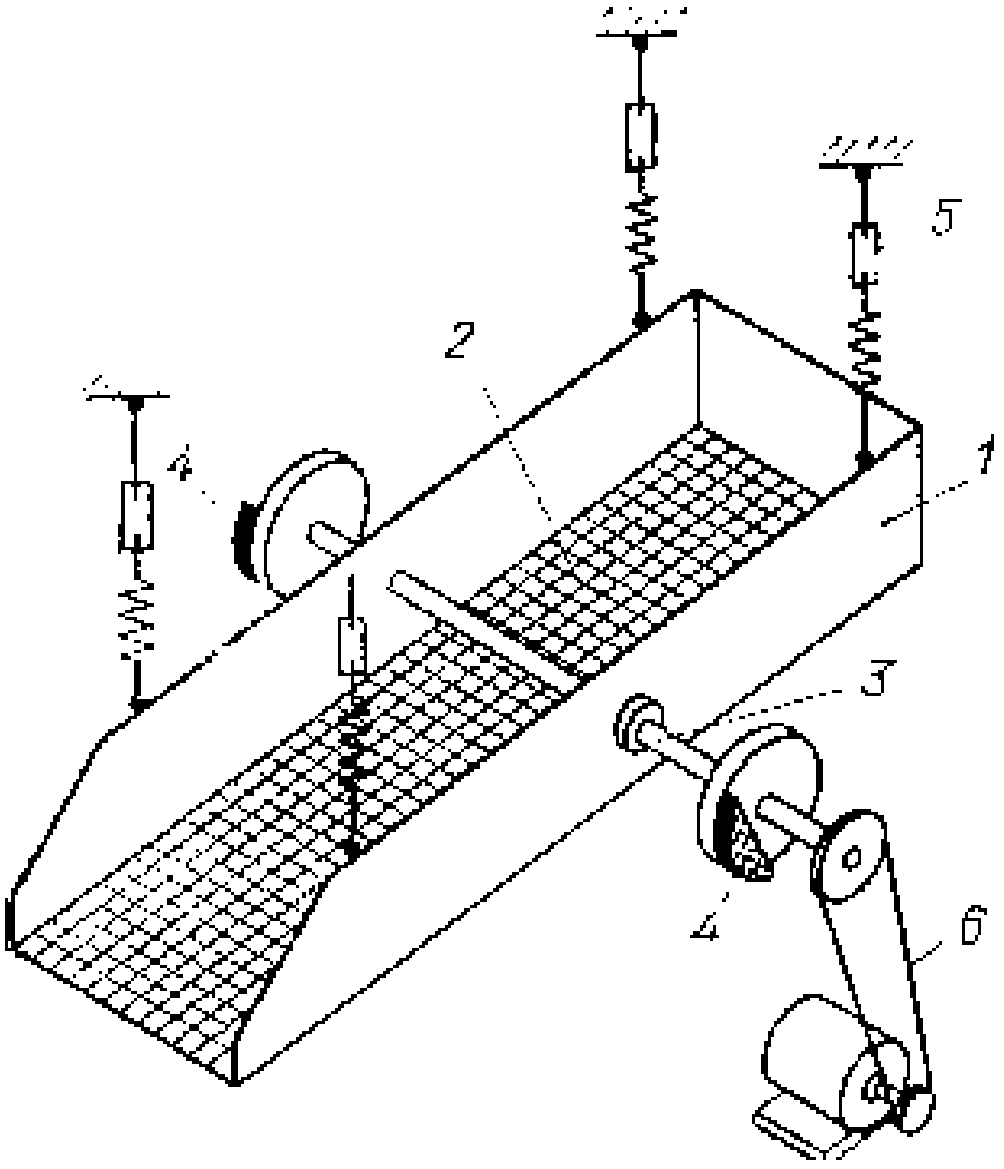
1-короб с ситом, 2 -эксцентриковый вал, 3- пружинные рессоры

Рисунок 15- Схема жирационного грохота

Теоретической основой классификации является использование закона различной скорости падения массы в газообразной или в жидкой (водной) среде:

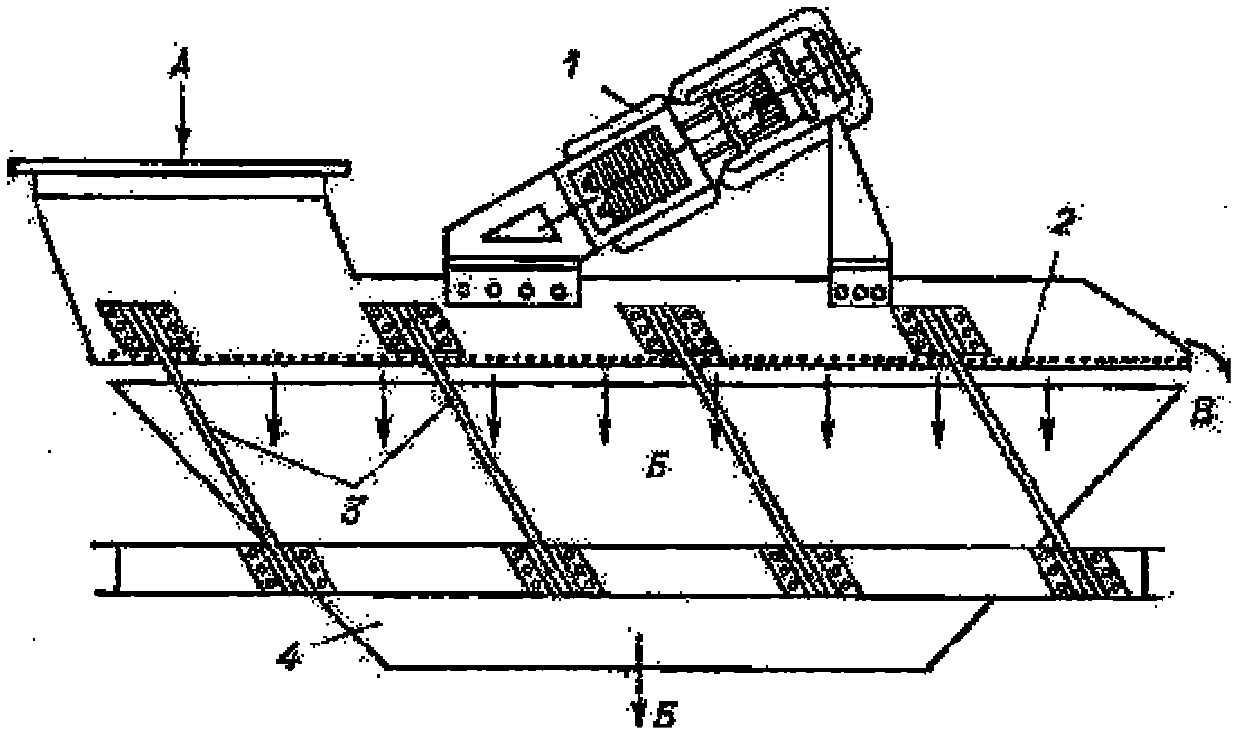
$$W = \sqrt{\frac{3}{4} g \times \frac{d(\rho - \Delta)}{\xi \Delta}}$$

Где ξ- коэффициент сопротивления; $\boldsymbol{p}$, Δ - плотности соответствующих частиц и среды; ***d***-средний размер частиц; g - ускорение силы тяжести (свободного падения).



1- короб; 2 - сито; 3, 4- вал с неуравновешенными грузами; 5 - рессоры с регулировочными стяжками; 6-привод

Рисунок 16- Инерционный грохот

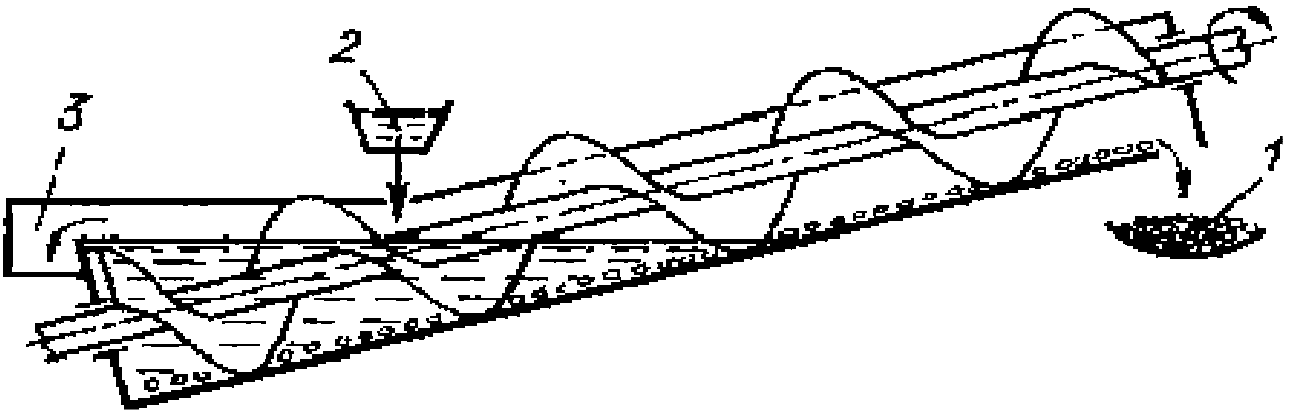


А - загрузка; Б - мелкая фракция; В - крупная фракция;
1 - вибратор; 2 -сито; 3 - пластинчатые рессоры; 4 - направляющая воронка

Рисунок 17- Грохот с электромагнитным вибратором

Принцип работы различных классификаторов одинаков: в сосуд, заполненный водой до краев (глубиной 300 - 500 мм) непрерывно подают пульпу. Самые крупные частицы руды быстро оседают на дно сосуда, а мелкие, находящиеся во взвешенном состоянии вместе с избытком пульпы удаляются из классификатор через сливной порог. При помощи специального устройства из классификатора извлекаются и осевшие частицы. В спиральном классификаторе, наиболее распространенном на обогатительных фабриках, для удаления осевшей фракции (песков) применяют вращающуюся спираль (рисунок 18). Практика работы дробильно-обогатительных фабрик показала, что работа дробилок и мельниц значительно улучшается (увеличивается производительность и снижается удельный расход электроэнергии), если дробление и измельчение сопровождается грохочением и классификацией. Применяют две схемы такой совместной работы. При дроблении в открытом цикле из руды вначале в результате грохочения удаляются мелкие куски (меньше разгрузочной щели дробилки), а на дробление направляется

только крупная фракция.



1- пески; 2 - пульпа; 3 - слив

Рисунок 18- Спиральный классификатор

При дроблении в замкнутом цикле для увеличения производительности дробилки разгрузочную щель делают больше, чем заданный размер кусков. Материал заданной крупности получают в результате контрольного грохочения. Крупную фракцию направляют на повторное дробление. Мельницы работают в паре с классификаторами, как правило, в замкнутом цикле.

Контрольные вопросы:

1 Назначение и принцип работы неподвижного колосникового грохота.

2 Назначение и принцип работы барабанного грохота.

3 Назначение и принцип работы жирационного грохота.

4 Назначение и принцип работы инерционного грохота.

5 Назначение и принцип работы грохота с электромагнитным вибратором

6 Назначение и принцип работы спирального классификатора.

1.9 Обогащение руд

1.9.1 Обогащение руд

Целью обогащения руд является повышение в них концентрации полезного элемента (железа) путем удаления максимально возможного количества пустой породы. Эффективность обогащения железных руд иллюстрируется приведенными ниже данными:

Содержание железа в рудном материале, %	**45**	**65**
Расход на выплавку 1 т чугуна, кг:		
рудного материала	**2089**	**1469**
известняка	**605,5**	**215,3**
Выход шлака: кг/т чугуна	**1211,3**	**329 2,3**

Как видно из приведенных данных, при увеличении содержания железа в рудном материале с 45 до 65 % в результате уменьшения удельных расходов руды и флюсов на выплавку 1 т чугуна. Значительно снижается выход шлака - более, чем в 4 раза, что способствует существенному уменьшению расхода кокса.

В настоящее время >90 % железных руд, направляемых в доменную плавку, подвергают обогащению. Применяемые в горнорудной промышленности разнообразные способы обогащения основаны на общем принципе разделения зерен полезного минерала и пустой породы - использовании различия в каком-то свойстве этих двух частей руды (плотности, магнитной восприимчивости, смачиваемости и др.). Наиболее распространенными способами обогащения железных руд являются: промывка, гравитационное, электромагнитное и флотация.

Промывку применяют для обогащения руд с глинистой и песчаной пустой породой. Обычно для этой цели используют вращающиеся барабаны (бутары). При перемещении руды от одного конца барабана до другого под действием многочисленных ударов кусков руды друг о друга пустая порода разрушается и смывается струями воды. В том случае, когда имеется существенное различие плотностей полезного минерала и пустой породы, применяют гравитационное обогащение. В последние годы все шире применяют статическое гравитационное обогащение (в тяжелых суспензиях), принцип которого заключается в том, что измельченную руду погружают в резервуар с жидкостью, имеющей плотность $\rho_{ж}$ больше плотности пустой породы, но ниже плотности рудного минерала: $\rho_{п.п} < \rho_{ж} < \rho_{м}$. В этом случае пустая порода всплывает на поверхность жидкости, а зерна полезного минерала опускаются на дно резервуара. В качестве такой тяжелой жидкости (~3 г/см^3) используют обычно смесь воды с тонкоизмельченным ферросилицием.

Разнообразные методы динамического гравитационного обогащения основаны на различии скоростей падения частиц различной массы в жидкости, как в случае классификации. Но при классификации разделяют зерна одинаковой плотности, но разного размера, а при обогащении разделяют зерна одинакового размера, но неодинаковой плотности. При гравитационном обогащении используют аппараты, аналогичные классификаторам. Ниже дано описание одного из методов гравитационного обогащения отсадки. Дробленую руду помещают на неподвижную решетку 1, закрепленную в верхней части камеры, заполненной водой (рисунок 19).

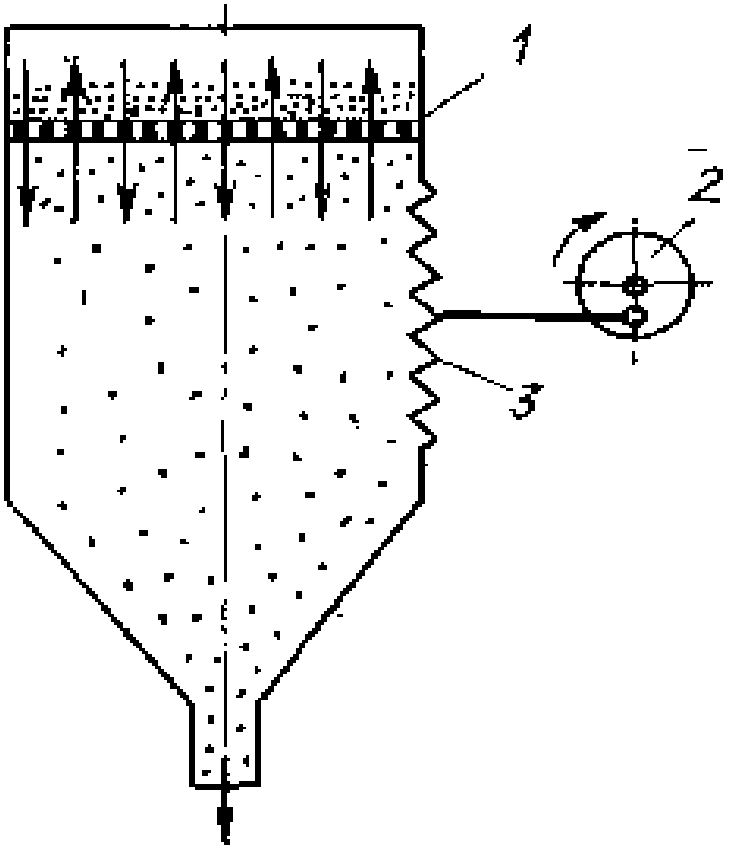


Рисунок 19- Схема отсадочной машины

Кривошипно-шатунный механизм 2 сообщает диафрагме 3 колебательные движения, благодаря чему периодически изменяется уровень воды. Когда диафрагма входит внутрь камеры, поток воды движется вверх через слой материала на решетке, взвешивая частички руды. При этом скорость перемещения более легких (представляющих пустую породу) больше, чем более тяжелых зерен (полезного минерала). При движении потока воды вниз быстрее опускаются тяжелые зерна. Через некоторое время в результате

такого попеременного движения потока воды через слой руды происходит расслаивание его - в нижней части, ближе к решетке скапливаются тяжелые зерна концентрата, а в поверхностном слое сосредотачиваются зерна пустой породы, которые смываются с решетки поверхностным потоком воды.

В некоторых случаях при обогащении окисленных железных руд применяют флотацию. Метод основан на различии поверхностных свойств частиц рудного минерала и пустой породы. Пульпу из воды и тонкоизмельченной руды с добавкой пеноогбразователей и собирателей перемешивают пузырьками воздухе и резервуаре. Смачиваемые частицы пустой породы оседают на дне и периодически убираются, а не-смачиваемые частицы рудного минерала прилипают к пузырькам газа под влиянием поверхностно-активных веществ и всплывают на поверхность в виде пены, которую снимают вращающимися гребками. Способ позволяет из окисленных железных руд получить концентрат с содержанием железа до 70 %, но в основном используется для обогащения руд цветных металлов.

Магнитное обогащение. Метод основан на различии магнитных свойств железосодержащих минералов и частиц пустой породы. Большую часть железорудного концентрата в нашей стране получают именно этим способом. Магнитную сепарацию можно применять для всех рудных минералов, но лучшие результаты получаются при обогащении магнитных железняков. Для обогащения немагнитных бурых и красных железняков необходимо их сначала подвергнуть магнетизирующему обжигу при 600 - 800 °С в восстановительной атмосфере в трубчатых вращающихся печах, реакторах с кипящим слоем, шахтных печах, вихревых камерах.

После такого обжига Fe_2O_3 частично переходит в магнитный оксид Fe_3O_4. Мокрое, сухое или комбинированное обогащение проводят в магнитных сепараторах различных конструкций - ленточных, кольцевых, роликовых, шкивных и барабанных. Наибольшее распространение получили барабанные сепараторы с постоянными магнитами. Схема, поясняющая принцип магнитного обогащения, приведена на рисунке 20.

Окускование железных руд. Для использования в доменной печи полученный в результате обогащения мелкий железорудный концентрат должен быть превращен в прочный кусковой материал, который не истирался бы при опускании в печи и не забивал бы

проходы для поднимающихся газов. Наиболее распространенными способами окускования являются агломерация и производство окатышей (окомкование).

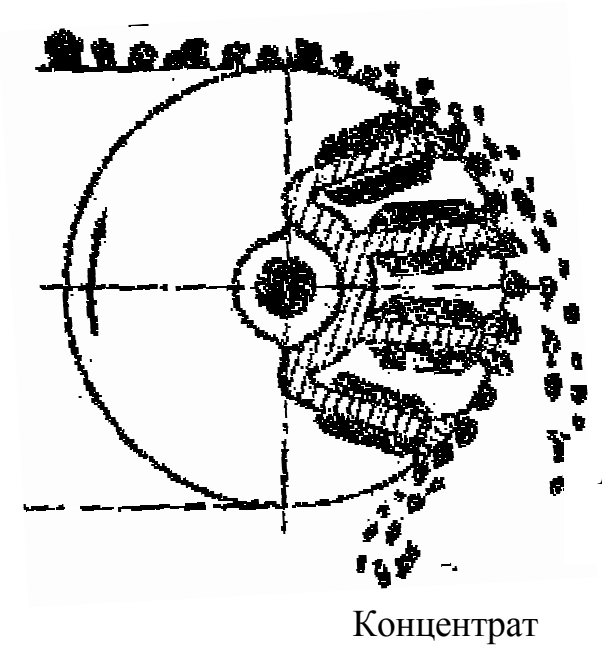
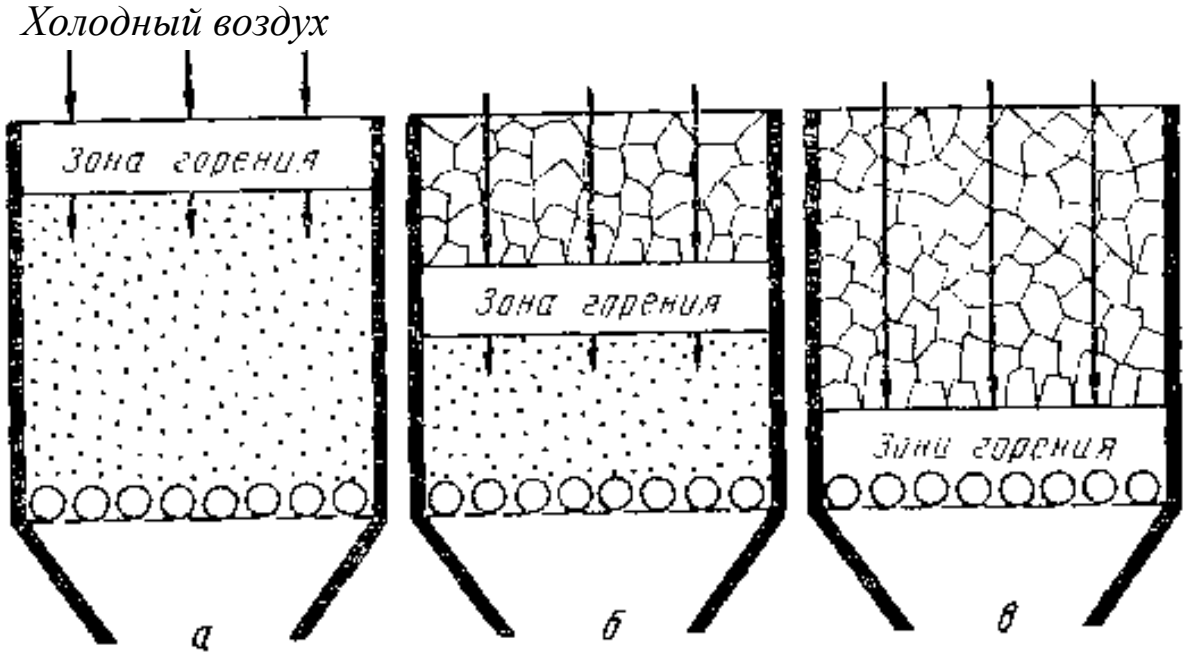


Рисунок 20- Схема магнитного обогащения крупных руд

Агломерация - процесс окускования мелких железорудных материалов - осуществляется путем сжигания в слое спекаемого материала или за счет подвода тепла извне. При агломерации в шихту можно ввести флюсы и другие полезные добавки, удалить вредные примеси (серу и частично мышьяк) и получить пористый, прочный и хорошо восстанавливаемый в доменной печи материал - агломерат. Шихту, состоящую из рудного концентрата или мелкой железной руды, колошниковой пыли, коксовой мелочи и известняка смешивают, увлажняют и загружают слоем 200-350 мм на колосниковую решетку, на которую предварительно загружена «постель» - слой мелкого агломерата. Затем горелкой поджигают находящийся в верхнем слое шихты кокс и включают вентилятор (эксгаустер), который создает под колосниковой решеткой разрежение 7-10 КПа. Горение топлива шихты за счет кислорода просасываемого через слой шихты воздуха идет тонкой (15-30 мм) горизонтальной полосой, которая постепенно перемещается вниз со скоростью 10- 40 мм/мин, нагревая и спекая шихту в агломерат (рисунок 21).

При спекании шихты топливо сгорает без пламени и проходящий через слой раскаленного агломерата воздух охлаждает его, нагреваясь до высокой температуры. Достигаемой при сгорании топлива температуры (более 1400 °С) достаточно для частичного оплавления кусочков шихты и сваривания их между собой.



а - в начале процесса после зажигания шихты горячие газы из зоны горения подогревают шихту; б - зона горения опускается вниз; в - заключительная стадия образования агломерата, который охлаждается просасываемым воздухом

Рисунок 21- Схема агломерационного процесса

Процесс спекания тонкого слоя шихты можно разделить на несколько стадий.

1.Подготовительную, при которой холодный слой шихты нагревается проходящими через него горячими газами и испаряющаяся влага конденсируется в холодных нижних слоях, а верхние слои все более подсушиваются и нагреваются.

2.Стадию сгорания, при которой в сухом слое воспламеняется топливо, частично восстанавливаются оксиды железа и образуются жидкие фазы, скрепляющие отдельные кусочки железной руды.

3.Стадию охлаждения, при которой топливо в слое уже сгорело и спекшийся материал охлаждается поступающим сверху воздухом.

Процесс спекания заканчивается после того, как все слои сверху

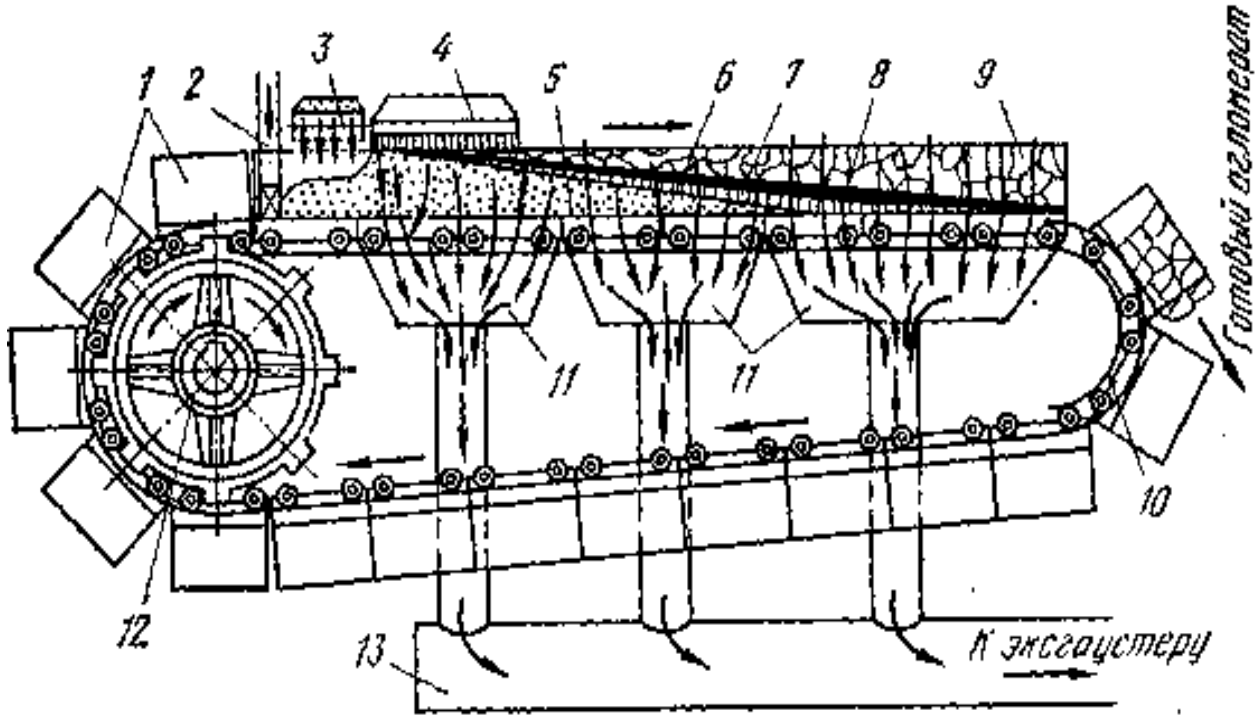
вниз пройдут эти стадии.

При агломерации протекают следующие химические процессы: топливо сгорает до оксида углерода последовательно по реакциям: $C+O_2=CO_2$ и $CO_2+C = 2CO$, который восстанавливает Fe_2O_3 в магнитный Fe_3O_4, а его, в свою очередь, в FeO.

При высокой температуре происходит взаимодействие магнитного оксида железа с кремнеземом.

Образующийся фаялит $2FeO\text{-}SiO_2$ имеет температуру плавления 1265 °С, а при добавке в шихту известняка также образуются железокальциевые оливины с температурой плавления 1130°С и другие легкоплавкие соединения, сваривающие более тугоплавкие твердые частицы руды между собой. В процессе спекания шихты удаляется около 95 % S за счет разложения сульфидов (FeS_2) и сульфатов ($CaSO_4$, $BaSO_4$), фосфор не удаляется.

Спекание шихты проводят на ленточных агломерационных машинах (рисунок 22).



1 - спекательные тележки-паллеты; 2 - укладчик постели; 3 - челноковый питатель ленты шихтой; 4 - газовый зажигательный горн; 5 - постель; 6 - зона сырой шихты; 7 - зона сушки и подогрева шихты; 8 - зона горения твердого топлива; 9 - зона готового агломерата; 10 - разгрузочный конец машины; 11-вакуум-камеры; 12 - ведущая звездочка привода ленты; 13 - сборный газопровод

Рисунок 22- Схема ленточной агломерационной машины АКМ-800

Основная часть машины - бесконечная лента, составленная из тележек - паллет, каждая из которых представляет металлический ящик с двумя бортами и дном в виде колосниковой решетки. Паллеты движутся на роликах по рельсам. Под верхним рельсовым путем машины расположены короба воздухопровода, связанные с отсасывающим вентилятором - эксгаустером. Над лентой расположены два бункера - питателя для загрузки на колосниковую решетку постели из мелкого агломерата и шихты. Рядом расположен зажигательный горн для поджигания топлива в шихте.

Агломерационная машина АКМ-800 длиной 102 м, шириной паллет до 8 м и скоростью их движения 2 - 12 м/мин, имеет площадь спекания до 800 $м^2$ и может производить до 30000 т агломерата в сутки. Обслуживающие машину 1 или 2 эксгаустера обеспечивают просасывание воздуха в количестве до 9000 $м^3$/мин при разрежении 7,8 - 9,8 КПа.

Агломерационная фабрика включает систему подачи руды и кокса, помольное, смесительное и сортировочное отделения. Все материалы перемещаются транспортерами. Применение агломерата в доменной плавке позволяет экономить кокс. В связи с тем, что на рудниках все больше увеличивается количество пылеватых руд, значение агломерации возрастает еще больше и в настоящее время доля агломерата в железорудной шихте доменных печей составляет в нашей стране примерно 90 %.

1.9.2 Производство окатышей

Окомкование тонкоизмельченного рудного концентрата на агломерационных машинах не всегда выгодно из-за снижения их производительности и качества агломерата. Поэтому из таких концентратов чаще получают окатыши, используемые как в доменной печи, так и для получения металлизированных окатышей.

Процесс производства окатышей состоит из получения сырых (мокрых) окатышей и их упрочнения путем подсушки и обжига. Рудный концентрат увлажняют, в шихту добавляют связующее вещество - бентонит (мелкодисперсную глину), а при производстве офлюсованных окатышей - известь и после перемешивания окомковывают в грануляторе. Гранулятор представляет собой вращающийся барабан или чашу большого диаметра, которые поставлены под углом к горизонту 2-3,5 и 45-60° соответственно.

Шихтовый материал слипается в комья и при вращении комки окатываются до сферической формы. В зависимости от режима вращения гранулятора сырые окатыши могут иметь размер от 2 до 30 мм. Затем их подвергают сушке при 300-600 °С и упрочняющему обжигу при 1200-1300°С в шахтных печах, конвейерных или кольцевых обжиговых машинах, а иногда и на агломерационных лентах. В результате обжига образуется либо керамическая связка, либо происходит частичное оплавление поверхности частиц и их сваривание. Окатыши получаются более прочными, чем агломерат, и хорошо выдерживают транспортировку и перегрузки без значительных разрушений.

Контрольные вопросы:

1 Назначение и принцип магнитного обогащения.
2 Назначение и принцип агломерации.
3 Назначение и принцип окускования железных руд.
4 Процесс спекания шихты.
5 Назначение и принцип работы агломерационной фабрики.
6 Из чего состоит процесс производства окатышей?

1.10 Основные понятия металлургии. Цветная и черная металлургия

1.10.1 Понятия металлургии

Цветная металлургия – это отрасль промышленности, включающая в себя добычу и обогащение руд, производство и обработку цветных металлов и их сплавов. Помимо основной продукции, отрасль производит и побочную - в виде ряда химических соединений, минеральные удобрения, стройматериалы и т.п. Порядка ¼ серной кислоты, необходимой для технологических процессов, получается в ходе комплексной переработки сырья.

Металлы и их сплавы повсеместно используются для изготовления конструкций машин, оборудования, инструмента и т. д. Несмотря на широкий круг искусственно созданных материалов (керамики, клеев), металлы служат основным конструкционным материалом и в обозримом будущем по-прежнему будут доминировать.

Металлы обычно делят на две большие группы: железо, сплавы

железа (сталь и чугун), марганец и хром называют черными металлами, а остальные металлы и их сплавы - цветными. Термин цветные металлы не следует понимать буквально. Фактически существует лишь два цветных металла: розовая медь и желтое золото, а в отношении же остальных металлов можно говорить не об их цвете, а об их различных оттенках, чаще всего серебристо-серого или красного тонов. Многочисленные цветные металлы в свою очередь подразделяются по некоторым условным признакам на ряд групп и подгрупп (таблица 2).

Таблица 2-Промышленная классификация металлов

Группа	**Подгруппа**	**Металлы**
Черные металлы		**Fe, Mn, Cr** **Железо и его сплавы – чугуны и стали, марганец, хром**
Цветные металлы	**Тяжелые**	**Cu, Ni, Pb, Zn, Sn** **медь, никель, свинец, цинк, олово**
	Легкие	**Al, Mg, Ti, Be, Ca, Sr,** **алюминий, магний, титан, бериллий, кальций, стронций,** **Ba, Li, Na, K, Rb,** **Cs барий, литий, натрий, калий, рубидий, цезий**
	Малые (младшие)	**Co, Cd, Sb, Bi, Hg, As** **кобальт, кадмий, сурьма, висмут, ртуть, мышьяк**
	Благородные	**Au, Ag, Pt, Os, Ru, Rh, Pd** **золото, серебро, платина, осьмий, рутений, родий, палладий**
	Тугоплавкие	**W, Mo, V, Ta, Nb,** **вольфрам, молибден, ванадий, тантал, ниобий,** **Zr, Hf** **цирконий, гафний,**
	Редкоземельные	**Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd** **скандий, иттрий, лантан, церий, празеодим, неодим,** **Sm, Eu, Gd, Tb, Yb**

		самарий, европий, гадолиний, тербий, иттербий, Dy, Ho, Er, Tu, Lu диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, лютеций
	Рассеянные	**Ge, Ga, Tl, Re, Se, Te, In германий, галлий, таллий, рений, селен, теллур, индий**
	Радиоактивные	**U, Ra, Ac, Po, Th, Pa уран, радий, актиний, полоний, торий, протактиний**

В природе металлы встречаются как в чистом виде, так и в рудах, оксидах и солях, в таблице 3 приведены важнейшие минералы некоторых цветных и редких металлов. В чистом виде встречаются химически устойчивые элементы (Pt, Au, Ag, Cu). Масса наибольшего самородка меди составляет 420 т, серебра – 13,5 т, золота – 112 кг.

Таблица 3-Промышленные минералы руд цветных и редких металлов

Название минерала	**Химическая формула**	**Содержание основного металла, %**	**Примеси**
Алюминий			
Диспор[1]	**$Al_2O_3 \cdot H_2O$**	**85 Al_2O_3**	**-**
Бемит[2]	**$Al_2O_3 \cdot H_2O$**	**85 Al_2O_3**	**-**
Гидраргиллит (гиббсит)[3]	**$Al_2O_3 \cdot .H_2O$**	**65,4 Al_2O_3**	**-**
Алунит	**$K \cdot Al_3[SO_4]_2[OH]$**	**37 Al_2O_3**	**-**
Нефелин[4]	**$Na[AlSiO_4]$**	**34 Al_2O_3**	**-**
Каолинит	**$Al_4[Si_4O_{10}][OH]_8$**	**до 40 Al_2O_3**	**-**
Силлиманит (кианит)	**$Al_2O_3 \cdot SiO_2$**	**63 Al_2O_3**	**-**
Вольфрам			
Вольфрамит	**(Mn, Fe)WO_4**	**60,6 W**	**-**

Ферберит	**$FeWO_4$**	**60,5 W**	**-**
Гюбнерит	**$MnWO_4$**	**60,7 W**	**-**
Шеелит	**$CaWO_4$**	**63,9 W**	**-**
	Медь		
Халькопирит	**$CuFeS_2$**	**34,5**	**-**
Борнит	**Cu_5FeS_4**	**Cu**	**-**
Ковеллин	**CuS**	**63,3**	**-**
Халькозин	**Cu_2S**	**Cu**	**-**
Куприт	**Cu_2O**	**66,4**	**-**
Тенорит	**CuO**	**Cu**	**-**
Малахит	**$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$**	**79,8**	**-**
Азурит	**$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$**	**Cu**	**-**
Хризоколла	**$CuSiO_3 \cdot 2H_2O$**	**88,8**	**-**
		Cu	
		79,8	
		Cu	
		57,4	
		Cu	
		55,3	
		Cu	
		36,1	
		Cu	
	Молибден		
Молибденит	**MoS_2**	**60 Mo**	**-**
Ферромолибдит	**$Fe[MoO_4]_3 \cdot 7H_2O$**	**60 Mo**	**-**
Вульфенит	**$PbMoO_4$**	**25 Mo**	**-**
Повеллит	**$CaMoO_4$**	**45 Mo**	**-**
	Никель		
Пентландит	**$(Fe,Ni)_9S_8$**	**22-42**	**до 1-3 %**
Миллерит	**NiS**	**Ni**	**Co, Pt**
Никелин	**NiAs**	**64,7 Ni**	**-**
Гарниерит	**$Ni_4[Si_4O_{10}][OH]_4 \cdot 4H_2$**	**до 44**	**часто U**
Непуит	**O**	**Ni**	**-**
(ревденсит)	**$(Ni,Mg)_6[Si_4O_{10}][OH]_8$**	**35,7 Ni**	**-**
		до 40	
		Ni	
	Свинец		
Галенит	**PbS**	**86,6 Pb**	**до 2 % Sb,**
Церуссит	**$PbCO_3$**	**77,6 Pb**	**Bi, Ag**
Англезит	**$PbSO_4$**	**68,3 Pb**	**-**
			-
	Титан		
Ильменит	**$FeTiO_3$**	**52,65**	**26,54 Fe**
Перовскит	**$CaTiO_3$**	**TiO_2**	**Y, Nb, Mn,**

Сфен или титанит **Рутил**	**$CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$** **$TiO_2$**	**58,7 TiO_2** **38,8 TiO_2**	**Mg** **-** **-**
Цинк			
Сфалерит **Вуртцит** **Смитсонит** **Каламин**	**ZnS и (Zn, Fe)S** **ZnS (гекс.)** **ZnCO3** **$Zn_4[SiO_7][OH_2] \cdot H_2O$**	**67 Zn** **63 Zn** **52 Zn** **53,7 Zn**	**Cd, In, Ga, Ge, C** **-** **-** **-**
Цирконий			
Циркон	**$ZrSiO_4$**	**67 ZrO_2**	**-**

[1] Устойчив при 275-415 ºС. [2] Устойчив в интервале 130-385 ºС. [3] Устойчив до 130 ºС. [4] Содержание SiO_2 бывает на 5-10 % больше, чем найденное по приведенной формуле.

Свойства металлов разнообразны. Ртуть замерзает при температуре минус 38,8 °С, вольфрам выдерживает рабочую температуру до 2000 °С ($T_{пл}$ = 3420 °С), литий, натрий, калий легче воды, а иридий и осмий - в 42 раза тяжелее лития. Электропроводность серебра в 130 раз выше, чем у марганца. Вместе с тем металлы имеют характерные общие свойства. К ним относятся:

- высокая пластичность;
- высокие тепло- и электропроводность;
- положительный температурный коэффициент электрического сопротивления, означающий рост сопротивления с повышением температуры и сверхпроводимость многих металлов (около 30) при температурах, близких к абсолютному нулю;
- хорошая отражательная способность (металлы непрозрачны и имеют характерный металлический блеск);
- термоэлектронная эмиссия, т. е. способность к испусканию электронов при нагреве;
- кристаллическое строение в твердом состоянии.

1.10.2 Цветная и черная металлургия Республики Казахстан

Черная металлургия сравнительно молодая отрасль тяжелой промышленности Казахстана. Она появилась лишь в годы Второй мировой войны и в настоящее время представлена предприятиями полного и неполного цикла производства. Они дают чугун, сталь, изделия проката и ферросплавы.

По запасам железной руды Казахстан занимает восьмое место в мире. Его доля в мировых запасах составляет 6%. Кроме значительных запасов, другим преимуществом казахстанской железной руды является ее довольно высокое качество. Из 8,7 млрд. тонн железной руды 73,3% запасов являются легко добываемыми. Более 70% добываемой в стране железной руды уходит на экспорт. Черная металлургия Казахстана производит более 12,5 % республиканского объема промышленной продукции.

Флагманом индустрии республики является Карагандинский металлургический комбинат "Испат-Кармет". Предприятие имеет полный металлургический цикл и специализируется на выпуске различных видов проката черных металлов - листового, сортового, белой жести, труб и т.д. Металл этого комбината экспортируется в станы СНГ и дальнего зарубежья. В Казахстане имеются большие запасы хромитовых руд, на базе которых работают ферросплавные заводы республики..

Крупнейшее предприятие черной металлургии республики Карагандинский металлургический комбинат в г. Темиртау. Он объединяет два завода полного цикла производства, использующего привозные железорудные концентраты из Костанайской области, и передельной металлургии, или неполного цикла производства, работающего на металлоломе. Комбинат выпускает чугун, сталь, трубы, рельсы, тонколистовое железо.

Важной отраслью черной металлургии Казахстана является добыча и обогащение железных руд на Соколовско-Сарбайском (г. Рудный), Лисаковском и Качарском горно-обогатительных комбинатах в Костанайской области. Отсюда концентраты железных руд миллионами тонн отправляются в Темиртау и Магнитогорск.

В республике развивается и качественная черная металлургия. Она представлена ферросплавными заводами в Актюбинске и Аксу. Первый из них работает на хромитах Хромтау и выпускает феррохром, второй на привозных кварцитах с Урала и выпускает ферросилиций. Оба завода построены в городах, где имеются крупные тепловые электростанции, так как производство ферросплавов отрасль энергоемкая.

Цветная металлургия. Удельный вес цветной металлургии в общем объеме промышленного производства превышает 12%. По уровню производства Казахстан входит в число крупных в мире производителей и экспортеров рафинированной меди. Доля

республики в мировом производстве меди составляет 2,3%. При этом, практически вся производимая в стране медь экспортируется за рубеж. Основными импортерами казахстанской меди являются Италия, Германия и другие страны. Казахстан является третьим среди новых независимых государств, производителем золота, добыча и производство которого увеличивается с каждым годом. В стране зарегистрировано свыше 170 золотоносных месторождений.

Главные отрасли цветной металлургии Казахстана медная, свинцово-цинковая и недавно появившиеся алюминиевая и титаномагниевая. Каждая из этих отраслей имеет важное межгосударственное значение и представлена рудниками и карьерами, обогатительными фабриками и заводами, которые вместе нередко образуют крупные комбинаты. Такая форма организации производства цветных металлов в Казахстане связана с особенностью их руд, низким содержанием чистого металла от 1 до 5 - 6 процентов, а рассеянных металлов даже менее 1 процента. Поэтому руды цветных металлов подвергаются многократному обогащению и только тогда образуются концентраты с высоким содержанием металла. Причем обычно в руде содержится несколько полезных элементов, и каждый из них извлекается отдельно в разных цехах по принципу комплексной переработки сырья.

Добыча и выплавка меди в Казахстане сосредоточены в центральной и восточной частях республики. Крупнейшие предприятия медной промышленности Балхашский и Жезказганский горно-металлургические комбинаты. Они работают на медных рудах Коунрада, Саяка и Жезказгана. Небольшие по мощности медеплавильные заводы Иртышский в поселке Глубокое около Усть-Каменогорска и Карсакпайский недалеко от Жезказгана. Свинцово-цинковая, или полиметаллическая, промышленность развита на востоке и юге Казахстана. На Алтае находится старейший центр этой отрасли Лениногорск и новейший Усть-Каменогорск. Они используют свинцовые и цинковые концентраты местных обогатительных фабрик. На юге республики работает Шымкентский свинцовый завод на рудах месторождений гор Каратау. Важными центрами полиметаллической промышленности являются также Текели в горах Джунгарского Алатау и Жайрем в Центральном Казахстане.

Новые отрасли цветной металлургии Казахстана алюминиевая и титаномагниевая. Они в республике стали развиваться с середины

шестидесятых годов. Выплавка этих энергоемких металлов производится в Павлодаре и Усть-Каменогорске, где находятся крупные тепловые и гидравлические электростанции, вырабатывающие много дешевой электроэнергии ведь для выплавки одной тонны алюминия требуется 1820 тыс. кВтч электроэнергии, а для выплавки титана и магния значительно больше.

Контрольные вопросы:

1 Цветная металлургия.
2 Черная металлургия.
3 Классификачия металлов.
4 Металлы и их сплавы.
5 Разнообразные свойства металлов.

1.11 Основы обогащения руд цветной металлургии

1.11.1 Особенности цветной металлургии

Цветная металлургия характеризуется рядом особенностей, в значительной степени определяющих размещение предприятий по территории страны. Среди основных можно отметить следующие:

- предприятия отрасли используют сырье (руды), характеризующееся низким содержанием полезных компонентов (металлов) в его составе - несколько процентов, иногда сотые и тысячные доли процента по объему. В связи с этим обязательной стадией технологического процесса становится обогащение руды и производство концентратов, где содержание металлов доходит уже до нескольких десятков процентов. Эта особенность цветной металлургии практически всегда приурочивает отрасль к источникам сырья (лишь конечные стадии производства могут размещаться вблизи потребителя);

- руды цветных металлов характеризуются комплексностью, то есть содержат несколько цветных металлов (иногда - до тридцати-сорока). С одной стороны, это усложняет их переработку, требуя применения разнообразных способов извлечения полезных компонентов. С другой - дает дополнительный экономический эффект за счет получения дополнительной продукции (извлечения попутных металлов). Причем такая продукция по стоимости может превышать

основную: например, почти все серебро и платина, часть золота в нашей стране добываются попутно с основными металлами. Эта особенность цветной металлургии стимулирует комбинирование производства, связывает ее и с другими отраслями промышленности, например, с химической и промышленностью строительных материалов, утилизирующих отходы основного производства. Так, сернистые газы, образуемые при выплавке меди, используются для получения серной кислоты, а она, в свою очередь, - производства фосфорных удобрений и др. Иногда в районах добычи цветных металлов формируются многоотраслевые промышленные комплексы;

- большинство отраслей цветной металлургии относится к числу энергоемких: потребляют большое количество электрической и тепловой энергии. Наиболее электроемкими являются производство металлического алюминия, титана, магния. К топливоемким можно отнести выплавку цинка, никеля, меди, глинозема и др. Эта особенность определяет размещение соответствующих стадий технологического процесса у источников энергии (например, алюминия - вблизи ГЭС), либо способствует их размещению вблизи центров выплавки металлов (ТЭС в районах производства цинка, глинозема и т.д.).

1.12.2 Обогащение руд цветных металлов

Перед металлургической переработкой, чтобы избежать лишних затрат на топливо, энергию, вспомогательные материалы и рабочую силу, часть пустой породы из руд удаляют сравнительно дешевыми способами, не требующими изменения химического состава или агрегатного состояния минералов. Такую предварительную подготовку сырья, основанную на различии преимущественно физических свойств минералов – цвета, блеска, крупности, магнитной восприимчивости, электропроводности, смачиваемости водой и некоторых других, называют обогащением, обогащенную часть – концентратом, а отходы – хвостами.

Руды обогащают одним из следующих способов:

1.Разборка по цвету, блеску и форме кусков минералов. Непосредственно в забое или на рудоразборочных конвейерах, отделяют куски богатой руды, либо отбрасывают пустую породу, при этом иногда пользуются фотометрическими или радиометрическими индикаторами.

2.Обогащение по твердости, хрупкости и форме кусков основано на

том, что при дроблении одни минералы измельчаются в большей степени, чем другие. Последующим грохочением (просеиванием) можно разделить руду на концентрат и хвосты.

3.Электрическое обогащение, где используется различие в электропроводности, электроемкости и диэлектрических свойствах минералов.

4.Магнитное обогащение – разделение минералов по их магнитным свойствам.

5.Гравитационное обогащение, где используется различие плотностей и скоростей падения зерен минералов в жидкостях или в воздухе.

6.Обогащение в тяжелых средах – разделение минералов по плотностям в тяжелой жидкости или суспензии. Одни всплывают, другие – тонут. Тяжелыми средами служат органические жидкости, водные растворы или суспензии.

7.Флотационное обогащение основано на различной смачиваемости минералов водой после обработки руд особыми флотационными реагентами.

Концентраты перерабатывают на металл, а хвосты отбрасывают, если они не представляют ценности для других производств.

Комплексные руды, содержащие два, три рудных минерала, подвергают селективному (избирательному) обогащению, извлекая металлы в отдельные концентраты. Так, из медно-свинцово-цинковых руд получают медные, свинцовые, цинковые концентраты, промпродукты и хвосты.

Обогащение не только упрощает и удешевляет переработку руд, но и способствует расширению ресурсов минерального сырья. Бедные горные породы, которые ранее не считали рудами из-за низкого содержания в них металлов и поэтому не перерабатывали, теперь обогащают.

Руды тяжелых цветных металлов обогащают преимущественно флотацией, а другие способы применяют реже.

Флотация кратко описывается так: пульпу – суспензию тонкоизмельченной руды в воде после добавления небольших количеств особых флотационных реагентов продувают воздухом и интенсивно перемешивают. Под действием реагентов рудные минералы теряют способность смачиваться водой, зерна их прилипают к пузырькам воздуха и всплывают на поверхность в виде пены, пустая порода остается в пульпе. Пену, несущую частицы

рудных минералов, снимают и обезвоживают, получая концентрат. Пульпу пустой породы (камерный продукт, хвосты) сбрасывают в отвал. Ее перекачивают и спускают по желобам, или сначала обезвоживают для повторного использования воды, а затем отвозят в виде густой влажной массы.

Применяя флотационные реагенты, можно перевести в пену сульфидные минералы, оставив в пульпе хвостов оксиды и пирит. При этом часто получается коллективный концентрат. При повторной флотации его с другими реагентами последовательно поднимают в пену рудные минералы по одному, получая селективные концентраты. Возможна также флотация, при которой из рудной пульпы последовательно получают селективные концентраты, а в пульпе остаются хвосты.

Контрольные вопросы:

1 Особенности цветной металлургии.
2 Черная металлургия.
3 Способы обогащения руд.
4 Комплексные руды.
5 Флотация и флотационные реагенты.

1.12 Общие сведения о производстве тяжёлых цветных металлов

1.12.1 Состояние сырьевых ресурсов тяжёлых цветных металлов и уровень их использования

Современная технология производства тяжёлых цветных металлов развивается на базе месторождений сульфидных и реже окисленных руд. В природных условиях тяжёлые цветные металлы и их спутники образуют десятки и сотни минералов, из которых промышленное значение имеют немногие. Основные промышленные минералы меди, никеля, свинца и цинка приведены в таблице 4.

Повышение уровня развития технологии добычи, обогащения и металлургической переработки определяет степень извлечения и комплексность использования ценных компонентов сырья, позволяет снижать кондиции на содержание основного металла в руде. В свою очередь появляется возможность вовлекать в эксплуатацию руды, ранее считавшиеся забалансовыми. Например, в США

промышленными считались медные руды, содержащие меди, % : 1965 г.- 0,7; 1970 г.- 0,59. В настоящее время промышленные руды содержат примерно 0,2% меди в медных рудах, 0,4% свинца в свинцовых рудах, 0,3% никеля в сульфидных и 0,7% в окисленных рудах.

По применяемым на современных заводах технологиям переработки сырья исходные сульфидные руды обогащают с получением сульфидных концентратов. Распространенными способами обогащения сульфидных руд является флотация тонкоизмельченного сырья по коллективной и селективной схеме. Состав концентратов, получаемых на обогатительных фабриках, по данным Н.В. Гудимы приведен в таблице 5.

Таблица 4- Минералы тяжёлых цветных металлов

Сульфидные минералы		Окисленные минералы	
Название	Формула	Название	Формула
Халькопирит	$CuFeS_2$	Малахит	$CuCO_3\ Cu(OH)_2$
Халькозин	Cu_2S	Азурит	$2CuCO_3\ Cu(OH)_2$
Борнит	Cu_5FeS_4	Куприт	Cu_2O
Ковеллин	CuS	Хризоколла	$CuSiO_3\ .2H_2\ O$
Кубанит	$CuFe_2S_3$	Брошантит	$Cu_4(OH)_6\ [SO_4]$
Пентландит	$(Fe,Ni)_9S_8$	Гарниерит	$(Mg,Ni)_4[Si_4O_{10}](OH)_4$
Миллерит	NiS_2	Ревдинскит	$(Ni,Mg)_6\ [Si_4O_{10}](OH)_8$
Галенит	PbS	Англезит	$PbSO_4$
Сфалерит	ZnS	Церрусит	$PbCO_3$

Сопутствующими компонентами концентратов являются:

1) медных - золото, серебро, молибден, рений, селен, теллур, свинец, цинк, висмут;

2) никелевых - кобальт, платиноиды, благородные металлы;

3) свинцовых - висмут, золото, серебро, олово, сурьма, медь, цинк, редкие металлы;

4) цинковых - медь, свинец, кадмий, редкие металлы.

Основными минералами концентратов являются сульфиды: халькопирит, пирит, пирротин, халькозин, галенит, сфалерит, борнит, ковеллин, пентландит, а также сульфиды сопутствующих металлов.

Физико-химические свойства этих сульфидов и химические реакции с их участием оказывают решающее влияние на технико-экономические показатели пирометаллургической переработки

сырья. На современном этапе технический уровень развития металлургического производства характеризуется как числом извлекаемых из сырья ценных компонентов, так и степенью извлечения в товарную продукцию каждого из них.

На заводах медно-никелевой и свинцово-цинковой отраслей степень извлечения основныхметаллов на стадиях металлургического передела составляет 96,5-98,5% и попутно извлекаются: Cd, Bi, Mo, Ga, In, Se, Te, Co, Re, Au, Ag, Pt и платиноиды, сера в виде кислоты и элементарная.

Отношение суммарной стоимости ценных компонентов, переведенных в товарную продукцию (Сіп), к суммарной стоимости ценных компонентов в исходном сырье (Сіс), выраженное в процентах, представляет собой коэффициент комплексности использования сырья

$$К= (Сіп / Сіс) * 100$$

Таблица 5- Состав сульфидных концентратов цветных металлов, %

Типы	Компоненты						
концентратов	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe	S	Пр.
1.Медные							
Халькопирит-пиритный	16-22	-	-	4-10	32-34	35-40	4-10
Халькопиритный	26-30	1-2	-	-	30-34	32-34	2-6
Халькозин-борнитовый	36-40	-	1,5-2	1,5-2	5-8	10-14	35-42
2.Никелевые							
Сернистый	1-5	6-10	-	-	36-42	26-30	15-20
Малосернист.	2-3	4-6	-	-	24-28	14-16	46-54
Пирротиновый	0,3-2	0,7-2	-	-	50-56	28-30	10-14
Автоклавный	8-10	8-10	-	-	34-36	32-36	8-10
3.Свинцовый	1-3	-	50-54	6-10	6-10	16-20	10-15
4.Цинковый	1-2	-	1-3	46-56	6-12	30-34	3-6

При учете указанных компонентов коэффициент комплексности использования сырья в металлургическом производстве составляет 70-80%. К ведущим по производству

меди среди развитых и развивающихся стран можно отнести США, Замбию, Чили, Заир, Перу, Казахстан, Россию. Ведущими по производству никеля на современном этапе являются Канада, Россия, Новая Каледония, Япония, Австралия и Куба. Большими запасами свинца в рудах обладают США, Канада, Австралия и Казахстан. Крупнейшими производителями свинца являются США, ФРГ, Великобритания, Канада, Австралия, Франция, Казахстан, Россия. Значительные запасы цинка находятся в месторождениях США, Канады, Австралии, Казахстана, Мексики, Перу, ФРГ. Обычно среднее содержание цинка в руде составляет 3-5%. Промышленно эксплуатируются месторождения сульфидных свинцово-цинковых, медно-цинковых и полиметаллических руд. Ведущими странами в производстве цинка являются Япония, Канада, США, ФРГ, Австралия, Казахстан, Россия. В выпуске цветных металлов возрастает роль вторичного сырья, что обусловлено высоким экономическим эффектом за счет снижения затрат на проведение горных работ, энергию и охрану окружающей среды. В таблице 6 приведены данные о динамике мирового производства некоторых металлов.

Таблица 6-Мировое производство в виде металла, млн.т/год

Металл	1858-1907	1908-57	1958-70	1971-80	1980-93
Cu	0,26	1,42	5,75	8,68	10,15
Zn	0,3	1,41	3,94	5,81	6,50
Pb	0,06	1,49	3,15	4,83	5,31
Ni	0,004	0,05	0,39	0,67	0,78
Sn	0,06	0,15	0,19	0,23	0,22
Al	0,002	0,77	6,4	13,66	17,65
Mg	0,0	0,03	0,15	0,27	0,32
Сталь	11	120	475	690	790,2

Практически весь свинец получают из сульфидных руд, содержащих от 0,5 до 10 % Pb. Наиболее крупной областью применения свинца является производство аккумуляторов (30 -45 % производимого свинца). Потребность в свинцовых аккумуляторах непрерывно возрастает в связи с расширением автомобиле- и тракторостроения.Значительное количество свинца (4-23 %) потребляет кабельное производство, где свинец используют для защиты медных проводников от коррозии.

В виде сплавов с другими металлами потребляется от 6 до 16 %

Pb. Широкое распространение получили сплавы свинца с оловом и кальцием, содержащие в различных пропорциях сурьму, медь, мышьяк, кадмий. Бронзы, баббиты, латуни, припои, в состав которых входит свинец, применяют в машиностроении и электротехнике. Свинец входит в состав типографского сплава.Важная область применения свинца - производство тетраэтилсвинца (6-22 %). Этилирование бензина повышает эффективность его использования в двигателях внутреннего сгорания.Много свинца используют для производства труб и листов, применяемых в химической промышленности и ядерной технике (10-15 %). На химических заводах и предприятиях цветной металлургии распространено освинцевание внутренней поверхности камер и башен для производства серной кислоты, труб, травильных и электролитных ванн. Широко используют соединения свинца для производства красителей и химикалий (~10 %).

1.12.2 Вещественный состав свинецсодержащих руд и концентратов

Основным сырьем для производства свинца являются полиметаллические руды, содержащие, кроме свинца, Zn, Cu, Fe, Cd, Bi, Sn, Ag, Au, As, Sb, Tl, Ge и другие химические элементы. Если основные металлы (Pb, Zn, Cu, Fe) в руде представлены сульфидными минералами, то такие руды называют сульфидными. Основные минералы сульфидных руд: галенит (свинцовый блеск) PbS, сфалерит (цинковая обманка) ZnS, халькопирит $CuFeS_2$, пирит FeS_2, пирротин Fe_nS_{n+1}, арсенопирит $FeAsS_2$, аргентит Ag_2S. В сульфидных рудах не менее 85-90 % свинца находится в виде галенита. Руды, в которых свинец и другие металлы находятся в виде карбонатов или сульфатов, называют окисленными. В окисленных рудах свинец содержится в основном в виде церуссита $PbCO_3$ и англезита $PbSO_4$. В форме карбонатов в них находятся также Zn, Cu, Fe и Cd. Серебро в таких рудах большей частью представлено хлоридом AgCl. В смешанных рудах наряду с минералами вторичного происхождения присутствуют сульфидные минералы. Доля сульфидного свинца в смешанных рудах может изменяться от 15 до 60 %.В настоящее время промышленное значение имеют в основном сульфидные полиметаллические руды. Содержание свинца в рудах недостаточно высоко для их прямой переработки на металлургическом заводе, поэтому более 95 % добываемых руд подвергают обогащению. При

обогащении полиметаллического сырья стремятся вывести свинец, цинк, медь и другие компоненты руды в самостоятельные концентраты, соответствующие требованиям технологии их последующей металлургической переработки. Общее извлечение свинца из руды на обогатительной фабрике составляет 83-94 % в зависимости от содержания и формы нахождения в ней свинца. Извлечение свинца в одноименный (свинцовый) концентрат несколько ниже (75-88 %) в связи с тем, что часть свинца переходит при обогащении в разноименные концентраты (цинковый, медный, пиритный, баритовый и т. п.). Составы свинцовых концентратов приведены в таблице 7.

Таблица 7-Состав свинцовых концентратов, %

Предприятие (страна)							
Шымкентский свинцовый завод (Казахстан)	**45-50**	**4-14**	**До 3,0**	**До 500**	**15-20**	**4-15**	**2-10**
Усть-Каменогорский комбинат	**31-77**	**3,7-12,1**	**1,4-9,6**	**859-2800**	**9-25**	**3-13**	**0,5-12**
Геркулениум (США)	**66-73**	**0,6-2,0**	**0,2-1,3**	**34-68**	**15-16**	**2,5-4,0**	
Бункер-Хилл (США)	**69,9**	**5,0**	**0,22**	**-**	**15,6**	**-**	**-**
Трейл (Канада)	**64,0**	**8,0**	**-**	**-**	**18,2**	**6,5**	**1,2-13,0**
Порт-Пири (Австралия)	**74,5**	**4,60**	**0,7**	**1000-5000**	**15,2**	**2,0**	**1,3**

Контрольные вопросы:

1 Цветные тяжелые металлы.
2 Область применения меди.
3 Область применения свинца.
4 Какие руды являются основными при производстве свинца?
5 Какими соединениями представлены свинцовые руды?

1.13 Физико-химические свойства свинца и цинка

1.13.1 Физико-химические свойства свинца и его соединений

Физико-химические свойства свинца и его соединений. Свинец - химический элемент четвертой группы периодической системы элементов (подгруппа кремния, германия, олова, свинца). Атомный номер свинца 82, атомная масса 207,2. Свинец - мягкий, ковкий и пластичный металл серого цвета с синеватым оттенком. Плотность твердого свинца равна 11,336 г/см^3, расплавленного (вблизи температуры плавления) 10,686 г/см^3. Температура плавления свинца составляет 327,4°С, температура кипения 1745°С. Низкая температура плавления (более низкая, чем у его соединений) позволяет выделить свинец из рудного сырья без расплавления. Это свойство свинца используют в так называемой реакционной плавке и в других металлургических процессах, связанных с очисткой (рафинированием) чернового свинца. Свинец образует сплавы почти со всеми металлами (медью, оловом, цинком, серебром, золотом, натрием, висмутом, сурьмой и др.). С железом свинец не дает сплавов. Это свойство используют в металлургии: рафинирование чернового свинца осуществляют в чугунных или стальных котлах. Свинец обладает высокими антикоррозионными свойствами: он химически устойчив по отношению к ряду кислот, щелочей, солей, аммиаку. Устойчивость свинца против действия растворов серной и соляной кислот объясняется образованием на его поверхности труднорастворимых в воде сульфата и хлорида свинца. Газы - O_2, SO_2, H_2, N_2, CO, CO_2 - не растворяются в свинце. В большинстве химических соединений свинец двухвалентен. При нагревании или плавлении на воздухе свинец легко окисляется. *Глет* образуется по реакции

$$Pb + 0{,}5O_2 = PbO + 210{,}0 \text{ кДж}. \qquad (2)$$

При нагревании выше 200°С восстанавливается водородом и оксидом углерода CO до металлического свинца. Это свойство глета положено в основу восстановительной свинцовой плавки. При высоких температурах глет легко взаимодействует с оксидами других элементов, образуя силикаты ($PbO{\cdot}SiO_2$, $3PbO{\cdot}2SiO_2$, $2PbO{\cdot}SiO_2$), ферриты ($nPbO{\cdot}mFe_2O_3$), плюмбиты (nMeO·mPbO, где Me-Ca, Mg - и т. д.).

Это свойство глета используют в агломерирующем обжиге свинцовых концентратов. Из расплава сложных соединений

(силикатов, ферритов, плюмбитов) свинец можно восстановить до металлического состояния оксидом углерода и коксом. Особенно интенсивно этот процесс протекает при температуре свыше 900 °С.

Глет - сильный окислитель, легко окисляет в расплаве Fe, Cu, Zn, Sn, Bi, As, Sb, S и другие элементы. Этим свойством глета широко пользуются при очистке (рафинировании) свинца от примесей:

$$Me + PbO \Leftrightarrow Pb + MeO \qquad (3)$$

Сульфид свинца PbS встречается в природе в виде минерала галенита (свинцовый блеск). В расплавленном состоянии сульфид свинца жидко-текуч и легко проникает в поры огнеупоров. При нагревании на воздухе PbS окисляется, образуя PbO и $PbSO_4$. Окисление начинается при 100-150°С и энергично протекает при 400-500 °С.

При нагревании смеси галенита с глетом в определенных условиях происходит реакция, используемая при выплавке свинца реакционным способом:

$$2PbO + PbS = 3Pb + SO_2 - 219{,}8 \text{ кДж}. \qquad (4)$$

С металлами, обладающими большим сродством к сере (Mn, Cu, Fe, Sn, Zn), галенит взаимодействует, сульфидируя их:

$$PbS + Me \Leftrightarrow MeS + Pb \qquad (5)$$

На этом свойстве PbS основан процесс осадительной плавки, осуществляемой при температуре выше 1000 °С.

1.13.2 Физико-химические свойства цинка и его соединений

Цинк- тяжелый цветной металл синевато-белого цвета. Плотность твердого цинка составляет 7,14 г/см^3, жидкого 6,7 г/см^3. Температура плавления равна 419,4 °С, кипения 906°С.

Цинк тверже, чем олово, но мягче, чем отожженная медь. Холодный цинк хрупкий и не прокатывается. При 100-150 °С цинк становится ковким и пластичным, из него можно прокатать листы, толщина которых составляет сотые доли миллиметра. При нагреве свыше 250 °С цинк становится настолько хрупким, что легко может быть превращен в пыль. Сухой воздух при отсутствии углекислоты не

оказывает влияния на цинк при комнатной температуре. Влажный воздух окисляет металл с образованием на его поверхности тончайшей пленки сероватого цвета, имеющей состав ZnCO3·3Zn(OH)2.

Эта пленка обладает большой плотностью и препятствует дальнейшему развитию окислительного процесса внутри металла. Разбавленные кислоты растворяют цинк с выделением водорода. Щелочи растворяют цинк с образованием цинкатов. Цинк - самый электроотрицательный металл из тяжелых цветных металлов и вытесняет их из раствора по реакции $MeSO_4 + Zn = ZnSO_4 + Me$, где *Me* - Си, Ni, Со, РЬ, Sn.Из химических соединений цинка для металлургии наибольшее значение имеют сернистый цинк, оксид цинка (как свободный, так и связанный в силикатах и ферритах) и сульфат цинка. Сернистый цинк встречается в природе в виде минерала цинковой обманки или сфалерита ZnS, реже в виде вюртцита ZnS. Температура плавления ZnS составляет 1650 °С. Сфалерит восстанавливается металлическим железом. Процесс начинается при 1167°С полностью проходит при 1250 °С. Из химических соединений цинка для металлургии наибольшее значение имеют сернистый цинк, оксид цинка (как свободный, так и связанный в силикатах и ферритах) и сульфат цинка.

Интенсивное образование ферритов цинка происходит при температуре выше 650 °С; ферриты, более богатые оксидом цинка, образуются при температуре свыше 1000 °С.

Ферриты цинка можно восстановить до металлического цинка углеродом, оксидом углерода (СО), водородом и углеводородами. Реакция восстановления ферритов протекает медленнее, чем оксида цинка. С кремнекислотой оксид цинка образует силикаты, плавящиеся при высокой температуре, с глиноземом - неплавкую цинковую шпинель, из которой цинк при обычном проведении пирометаллургического процесса не восстанавливается.

Контрольные вопросы:

1 Физико-химические свойства свинца.

2 В виде какого минерала встречается сульфид свинца в природе?

3 Физико-химические свойства цинка.

4 В виде какого минерала встречается сернистый цинк в природе?

5 Чем восстанавливаются ферриты цинка до металлического цинка?

1.14 Кострукции печей и отдельные процессы плавки цветных металлов

1.14.1 Шахтные печи

Шахтные печи для плавки руд (рисунок 23) основаны на противотоке: через опускающийся столб шихты поднимается газовый поток, то для получения высокой производительности печи необходимо иметь газопроницаемую шихту с оптимальным размером кусков 20-40 мм; мелкие фракции (0-5 или 0-10 мм) необходимо отсеивать и использовать в плавке только после окускования (брикетирования, агломерации). Окусковывать следует и тонкие концентраты.

При высоком содержании в руде сульфидной серы (до 50 %) выделяющегося при горении тепла хватает для полного покрытия теплопотребности процесса - плавка может идти принципиально без дополнительного расхода кокса.

Для обеспечения более равномерного нагрева материалов от горения топлива печь в области внутреннего горна имеет небольшие размеры в поперечном сечении 1,0-1,5 м. Кверху печь расширяется.

Объем печей, а следовательно, и их производительность определяются длиной печей, которая составляет 6-12 м. Воздух в печь вдувается через фурмы, расположенные в боковых стенках горна на расстоянии 400-500 мм друг от друга.

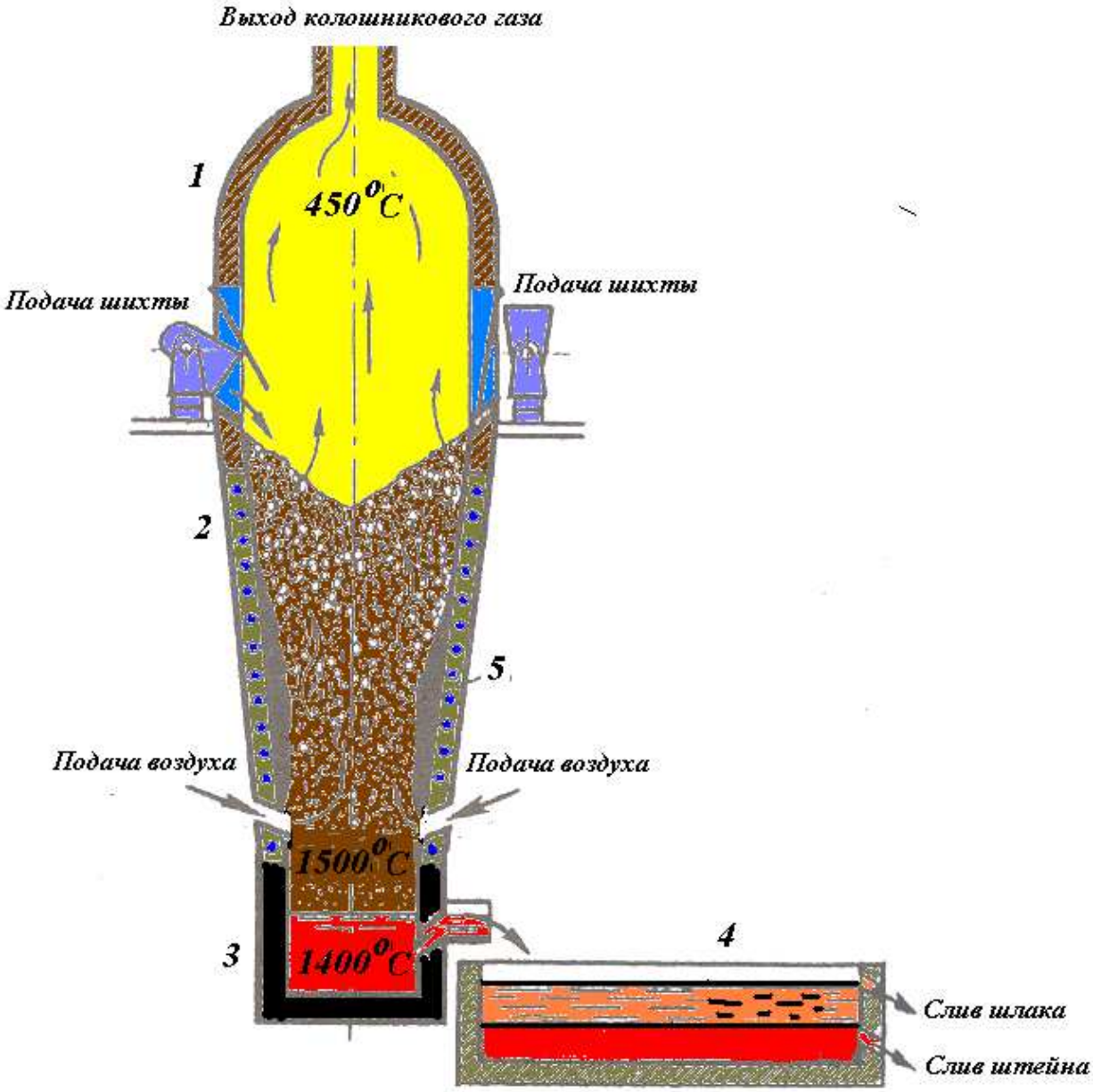
Выпуск жидких продуктов плавки: штейна, шлака, металла из внутреннего горна - производится либо непрерывно (через сифонное отверстие), либо периодически, по мере накопления (через летку) в наружный горн, где расплавы отстаиваются, а затем раздельно выпускаются.

В связи с тем, что медные руды значительно различаются по химическому составу, металлургам приходится применять различные варианты шахтной плавки

Такую плавку назвали *пиритной*. Разновидностью пиритной плавки, в ходе которой в газе получали элементную серу, была медно-серная плавка.

Однако в связи с практически полным истощением богатых пиритных руд, и пиритная и медно-серная плавки представляют сейчас лишь исторический интерес.

В настоящее время большинство сульфидных медных руд и концентратов перерабатываются в шахтных печах по методу *полупиритной* плавки, когда недостаток тепла от горения сульфидов восполняется теплом сгорающего кокса (определенное количество которого вводят в шихту). В состав шихты полупиритной плавки кроме медной руды или концентрата, (после окускования) входят также оборотные продукты передела (конвертерный шлак) и вторичное медьсодержащее сырье.



1 – колошник, 2 – шахта, 3 – внутренний горн,
4 – наружный горн (отстойник), 5 – гарнисаж

Рисунок 23 – Схема шахтной печи

Шахтные печи для плавки руд имеют ряд существенных преимуществ перед отражательными печами:

1) более высокую удельную производитель-ность 100-120 т/(м^2·сут) вместо 7-9 т/(м^2·сут) в отражательных печах;

2) более высокую степень использования тепла 60-70 % (за счет более низкой температуры отходящих колошниковых газов 250-600 °С);

3) благодаря интенсивному водяному охлаждению печей с помощью специальных холодильников - кессонов (которые одновременно - несущии конструкции) существенно сокращается расход дорогих огнеупоров при строительстве и эксплуатации печей;

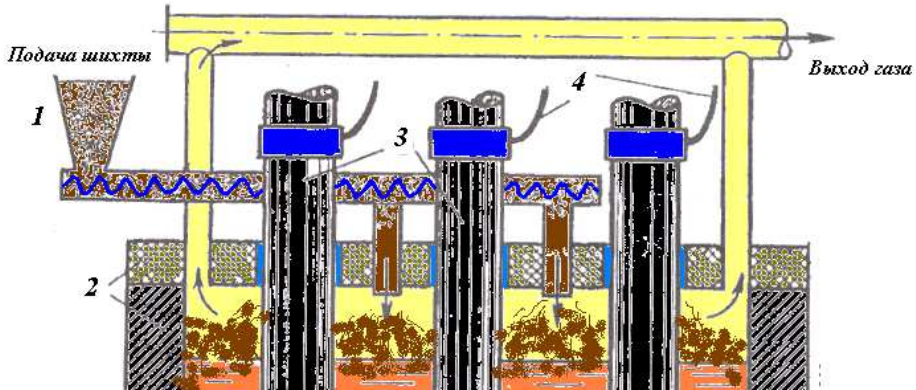
4) сохраняется высокая рентабельность даже для печей малой мощности.

В том случае, когда в данном районе имеется достаточное количество дешевой электрической энергии или когда получающиеся шлаки тугоплавки (с повышенным содержанием MgO или Al_2O_3), для плавки медных руд целесообразно использовать *электрические печи*.

1.14.2 Электропечи

Электропечи, применяемые в цветной металлургии (рисунок 24), как правило, имеют прямоугольное сечение (шириной 5-6 и длиной 12-25 м), 3 или 6 электродов (диаметром 1,2-1,5 м), расположенных в одну линию.

Для обеспечения устойчивой работы печи шихта не должна содержать влагу и пылевидные фракции. Наиболее целесообразно рудный материал в плавке использовать в виде агломерата или окатышей крупностью 10-20 мм. Загрузка шихты в печь производится через отверстия в своде, а периодический выпуск шлака и штейна - через соответствующие шпуровые отверстия, находящиеся в противоположных торцевых стенках.



1 – загрузочные устройства, 2 – огнеупорная кладка, 3 – электроды, 4 – токоподводы

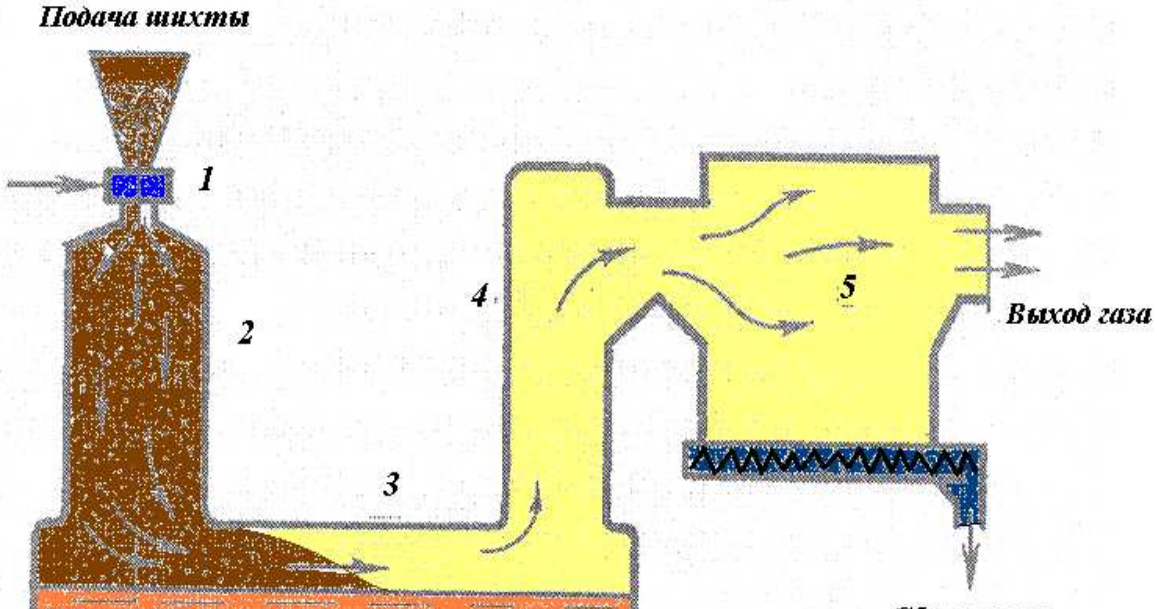
Рисунок 24 – Схема электрической печи для выплавки штейна

С теплотехнической точки зрения электрические печи являются более совершенными агрегатами, чем отражательные - коэффициент использования тепла составляет 60-80 %. Здесь не требуется расходовать тепло на нагрев газа, так как тепло выделяется в результате прохождения электрического тока через расплавленный оксидный шлак.

Регулирование мощности печи, а следовательно, и температуры производят путем изменения глубины погружения электродов в шлак, а также изменением величины напряжения на электродах.

Во избежание короткого замыкания ни к коем случае нельзя опускать электроды в штейн (электропроводность которого в 100-200 раз выше, чем шлака).

Печь работает с глубокой ванной: толщина слоя шлака 1900 мм, штейна 600-800 мм. Все химические процессы протекают в расплавах (штейне и шлаке). Благодаря интенсивному кругообразному движению шлака вблизи электродов, ускоряется процесс плавления и растворения твердой шихты. В газ переходит лишь небольшое количество SO_2, концентрация его в газе составляет 5-7 %.



1 – кислородно-воздушная смесь, 2 – плавильная шахта, 3 – отстойная зона, 4 – аптейк; 5 – котел-утилизатор

Рисунок 25 – Схема печи для взвешенной плавки

Удельный расход электроэнергии на плавку на разных заводах изменяется в пределах 400-800 кВт·ч/т шихты.

Наиболее перспективными способами плавки пылевидных концентратов являются *автогенные*, когда в максимальной степени используется теплотворная способность сульфидных минералов и сокращается.до минимума расход углеродистого топлива. Благодаря высокой удельной поверхности мелких концентратов процессы нагрева, окисления, плавления завершаются в течение нескольких секунд, в то время как продолжительность плавки в отражательных, электрических и шахтных печах составляет несколько часов. При автогенной плавке расширяются возможности регулирования процессов десульфуризации, т.е. содержания меди в штейне, вплоть до получения черновой меди.

В зависимости от места окисления сульфидов газообразным кислородом автогенные процессы можно разделить на две группы:

- процессы с окислением и плавлением шихты в газовой фазе;
- процессы с окислением и плавлением шихты в объеме расплава.

К первой группе относятся циклонная, кислородно-факельная плавка, плавка во взвешенном состоянии, наиболее широко применяющаяся в металлургии меди.

1.14.3 Кислородно-взвешенная плавка

Кислородно-взвешенная плавка («Финская плавка»). Сухую шихту (с влажностью менее 0,3 %) с помощью подогретого воздуха или воздуха, обогащенного кислородом (до 30-40 %) через горелки вдувают вниз – в плавильную шахту. Высоту камеры выбирают такой, чтобы обеспечить требуемое окисление сульфидов и

плавление части шихты. Степень десульфуризации регулируют изменением расхода кислорода дутья на единицу массы концентрата (рисунок 10).

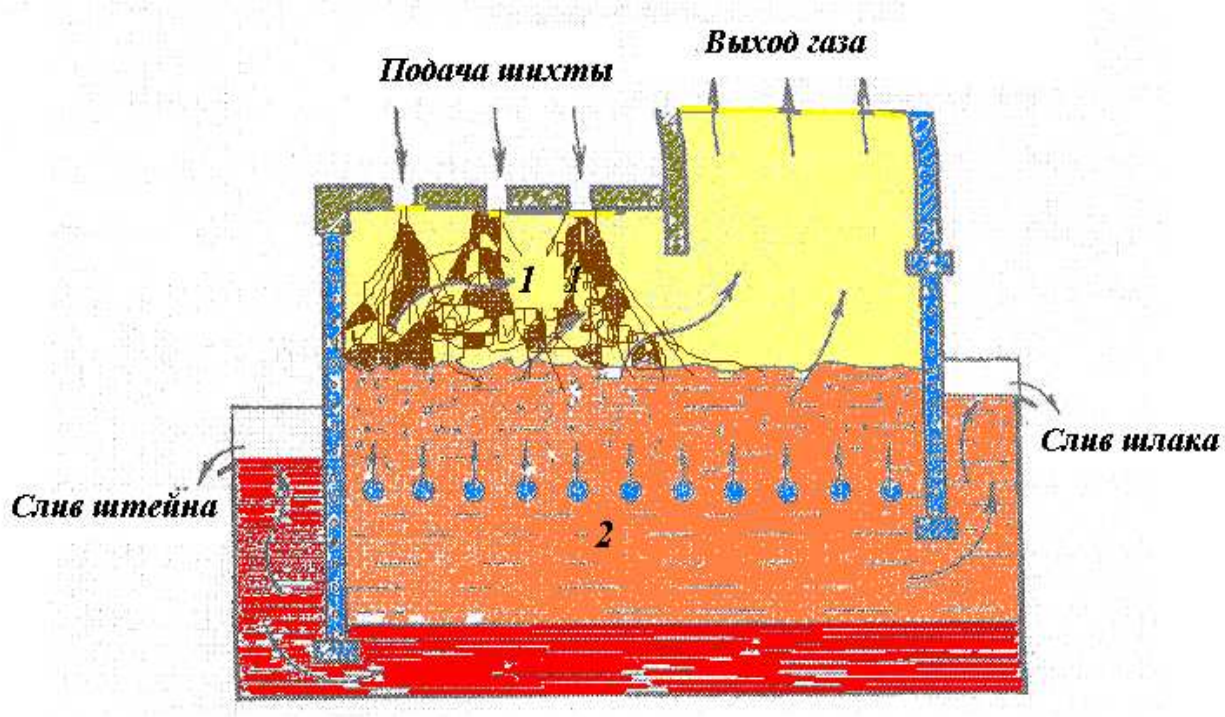
В отстойной зоне завершаются процессы шлако- и штейнообразо-вания и разделение продуктов плавки. Горячие газы, содержащие 8-12 % пыли, 8-13 % SO_2 уходят через аптейк и направляются в котел-утилизатор и далее – в сернокислотное производство.

В штейнах содержится до 45-65 % Cu, а в шлаках - до 1,2-2,2 % Cu. Шлаки подвергаются обработке с целью извлечения меди.

Удельная производительность установки составляет 7-12 т/(м^2·сут). Степень извлечения меди в штейн 95-97 %. Кампания печи составляет 4-5 лет. Обеспечивается высокий уровень механизации и автоматизации процесса.

1.14.4 Плавка в печи Ванюкова

Плавка в печи ванюкова относится к группе процессов, где окисление и плавка шихты происходят в объёме расплава (рисунок 26). Процесс разработан в СССР.



1 – шахта, 2 – подфурменная зона

Рисунок 26 – Схема печи Ванюкова

Агрегат представляет кессонированную шахту, через которую плавильные материалы попадают на поверхность расплава в ванне,

выполненной из огнеупорного кирпича. Дутьевые фурмы расположены на высоте 1,5-2,0 м от уровня пода и разделяют условно ванну печи на надфурменную и подфурменную зоны. В торцах печи с противоположных сторон имеются шлаковый и штейновый сифоны. Общая высота печи составляет 6,0-6,5 м, ширина 2 м; длину печи (10-30 м) выбирают с учетом ее производительности.

В надфурменной зоне окисление сульфидов протекает в шлаково-штейновой эмульсии за счет кислорода, подаваемого в фурмы воздуха, и высших оксидов железа шлака. Благодаря интенсивному перемешиванию в результате барботажа воздухом обеспечивается эффективный контакт сульфидных частиц с магнетитом, оксидов железа с кремнезёмом, укрупнение сульфидных частиц, быстрое удаление диоксида серы из расплава. В результате остаточное содержание магнетита в шлаках не превышает 3-8 %, а содержание меди в них составляет всего 0,5-0,7 %; при этом получают богатые штейны – 40-50 % Cu.

Укрупненные сульфидные частицы (0,5-2,0 мм) вертикально перемещаются из подфурменной зоны в надфурменную и многократно «промываются» в слое шлака. Вертикальное движение расплава является отличительной особенностью печи Ванюкова. Для процесса характерны высокая степень усвоения кислорода и высокое содержание в газах SO_2 (до 20-40 %), небольшой пылевынос (1,0-1,5 %). Удельная производительность достигает 60-75 т/($м^2$·сут), а извлечение меди в штейн – до 90 %.

Кроме плавки Ванюкова к группе процессов, протекающих в объеме расплава, относятся способы плавки в конвертерах «Норанда», «Айзасмелт» и др.

Контрольные вопросы:

1 Принцип работы шахтных печей.
2 Схема электрической печи для выплавки штейна.
3 Принцип работы электропечей и их разновидности.
4 Сущность метода кислородно-взвешенной плавки.
5 Сущность метода плавки в печи Ванюкова.

1.15 Переработка цинковых руд

1.15. 1 Введение в переработку цинковых руд

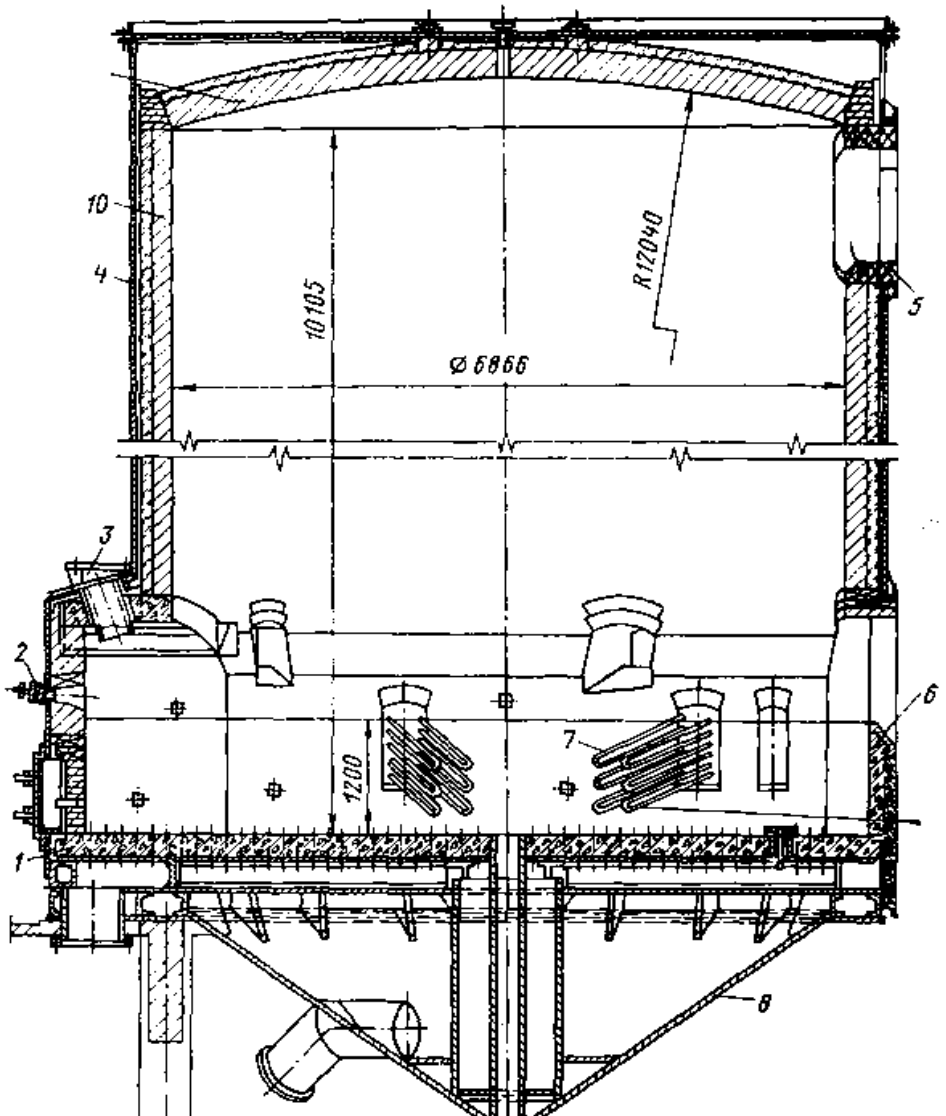
Переработка цинковых руд началась в глубокой древности при выплавке латуни (сплав цинка с медью). В настоящее время производство цинка по масштабам уступает только производству железа, алюминия и меди. Значительная доля цинка расходуется на оцинкование железа (от 30 до 50 % потребляемого цинка). Антикоррозионные цинковые покрытия наносят на листы, трубы, проволоку. Оцинковывают также аппаратуру, фермы мостов, перекрытия зданий и многие другие конструкции. В промышленности широкое применение находят сплавы цинка с другими цветными металлами (40- 50%). Наиболее широко используют латуни и бронзы. Низкая температура плавления и хорошие литейные свойства сплавов на основе цинка позволяют отливать из них под давлением сложные изделия высокой прочности с хорошим качеством поверхности. Изделия, получаемые литьем под давлением, широко используют в авиационной, автомобильной и других отраслях промышленности. Доля цинка, расходуемого для литья под давлением, возрастает. Цинковый прокат, на который тратится 5-10 % Zn, применяют для изготовления сухих батарей, типографских плит и строительных конструкций. Оксид цинка (~10 % потребляемого цинка) расходуют на производство цинковых белил, используют в производстве резины для улучшения ее качества. Цинк в виде цинковой пыли применяют как реагент в производстве свинца, благородных и других цветных металлов, а также в химической промышленности.

1.15. 2 Обжиг цинковых концентратов в печах «КС»

Перед выщелачиванием цинковые сульфидные концентраты подвергают окислительному обжигу, продукты которого хорошо растворимы в разбавленных растворах серной кислоты при низких температурах. При осуществлении окислительного обжига цинковых концентратов стремятся получить огарок, как можно полнее соответствующий требованиям последующих гидрометаллургических процессов. Обжиг обычно проводят в печах кипящего слоя. Поэтому в настоящее время на всех цинковых заводах обжиг ведут в печах КС. На рисунке 27 показана печь КС. Высота печи составляет 7-12 м, диаметр 5-7 м, площадь пода 20-40 м^2.кипящего слоя (КС). Подина с соплами - наиболее важная часть печи КС. Конструкция подины и ее работа в значительной степени определяют процесс кипения слоя

концентрата, аэродинамику кипящего слоя, качество огарка, производительность и длительность кампании печи, дутьевой режим. Подину делают из жаростойкого бетона толщиной 200-300 мм, выкладываемого на стальном листе (решетке) толщиной 14-30 мм.

В подину вмонтированы воздухораспределительные сопла. Воздух в печь подают в воздушную камеру под подиной. Воздух, проходя через отверстия в соплах в рабочее пространство печи, пронизывает находящийся на подине слой обжигаемого материала, приводя его в псевдожидкое состояние. Этот слой движется по поду от загрузочной камеры до сливного порога, перетекает через него и выгружается из печи. Затраты на создание кипящего слоя значительно ниже, чем для перевода всего материала во взвешенное состояние, а интенсивность перемешивания материала с газом в кипящем слое велика (примерно в 1000 раз больше, чем в фильтрующем слое). Поэтому обжиг в кипящем слое экономичен и обеспечивает высокую производительность печи КС. Необходимо отметить, что цинковый концентрат представляет собой полидисперсный материал, поэтому некоторая часть его (наиболее мелкая) выносится потоком газа из слоя, переходит во взвешенное состояние и уносится с газовым потоком из печи. Обжиг проводят при температуре кипящего слоя 920-980°С.



1 - подина; 2- форсунка для розжига печи; 3- загрузочная камера; 4 - корпус печи; 5 - отверстие для выхода газов; 6 - сливной порог; 7 - змеевик (охладитель); 8 - воздушная камера; 9 - задвижка с пневмоприводом; 10 - футеровка печи; 11- свод.

Рисунок 27- Печь кипящего слоя для обжига цинкового концентрата

Температура отходящих газов под сводом печи равна 900-950°С, перед циклонами 500-600°С. В процессе обжига цинкового сульфидного концентрата в зоне кипящего слоя создается чрезмерно высокая температура. Печные газы после охлаждения в котлах-утилизаторах или стояках поступают в циклоны, откуда эксгаустером передаются в электрофильтры. Газы электрофильтров, содержащие 0,08-0,15 г/м^3 пыли и 10-12 % $5O_2$, направляют в сернокислотное производство. Около 95% выносимой газовым потоком пыли осаждается в стояках, газоходах, циклонах и 4-6% - в электрофильтрах. Система пылеулавливания обеспечивает очистку газов от пыли на 99,5%. В настоящее время обжиг в печах КС практически вытеснил все другие способы обжига.

1.15. 3 Достоинства обжига в кипящем слое

1) удельная производительность печи КС в 3-4 раза выше, чем в многоподовых печах, и в 1,5-2,0 раза выше, чем при обжиге во взвешенном состоянии;

2) содержание в огарке сульфидной серы при обжиге в печах КС составляет 0,2-0,3 % вместо 0,2-0,5'% при обжиге во взвешенном состоянии и 0,3-1,0% во многоподовых печах;

3) не требуется предварительная сушка концентрата, возможно питание печи КС не только влажным концентратом, но и пульпой концентрата;

4) процесс обжига в печах КС легко поддается автоматизации.

Контрольные вопросы:

1 Переработка цинковых руд.

2 Схема и принцип работы печи кипящего слоя для обжига цинкового концентрата.

3 Преимущества обжига в кипящем слое цинкового концентрата.

4 Печи кипящего слоя.

1.16. Восстановительная плавка свинцовых агломератов в шахтной печи

1.16. 1 Восстановительная плавка

Основным способом получения свинца является восстановительная плавка агломератов в шахтных печах, поскольку в них легче создать и регулировать восстановительную атмосферу. По устройству шахтные печи в первом приближении аналогичны используемым в медной промышленности. Отличительной особенностью их является наличие внутреннего горна и сифона для непрерывного выпуска свинца из горна.

Цель шахтной плавки – получить максимальное количество свинца в виде металла, в котором сконцентрированы Au и Ag, и отвального шлака, в котором растворены компоненты пустой породы агломерата. При содержании в агломерате повышенного количества меди и серы при плавке получают штейн, а в некоторых сравнительно редких случаях также шпейзу (она получается довольно редко из шихт, загрязненных As и Sb, когда эти металлы неполно удалены обжигом в виде летучих оксидов, а переокислены и оставлены в спеке).

Кроме агломерата, плавке подвергают различные оборотные материалы свинцового производства. Флюсы в шихту плавки не добавляют, так как при агломерирующем обжиге получают самоплавкий агломерат. Лишь в отдельных случаях для корректировки шихты в печь нагружают в небольшом количестве флюсы.

Топливом для шахтной плавки служит кокс, расход которого составляет 10-15 % массы шихты. Расход кокса определяется опытным путем и зависит от многих факторов; важнейшие из них: качество кокса, плавкость шихты, характер плавки, скорость плавления, время года и др.

Чем выше содержание свинца в агломерате, тем больший расход

кокса, так как увеличивается потребность восстановителя для большего количества оксидов и, кроме того, с повышением свинца в агломерате увеличивается способность последнего уплотняться в печи (за счет большего количества силикатов), отчего газопроницаемость шихты уменьшается и на прогрев ее требуется больше кокса.

1.16. 2 Температурные зоны шахтной печи

Шихта и кокс, загруженные в шахтную печь, опускаются в течение нескольких часов от места загрузки до пояса фурм навстречу потоку нагретых газов. За время пребывания в печи шихта подвергается физическим и химическим изменениям, в результате которых получаются упомянутые жидкие продукты и газы (рисунок 28).

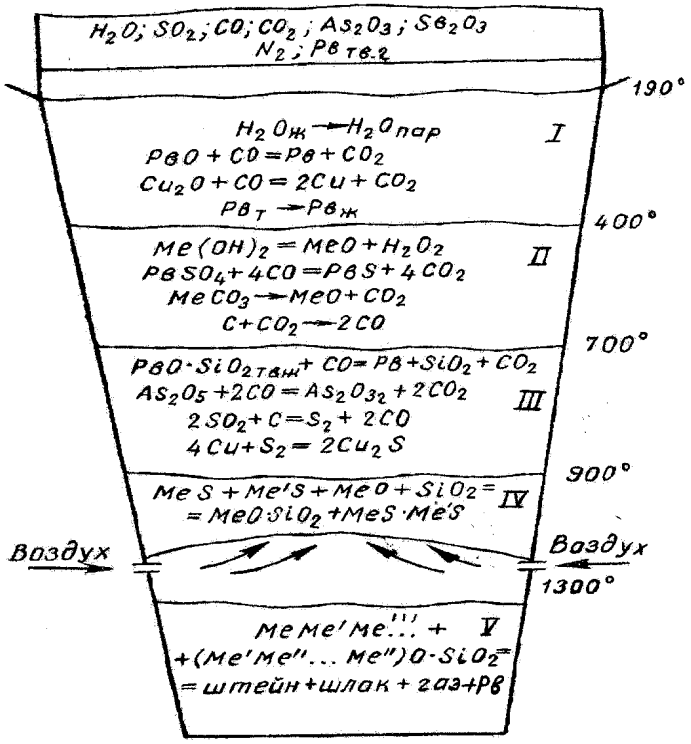


Рисунок 28 – Температурные зоны шахтной печи для плавки свинцового агломерата и протекающие в ней реакции

Жидкие продукты плавки собираются во внутреннем горне печи, где отстаиваются по плотности. Черновой свинце выпускают из внутреннего горна и направляют на рафинирование. Шлак со штейном выпускают в наружный отстойник, из которого штейн направляют на дальнейшую переработку, а шлак обычно вывозят в отвал. Но если шлаки богаты цинком, то их также перерабатывают.

Контрольные вопросы:

1 Сущность восстановительной плавки.

2 Какова цель шахтной плавки?.

3 Что служит топливом для шахтной печи?

4 Назовите температурные зоны шахтной печи.

1.17. Процессы в электропечи

1.17. 1 Строение ванны электропечи

В неоднородном температурном поле электропечи в одно и то же время протекают различные процессы, связанные с химическими и фазовыми превращениями. Температура меняется от 300 до 2500 К, причем в подэлектродном пространстве возможны более высокие температуры, обусловленные наличием дугового режима либо высокими контактными сопротивлениями [1, с. 27]. Рассмотреть одновременно все многообразие условий, существующих в печи, практически невозможно. Целесообразно разделить всю ванну печи на зоны и рассматривать каждую зону отдельно так же, как и взаимосвязи этих зон.

Разделение ванны печи на зоны должно соответствовать реальным условиям работы печи. Сведения, имеющиеся по расположению реакционных зон, очень ограниченны. А.С. Микулинский приводит результаты замеров температурного поля по высоте карбидной печи. Они свидетельствуют о линейном подъеме температуры по глубине ванны. Совместно с Патрушевым Д.А. им найдено, что в карбидных печах у электрода образуются тигли, разделенные спекшейся шихтой. Эти перегородки, однако, могут разрушаться, и тогда реакционные зоны сообщаются между собой. С помощью радиоактивного изотопа кобальта установлено, что наибольшая скорость схода шихты в круглой трехэлектродной печи наблюдается в центральной зоне между электродами.

Отмечается также, что реакционное пространство фосфорной печи разделено на три зоны. В первой происходят твердофазные реакции и нагрев шихты, во второй - плавление минеральной части шихты и ее восстановление, в третьей - накопление шлака, реакции здесь практически отсутствуют, а содержание P_2O_5 снижается на 0,3-0,5%. Дуга развивается лишь при нарушении режима. Это приводит к

местным перегревам, нежелательным побочным процессам и, естественно, оказывает вредное действие на показатели работы печи в целом.

Шмедт приводит данные по изменению состава шихты с глубиной ванны, а именно: в нижних слоях шихты содержание кокса возрастает. Так, если в исходной шихте содержание кокса составляло 15%, то на глубине 1,5 м оно повысилось до 36%. Исследуемая печь работала на шихте, составленной из апатитовых окатышей, кварцита и кокса.

Об образовании в электропечах зоны, обогащенной коксом, имеются сообщения других авторов. Микулинский А.С. приводит строение ванны руднотермическои печи и указывает на появление нескольких зон; на уровне электрода находится коксовая зона, содержащая повышенное количество углерода. В сообщении В.А. Ершовым указывается на существование в печи «коксовой постели».

Дальнейшие исследования под руководством профессора В.А. Ершова подтвердили существование в фосфорной печи зоны, обогащенной углеродом и находящейся выше уровня шлака. Ее высота зависит от типа печи и составляет около 0,7-1,5 м. Кроме того, восстановление фосфата кальция идет после расплавления минеральной части шихты: соотношение P_2O_5/CaO начинает снижаться только после появления расплава (таблице 8).

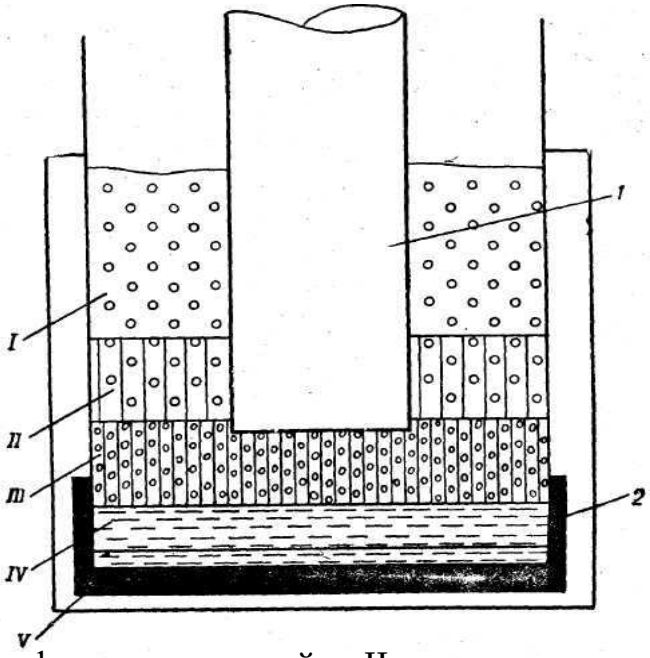
Таблица 8- Химический состав проб, отобранных из различных зон печи

Проба	Содержание % (масс.)				Соотношение	
	P_2O_5	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	P_2O_5/CaO	SiO_2/CaO
Исходный фосфорит	23,91	43,08	13,14	2,08	0,555	_
Куски фосфорита и кварцита, слегка оплавленные с поверхности	6,75	12,10	79,60	0,52	0,560	-
Застывшая жидкая фаза из центральной зоны (1,5-2 м выше подины)	14,60	41,20	36,60	0,99	0,354	0,89
Верхняя часть гарниссажа	16,80	4,85	52,75	-	3,480	10,90
Гарниссаж выше уровня шлака	9,50	41,00	46,50	0,82	0,232	1,13
Шлак из периферийной зоны ванны	11,10	37,50	37,40	0,99	0,296	0,99

на выходе из печи	1,74	47,12	42,89	0,30	0,038	0,91

1.17. 2 Температурные зоны электропечи

Полученные результаты, а также литературные данные позволили представить картину процессов, идущих в электропечах непрерывного действия, следующим образом (рисунок 29), шихта, поступая на колошник печи, начинает прогреваться за счет теплоты реакционных газов и теплового потока от нижних слоев шихты. В результате из сырьевых материалов последовательно удаляется влага, кристаллизационная и гидратная вода, а также разрушаются карбонаты.



I- зона твердофазных реакций; II- зона расплава; IV- зона шлака; V- зона ферросплава,

1-электрод; 2-ванна печи.

Рисунок 29- Расположение зон в электропечи.

По достижении 1100-1200 °С начинаются твердофазные реакции (в том числе и взаимодействие углерода шихты с ее минеральной частью). Область твердофазных процессов следует выделить в самостоятельную I зону. Нижний уровень ее определяется началом плавления минеральной части шихты, т. е. температурой плавления наиболее легкоплавкого компонента. Далее следует II зона - зона плавления, температура в которой выше температуры I зоны. Во II зоне образуется жидкая фаза, в которой растворяются тугоплавкие компоненты. В результате образуется расплав, стекающий в нижние

зоны печи. Поскольку жидкая фаза покидает зону, а кокс, имея меньшую плотность, всплывает в образовавшейся жидкой фазе, причем с опускающейся шихтой одновременно поступают новые порции кокса, происходит накопление кокса и образуется III зона - углеродистая. Содержание углерода в III зоне выше, чем в шихте, и в пределе определяется только плотностью «упаковки» слоя кокса. Именно в этой зоне происходит основное химическое взаимодействие, в ней расплав как бы фильтруется через слой углеродистого материала - кокса. При этом обеспечивается достаточно высокая поверхность контакта фаз и непрерывный отвод продуктов реакции . Пройдя углеродистую зону, расплав получает тот или почти тот состав, который необходимо получить.

Таким образом, размер углеродистой зоны и существующие в нем условия определяют режим работы печи в целом. И с точки зрения электрического режима печи размеры углеродистой зоны также являются определяющими. В I зоне проводимость шихты низкая, поскольку количество кокса здесь обычно небольшое, а его куски разделены непроводящими минеральными компонентами. Во II зоне проводимость несколько возрастает из-за того, что образуется проводящий фосфатокремнистый расплав. В углеродистой зоне III проводимость достигает еще большего значения; обусловлено это как высоким содержанием кокса, так и наличием проводящего расплава, создающего контакт между частицами кокса.

Следовательно, углеродистая зона обеспечивает контакт между электродами и подиной печи. Торцы электродов поэтому должны находиться на уровне начала углеродистой зоны. В свою очередь от положения торцов электродов зависит электрическая мощность печи, температура отходящих газов, тепловой и электрический к. п. д. печи. За углеродистой зоной следует IV - зона шлака, и V - зона феррофосфора. В них проходят реакции обмена между шлаком и феррофосфором и от существующих здесь условий зависит состав феррофосфора. Размер шлаковой и феррофосфорной зон определяется режимом сливов и конструкцией печи. Хотя проводимость этих зон выше, чем III, мощность, выделяющаяся в них, невелика, так как линии тока проходят III, IV и V зоны последовательно.

Контрольные вопросы:

1 Строение ванны электропечи.

2 Схема расположения зон в электропечи?
3 Что служит «топливом» в электропечи печи?
4 Назовите температурные зоны электропечи.

2 Способы получения, очистки металлов и инновационное развитие металлургии республики Казахстан

2.1. Химия металлов

2.1.1 Металлическая связь

Металлы отличаются от других веществ высокой электрической проводимостью и теплопроводностью. В обычных условиях они - кристаллические вещества (исключая ртуть) с высокими координационными числами.

Специфику металлической связи рассмотрим на примере лития. Литий кристаллизуется в объемно-центрированной кубической решетке. У каждого атома восемь соседей, и поэтому литий должен предоставить 8 электронов для образования связи. Это невозможно, так как у него всего один электрон на внешнем энергетическом уровне $2s^1$. Как объяснить природу связи в кристалле лития ? Каждый атом предоставляет 4 орбитали (1 *s*-орбиталь и 3 *p* - орбитали) и 1 электрон. Таким образом, число электронов намного меньше числа орбиталей. Поэтому электроны могут свободно переходить с одной орбитали на другую и принимать участие в образовании связи между всеми атомами. Так как энергия ионизации у металлов низкая, то валентные электроны слабо удерживаются в атоме, то есть легко перемещаются по всему кристаллу. Связь в металлах, таким образом, сильно делокализована. Свободные электроны, перемещающиеся по кристаллу, называют «электронным газом». Именно поэтому металлы имеют блеск, они обычно серого цвета и непрозрачны.

Делокализация связи в кристаллах металлов является причиной следующих их свойств:

- ***пластичность*** - это способность изменять форму при ударе, вытягиваться в проволоку, прокатываться в тонкие листы;
- ***электропроводность*** объясняется направленным движением свободных электронов от отрицательного полюса к положительному под влиянием небольшой разности потенциалов. При нагревании электропроводность уменьшается, т. к. с повышением температуры усиливаются колебания атомов и ионов в узлах кристаллической решетки, что затрудняет направленное движение «электронного газа»;
- ***теплопроводность*** обусловлена высокой подвижностью свободных электронов и колебательным движением атомов, благодаря чему происходит быстрое выравнивание температуры по массе металла.

2.1.2 Зонная теория кристаллов

Для описания связи в кристаллах используют зонную теорию кристаллов (ЗТК). ЗТК рассматривает твердое тело как единый коллектив.

Согласно теории химической связи каждое энергетическое состояние расщепляется на два- связывающее и разрыхляющее (2 атома- 2 состояния). Чем больше атомов, тем больше состояний. Пусть из N атомов состоит кристалл (рисунок 30), тогда существует N состояний. Так как N велико, то энергетические уровни сближаются, образуя энергетическую зону. Изменение энергетических состояний в пределах зонысоставляет 10-22 эВ.

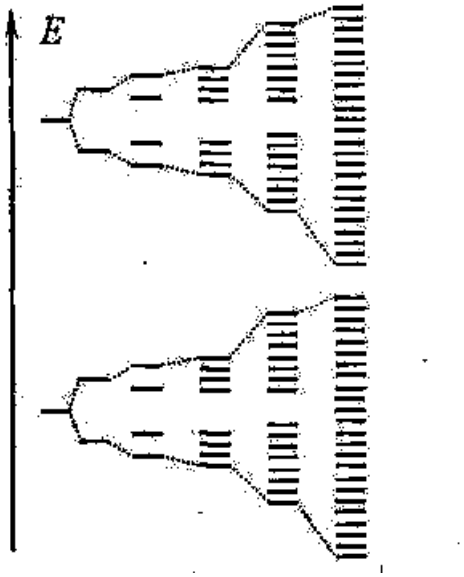
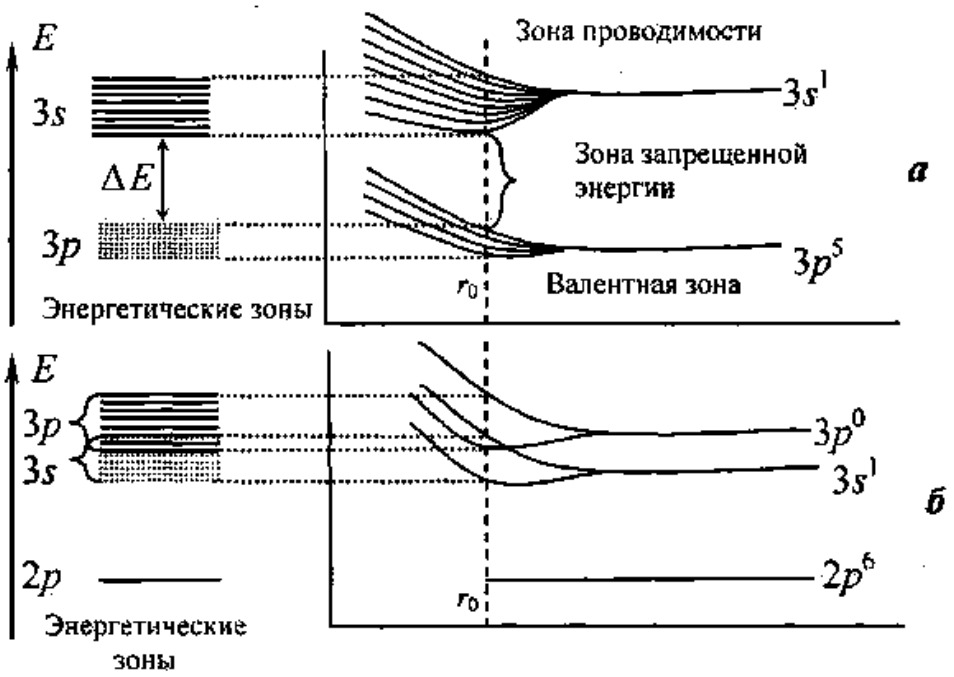


Рисунок 30- Построение энергетической зоны

Это очень маленькая величина, и поэтому изменение энергии

электронов в зоне можно представить как непрерывную полосу энергии. Орбитали энергетических зон простираются по всему кристаллу. Предположим, что атомы расположены друг от друга на большом расстоянии (r) (больше, чем в реальном кристалле). При сближении атомов атомные орбитали объединяются в энергетические зоны (рисунок 31). Ширина и положение зоны зависит от величины *r*. Максимально возможное число электронов в зоне для *s* -, *p*-, *d* - *f*-орбиталей составляет соответственно 2N, 6N, 10N и 14N.

Зона, которую занимают электроны, осуществляющие связь, называется **валентной зоной**. Свободная зона, расположенная энергетически выше валентной зоны, называется **зоной проводимости**.



а - зоны не перекрываются, б - зоны перекрываются

Рисунок 31-Возникновение энергетических зон кристаллов NaCl(а) Na(б) из энергетических уровней атомов по мере их сближения

Валентная зона и зона проводимости могут перекрываться и не перекрываться. Если они не перекрываются, то между ними образуется **запрещенная зона**. При ширине запрещенной зоны (ΔЕ) более 3 эВ материал является диэлектриком, при ΔЕ от 0,1 до 3 эВ - полупроводником, а при отсутствии запрещенной зоны – проводником.

Контрольные вопросы:

1 Какие виды металлической связи вам известны?

2 Что означает и как характеризуется зона валентности?

3 Что означает и как характеризуется зона проводимости?

4 Что означает запрещенная зона?

2.2 Металлы и их свойства

2.2.1 Химические свойства металлов

Химические свойства металлов. Свободные металлы являются восстановителями: $M^o - n\,e^- \rightarrow M^{n+}$.

Восстановительная способность металлов меняется в широких пределах и служит мерой химической активности, за которую принимается их способность переходить в состояние положительно заряженного иона, теряя при этом электроны.

Металлы взаимодействуют с кислотами, водой, щелочами и солями в соответствии с положением в ряду напряжений.

При взаимодействии металлов с растворами солей вытесняются малоактивные металлы, так как их ионы являются окислителями. Например, $Zn + Pb(NO_3)_2 = Zn(NO_3)_2 + Pb$.

Со щелочами взаимодействуют только амфотерные металлы с образованием комплексных солей и выделением водорода: $Zn + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + H_2\uparrow$ или в водном растворе: $Zn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow$.

Продукты взаимодействия кислот с металлами представлены в таблице 9 Видно, что металлы, стоящие после водорода, не взаимодействуют с кислотами, в которых частицей-окислителем является водород (HCl, $H_2SO_{4(разб)}$).

Правила использования данной таблицы рассмотрим на примере взаимодействия магния с концентрированной серной и разбавленной азотной кислотами. Магний активный металл, поэтому, помимо соли и воды, будет образовываться H_2S при взаимодействии с концентрированной серной кислотой и N_2O при взаимодействии с разбавленной азотной кислотой: $Mg + H_2SO_{4(конц)} = MgSO_4 + H_2O + H_2S$, $Mg + HNO_{3(разб)} = Mg(NO_3)_2 + H_2O + N_2O$.

Таблица 9- Продукты взаимодействия металлов с водой и некоторыми кислотами

Реагент	Активные металлы (Li-Al)	Среднеактивные металлы (Ti-H)	Малоактивные металлы (после H)
H_2O	Гидроксид металла + H_2 или оксид металла + H_2 (при нагревании)		-
HCl	Хлорид металла + H_2		-
$H_2SO_{4\ (разб)}$	Сульфат металла + H_2		-
$H_2SO_{4\ (конц)}$	Сульфат металла + H_2O + П		
	H_2S	S	SO_2
$HNO_{3\ (конц)}$	Нитрат металла + H_2O + П		
	NO	NO	NO_2
HNO_3 (разб)	Нитрат металла + H2O + П		
	N_2O	NO	NO
$HNO_{3\ (оч\ разб)}$ p= 1,0	Нитрат металла + H_2O +NH_4NO_3	-	-
П - продукт, зависящий от активности металла; (разб) - разбавленная, (конц) - концентрированная			

2.2.2 Пассивация металла

Пассивация металла - это процесс торможения и полного прекращения его окисления при взаимодействии с растворами окислителей в результате образования защитной пленки на поверхности.

Некоторые металлы пассивируются на воздухе, взаимодействуя с кислородом и образуя защитные оксидные пленки.

$$2Pb + O_2 = 2PbO;$$
$$Pb + O_2 = PbO_2.$$

При помещении таких металлов в более агрессивную среду (кислоту или щелочь) пленка препятствует взаимодействию металла с окислителями.

а) Пассивация металла е результате образования нерастворимых солей и гидроксидое на его поверхности

Процесс пассивации металла в результате образования нерастворимых солей или гидроксидов на его поверхности достаточно просто предсказать, пользуясь таблицей растворимости веществ. Если соль или гидроксид металла, который взаимодействует с кислотой, водой или основанием, нерастворимы -металл будет пассивироваться.

Например, если поместить в концентрированную серную ки-

слоту кусочек кадмия или свинца (предварительно очищенный от оксидной пленки), то уравнения проходящих реакций будут схожи:

$$Cd + H_2SO_4 = CdSO_4 + H_2O + S;$$
$$Pb + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O + S.$$

Однако, если кадмий растворится в кислоте полностью, то окисление свинца вскоре прекратится. Пользуясь таблицей растворимости, можно убедиться, что сульфат кадмия растворимое вещество, а сульфат свинца - нет.

Есть металлы, которые реагируют с разбавленными кислотами, но не реагируют с концентрированными (т. е. безводными) кислотами - серной кислотой и азотной кислотой. Эти металлы - Al, Fe, Cr, Ni и некоторые другие - при контакте с безводными кислотами сразу же покрываются продуктами окисления. Продукты окисления, образующие прочные пленки, могут растворяться в водных растворах кислот, но нерастворимы в кислотах концентрированных.

б) Пассивация металлов в результате образования оксидов

Иногда вместо соли на поверхности металла образуется оксид. Это характерно для взаимодействия металлов с азотной кислотой (таблица 10).

Таблица 10- Продукты пассивации некоторых металлов

Реагент	Zn	Al	Be	Cr	Fe
H_2O	$Zn(OH)_2$	$A1(OH)_3$	$Be(OH)_2$	$Cr(OH)_2$	$Fe(OH)_2$
$H_2SO_{4\ (конц)}$	-	-	$BeSO_4$	$CrSO_4$	$FeSO_4$ $Fe_2(SO_4)_3$
$HNO_{3\ (конц)}$	-	Al_2O_3	BeO	Cr_2O_3	Fe_2O_3

В этом случае уравнение окислительно-восстановительной реакции записывается как обычно, но вместо соли в продуктах образуется оксид:

$$2Al + 2HNO_{3\ (средн.\ конц)} = A1_2O_3 + H_2O + 2NO; \quad .$$
$$2A1 + 6HNO_{3\ (конц)} = A1_2O_3 + 3H_2O + 6NO_2.$$

С химической стороны крепкая азотная кислота характеризуется, прежде всего, сильно выраженными окислительными свойствами. При этом основным конечным продуктом восстановления не очень

крепкой HNO_3 является NO, а концентрированной -NO_2.

Контрольные вопросы:

1 Какие виды металлической связи вам известны?
2 Что означает и как характеризуется зона валентности?
3 Что означает и как характеризуется зона проводимости?
4 Что означает запрещенная зона?

2.3 Способы получения металлов их способы очистки

2.3.1 Способы получения металлов

Способы получения металлов. Металлы в природе могут находиться в виде минералов, горных пород, водных растворов. Только немногие (Au, Pt, отчасти Ag, Cu, Hg) встречаются в свободном состоянии.

Минерал - индивидуальное вещество с определенной кристаллической структурой (например, мел, мрамор - это карбонат кальция).

Горная порода - смесь минералов. Горная порода, содержащая значительное количество металлов, называется рудой.

Водные растворы - океанская и морская вода; минеральная вода (в растворах металлы находятся в виде солей).

Металлургия - это наука, которая изучает и разрабатывает промышленные методы получения металлов из руд.

Перед тем, как получать металлы, руду обогащают (концентрируют), т.е. отделяют от пустой породы.

Существуют различные способы обогащения руд. Чаще всего применяется флотационный, гравитационный и магнитный способы.

Например, содержание меди в эксплуатируемых рудах обычно не превышает 1 %, поэтому необходимо предварительное обогащение. Оно достигается применением метода флотации руд, основанного на различных адсорбционных свойствах поверхностей частиц сернистых металлов и окружающей их пустой породы силикатного типа. Если в воде, содержащей небольшую примесь малополярного органического вещества (например, соснового масла), взболтать порошок тонко измельченной медной руды и сквозь всю

систему продувать воздух, то частицы сернистой меди будут вместе с воздушными пузырьками подниматься вверх и перетекать через край сосуда в виде пены, а частицы силикатов осядут на дно. На этом основан флотационный метод обогащения, при помощи которого ежегодно перерабатывается более 100 млн т сернистых руд различных металлов. Обогащенная руда - концентрат - содержит обычно от 20 до 30 % меди. При помощи селективной (избирательной) флотации удается не только отделять руду от пустой породы, но и разделять отдельные минералы полиметаллических руд.

Металлургические процессы разделяют на пирометаллургические и гидрометаллургические.

Пирометаллургия - восстановление металлов из их соединений (оксидов, сульфидов и др.) в безводных условиях при высоких температурах.

При переработке сульфидных руд сперва переводят сульфиды в оксиды путем обжига, а затем восстанавливают оксиды углем или CO:

$$ZnS + 3O_2 = 2\,ZnO + 2SO_2\uparrow;$$
$$2PbS + 3O_2 = 2\,PbO + 2SO_2\uparrow;$$
$$ZnO + C = Zn + CO,$$
$$PbO + C = Pb + CO.$$

Пирометаллургическим способом получают, например, чугун и сталь.

Однако не все металлы можно получить восстановлением их оксидов углем или CO, поэтому применяют более сильные восстановители: водород, магний, алюминий, кремний. Например, такие металлы, как хром, молибден, железо получают ***алюминотермией***:

$$3Fe_3O_4 + 8A1 = 9Fe + 4A1_2O_3.$$

Гидрометаллургия - извлечение металлов из руд с помощью водных растворов тех или иных реагентов.

Например, руду, содержащую основную соль $(CuOH)_2CO_3$, обрабатывают раствором серной кислоты:

$$(CuOH)_2CO_3 + 2H_2SO_4 = 2CuSO_4 + 3H_2O + CO_2\uparrow$$

Из полученного раствора сульфата медь выделяют либо электролизом, либо действием металлического железа:

$$Fe + CuSO_4 = Cu + FeSO_4.$$

Вытеснение одного металла другим из раствора его соли называется в технике ***цементацией***.

Медь, цинк, кадмий, никель, кобальт, марганец и другие металлы получают ***электролизом*** растворов солей. Разряд ионов металла из растворов происходит на катоде:

$$Cu^{+2} + 2e^- = Cu^o.$$

В этих процессах используют нерастворимые аноды, на которых обычно выделяется кислород:

$$2H_2O - 4e^- \rightarrow O^2 + 4H^+$$

Активные металлы (щелочные и щелочноземельные) получают электролизом расплавов, так как в воде эти металлы растворимы:

$$(катод, -): Mg^{+2} + 2e^- = Mg°,$$
$$(анод, +): 2Cl^- - 2e^- = Cl_2°.$$

2.3.2 Способы очистки металлов

Способы очистки металлов. Свойства металлов зависят от содержания в них примесей. Например, титан долгое время не находил применения из-за хрупкости, обусловленной наличием примесей. После освоения методов очистки. применение титана резко возросло. Особенно большое значение имеет чистота материалов в электронной, вычислительной технике и ядерной энергетике.

Рафинирование - процесс очистки металлов, основанный на различии физических и химических свойств металла и примесей.

Все методы очистки металлов можно разделить на химические и физико-химические.

Химические методы очистки заключаются во взаимодействии металлов с теми или иными реагентами, образующими с основными металлами или примесями осадки или газообразные продукты. Для получения высокочистых никеля, железа, титана применяется термическое разложение летучих соединений металла (карбоксильный процесс, иодидный процесс).

Рассмотрим, например, получение циркония. В замкнутой системе находятся пары йода и сырой цирконий. Температура в реакционном сосуде 300°С. При этой температуре на поверхности циркония образуется летучий тетраиодид циркония:

$$Zr_{(тв)} + 2\ I_{(г)} \leftrightarrow ZrI_{4(г)}$$

В реакционном сосуде находится вольфрамовая нить, раскаленная до 1500°С. За счет высокой обратимости данной реакции иодид циркония осаждается на вольфрамовой нити и разлагается с образованием циркония.

Физико-химические методы включают в себя электрохимические, дистилляционные, кристаллизационные и другие способы очистки. В металлургии легких и цветных металлов широко используется электролиз. Этот метод используют для очистки многих металлов: меди, серебра, золота, свинца, олова и др.

Рассмотрим, например, рафинирование черного никеля, содержащего примеси цинка и меди и служащего анодом в электролизере: E^oZn^{2+}/Zn=-0,76В, E^oCu^{2+}/Cu=0,34В, E^oNi^{2+}/Ni =-0,25В. На аноде в первую очередь растворяется металл с наиболее отрицательным потенциалом. Так как:

$$E^oZn^{2+}/Zn < E^oNi^{2+}/Ni < E^oCu^{2+}/Cu$$

то первым растворяется цинк, а затем основной металл - никель:

$$Zn - 2^- \rightarrow Zn^{2+},$$
$$Ni - 2^- \rightarrow Ni^{2+}.$$

Примесь меди, имеющая более положительный потенциал, не растворяется и выпадает в осадок (шлам) в виде частиц металла. В растворе окажутся ионы Zn^2и $Ni^{\ 2}$. На катоде в первую очередь осаждается металл с наиболее положительным потенциалом, т. е. никель. Таким образом, в результате рафинирования никель осаждается на катоде, медь выпадает в шлам, а цинк переходит в раствор.

Электролизом расплавов соединений получают алюминий, магний, натрий, литий, бериллий, кальций, а также сплавы некоторых металлов. К наиболее крупномасштабному электролитическому

процессу в химической промышленности относится электролиз раствора NaCl с получением газообразных хлора на аноде, водорода на катоде и раствора щелочи в катодном пространстве. Кроме того, электролизом получают фтор из расплава смеси HF и NaF, водород и кислород из воды (для снижения омических потерь электролиз ведут в растворе NaOH), диоксид марганца из раствора MnSCu и т. д.

Широко применяют зонную плавку, заключающуюся в том, что вдоль слитка (стержня) медленно перемещается зона нагрева и соответственно зона расплавленного металла. Некоторые примеси концентрируются в расплаве и собираются в конце слитка, другие - в начале слитка. После многократных прогонов отрезают начальную и конечную части слитка, остается очищенная средняя часть металла.

Контрольные вопросы:

1 Дайте определение понятию пирометаллургия?
2 Дайте определение понятию гидрометаллургия?
3 Что означает цементация?
4 Что означает алюмотермия?
5 Дайте определение прцесса рафинирования
6 В чем заключаются химические методы очистки?
7 Сущность электролиза как процесса.

2.4 Общие понятия о теории сплавов

2.4.1 Кристаллическое строение металлов

Кристаллическое строение металлов. Наука, изучающая строение и свойства металлов и устанавливающая связь между их составом, строением и свойствами есть - металловедение.

В химии под металлами понимают определенную группу элементов, расположенную в левой части Периодической таблицы Д. И. Менделеева (рисунок 32). Элементы этой группы, вступая в химическую реакцию с элементами, являющимися неметаллами, отдают им свои внешние, так называемые валентные электроны. Это является следствием того, что у металлов внешние электроны непрочно связаны с ядром; кроме того, на наружных электронных оболочках электронов немного (всего 1-2), тогда как у неметаллов электронов много (5-8). Все элементы, расположенные левее галлия, индия и таллия - металлы, а правее мышьяка, сурьмы и висмута -

неметаллы.

Элементы, расположенные в группах IIIB, IVB и VB, могут относиться и к металлам (In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi), и к неметаллам (C, N, P, As, O, S) и занимать промежуточное положение (Ga, Si, Ge, Se, Te).

В технике под металлом понимают вещества, обладающие «металлическим блеском», в той или иной мере присущим всем металлам, и пластичностью. По этому признаку металлы можно легко отличить от неметаллов, например дерева, камня, стекла или фарфора.

«Металлы суть светлые тела, которые ковать можно». Это определение металлов, данное М. В. Ломоносовым, не потеряло своего научного значения и теперь, через 200 лет. Этими свойствами обладают не только чистые элементы, например алюминий, медь, железо и др., но и более сложные вещества, в состав которых может входить несколько элементов-металлов, часто с примесью заметных количеств элементов-неметаллов.

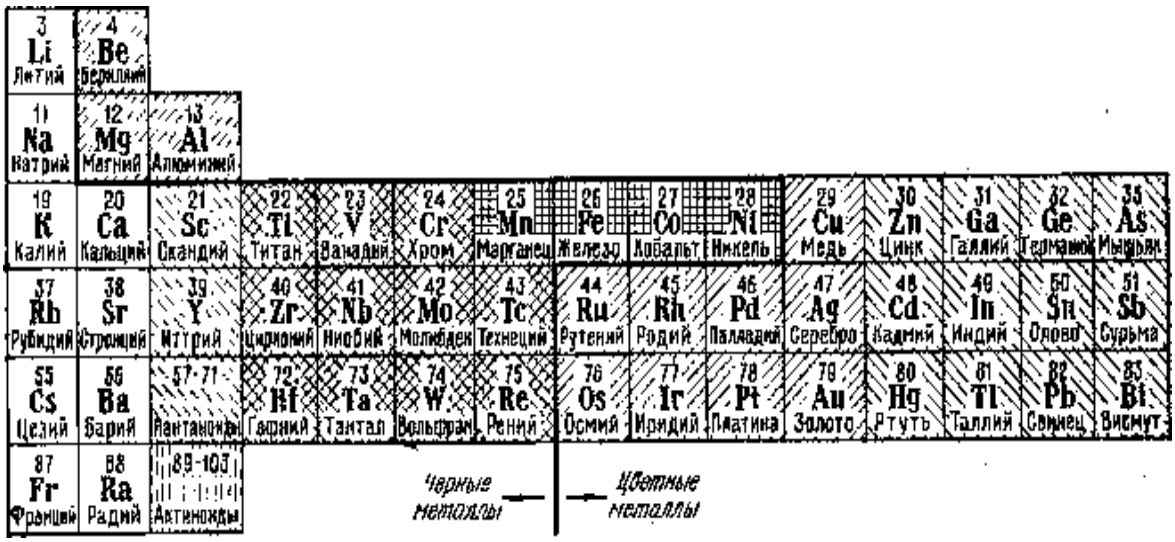


Рисунок 32- Таблица Менделеева

Такие вещества называются металлическими сплавами. Следовательно, в более широком толковании металлические сплавы также могут быть названы металлами. Кроме металлического блеска и пластичности, все металлы обладают высоком электропроводностью и теплопроводностью.

Из сказанного можно заключить, что имеется некоторое различие в понятиях металл как химический элемент и металл как вещество, но и то и другое определения обусловлены особенностями внутреннего строения атомов металлических веществ, которое одинаково у чистых металлов и у их сплавов. Особенность строения

металлических веществ заключается в том, что они все построены в основном из таких атомов, у которых внешние электроны слабо связаны с ядром. Это обусловливает и особый характер химического взаимодействия атомов металла, и металлические свойства. Электроны имеют отрицательный заряд, и достаточно создать ничтожную разность потенциалов, чтобы началось перемещение электронов по направлению к положительно заряженному полюсу, создающее электрический ток. Вот почему металлы являются хорошими проводниками электрического тока, а неметаллы ими не являются.

Характерным электрическим свойством металлов является также и то, что с повышением температуры у всех без исключения металлов электропроводность уменьшается.

При химическом взаимодействии между металлами и неметаллами внешние электроны от атомов металла переходят к атомам неметалла. Атом металла превращается при этом в положительный ион, а атом неметалла - в отрицательный ион.

Итак, мы видим, что слабая связь наружных электронов с ядром обусловливает химические и физические свойства металлов.

В силу указанных выше особенностей металлы и их сплавы имеют следующее атомно-кристаллическое строение. В определенных местах кристаллической решетки располагаются положительно заряженные ионы, а наружные свободные электроны создают внутри металла как бы легкотекучую жидкость, или электронный газ, который беспорядочно движется во всех направлениях. При определенных условиях, например при создании разности потенциалов, движение электронов получает определенное направление и возникает электрический ток.

Теория металлического состояния рассматривает металл как вещество, состоящее из положительно заряженных ионов, окруженных отрицательно заряженными частицами - электронами, слабо связанными с ядром. Эти электроны непрерывно перемещаются внутри металла и принадлежат не одному какому-то атому, а всей совокупности атомов.

Таким образом, характерной особенностью атомно-кристаллического строения металлов является наличие электронного газа внутри металла, слабо связанного с положительно заряженными ионами. Легкое перемещение этих электронов внутри металла и малая их связь с атомами обусловливают наличие у металлов

определенных металлических свойств (высокая электро- и теплопроводность, металлический блеск, пластичность и др.).

2.4.2 Классификация металлов

Каждый металл отличается строением и свойствами от другого, тем не менее по некоторым признакам их можно объединить в группы (рисунок 33).

Металлы можно разделить на две большие группы - черные и цветные металлы.

Черные металлы имеют темно-серый цвет, большую плотность (кроме щелочноземельных), высокую температуру плавления, относительно высокую твердость и во многих случаях обладают полиморфизмом.

Наиболее типичным металлом этой группы является железо.

Цветные металлы чаще всего имеют характерную окраску: красную, желтую, белую. Обладают большой пластичностью, малой твердостью, относительно низкой температурой плавления, для них характерно отсутствие полиморфизма. Наиболее типичным металлом этой группы является медь.

Черные металлы в свою очередь можно подразделить следующим образом:

1. Железные металлы - железо, кобальт, никель (так называемые ферромагнетики) и близкий к ним по свойствам марганец. Кобальт, никель и марганец часто применяют как добавки к сплавам железа, а также в качестве основы для соответствующих сплавов, похожих по своим свойствам на высоколегированные стали.
2. Тугоплавкие металлы, температура плавления которых выше, чем железа (т. е. выше 1539° С). Применяют как добавки к легированным сталям, а также в качестве основы для соответствующих сплавов.
3. Урановые металлы - актиниды, имеющие преимущественное применение в сплавах для атомной энергетики.
4. Редкоземельные металлы (РЗМ) - лантан, церий, неодим, празеодим и др., объединяемые под названием лантаноидов, и сходные с ними по свойствам иттрий и скандий. Эти металлы обладают весьма близкими химическими свойствами, но довольно различными физическими (температура плавления и др.). Их применяют как присадки к сплавам других элементов. В природых условиях встречаются вместе и вследствие трудностей разделения на отдельные элементы для присадки обычно применяют «смешанный

сплав», так называемый мишметалл, содержащий 40-45% Ce и 45-50% всех других редкоземельных элементов. К таким смешанным сплавам РЗМ относят ферроцерий (сплав церия и железа с заметными количествами других РЗМ), дидим (сплав неодима и празеодима преимущественно) и др.

5. Щелочноземельные металлы в свободном металлическом состоянии не применяются, за исключением специальных случаев для требований техники.

Цветные металлы подразделяются на:

1. Легкие металлы - бериллий, магний, алюминий, обладающие малой плотностью.
2. Благородные металлы - серебро, золото, металлы платиновой группы (платина, палладий, иридий, родий, осмий рутений). К ним может быть отнесена и «полублагородная медь». Обладают высокой устойчивостью против коррозии.
3. Легкоплавкие металлы - цинк, кадмий, ртуть, олово, свинец, висмут, таллий, сурьма и элементы с ослабленными металлическими свойствами - галлий, германий.

Контрольные вопросы:

1 Дайте определение кристаллическому строению металлов?
2 Какие металлы относятся к черным металлам?
3 На какие металлы подразделяются цветные металлы?
4 Какие металлы относятся к легким металлам?
5 Дайте определение прцесса рафинирования
6 Какие металлы относятся к благородным металлам?
7 Какие металлы относятся к легкоплавким металлам?

2.5 Общие понятия о строении сплавов

2.5.1 Строение сплавов

Под **сплавом** подразумевается вещество, полученное сплавлением двух или более элементов. Возможны и другие способы приготовления сплавов - спекание, электролиз, возгонка (в этом случае вещества называются псевдосплавами), но наиболее распространенным является производство сплавов путем сплавления разных веществ. Сплав, приготовленный преимущественно из металлических элементов и обладающий металлическими свойствами, называется металлическим сплавом.

Естественно, что строение металлического сплава более сложное, чем чистого металла, и зависит главным образом от того, в какие взаимодействия вступают компоненты, составляющие сплав. В твердом состоянии может не быть химического взаимодействия между компонентами - простыми веществами, образующими сплав. Тогда строение сплава является механической смесью отдельных частиц, зерен обоих компонентов. Составляющие сплав вещества могут вступать в химическое изаимодействие, образуя химические соединения, или взаимно растворяться друг в друге, образуя растворы. Кроме растворов и химических соединений, возможно образование таких фаз, которые не могут быть полностью отнесены к перечисленным и являются как бы промежуточными.

Механическая смесь двух компонентов A и B образуется тогда, когда они не способны к взаимному растворению в твердом состоянии и не вступают в химическую реакцию с образованием соединения.

Таким образом, ***сплав - это система с металлическими свойствами, состоящая из двух или более металлов (один компонент может быть неметаллом).***

Вопросы химического взаимодействия металлов между собой, а также с неметаллами, если продукты их взаимодействия сохраняют металлические свойства, изучает один из разделов неорганической химии - ***металлохимия.***

Если расположить металлы в порядке усиления их химического взаимодействия друг с другом, то получится следующий ряд:

- компоненты не взаимодействуют друг с другом ни в жидком, ни в твердом состоянии;
- компоненты взаимно растворяются в жидком состоянии, а в твердом состоянии образуют эвтектику (механическая смесь);
- компоненты образуют друг с другом жидкие и твердые растворы любого состава (системы с неограниченной раство-римостью) ;
- компоненты образуют между собой одно или несколько металлических соединений, называемых ***интерметаллическими*** (система с образованием химического соединения).

Для изучения физических свойств сплавов в зависимости от их состава широко используют ***физико-химический анализ***. Это позволяет обнаружить и изучить происходящие в системе химические изменения.

О химических превращениях в системе можно судить по характеру изменения разнообразных физических свойств -температур плавления и кристаллизации, давления пара, вязкости, плотности, твердости, магнитных свойств, электрической проводимости системы в зависимости от ее состава. Из различных видов физико-химического анализа более часто применяют ***термический анализ*** .

В ходе анализа строят и изучают диаграммы плавкости, которые представляют собой график зависимости температуры плавления системы от ее состава.

2.5.2 Твердый раствор на основе одного из компонентов сплава

В жидком состоянии большинство металлических сплавов, применяемых в технике, представляет собой однородные жидкости, т. е. жидкие растворы. При переходе в твердое состояние во многих таких сплавах однородность сохраняется, следовательно, сохраняется и растворимость. Твердая фаза, образующаяся в- результате кристаллизации такого сплава, называется твердым раствором. Химический или спектральный анализ показывает в твердых растворах наличие двух элементов или более, тогда как по данным металлографического анализа такой сплав, как и чистый металл, имеет однородные зерна (рисунок 34).

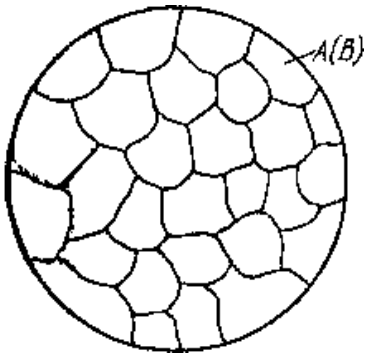


Рисунок 34- Микроструктура твердого раствора (схема)

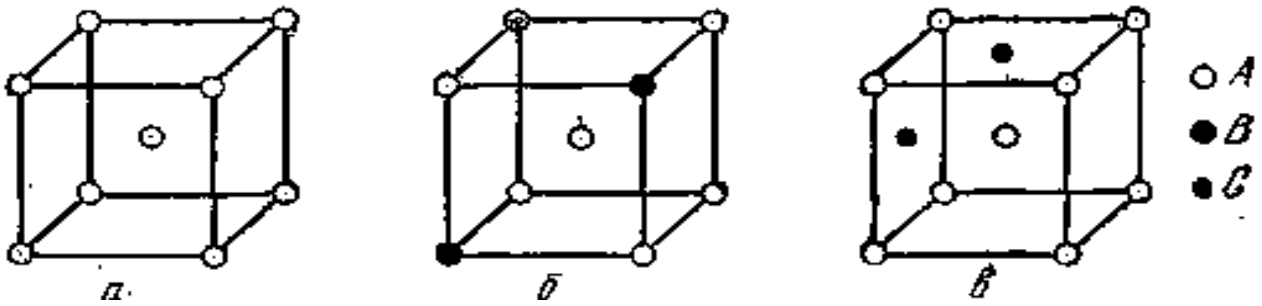
Рентгеновский анализ обнаруживает в твердом растворе, как и у чистого металла, только один тип решетки. Следовательно, в отличие от механической смеси *твердый раствор является однофазным, состоит из одного вида кристаллов, имеет одну кристаллическую решетку; в отличие от химического соединения твердый раствор существует не при строго определенном соотношении компонентов,*

а в интервале концентраций.

Строение твердых растворов на основе одного из компонентов сплава таково, что в решетку основного металла-растворителя входят атомы растворенного вещества. Здесь возможны два принципиально различных случая.

1.Твердые растворы замещения. Металл А имеет, например, решетку, изображенную на рисунок 35, *а*. Растворение компонента ***В*** и металле ***А*** происходит путем частичного замещения атомов ***А*** атомами ***В*** в решетке основного металла (рисунок 35,б).

2.Твердые растворы внедрения. Атомы растворенного вещества ***С*** располагаются между атомами ***А***, как это схематически показано на рисунок 35, *в*.

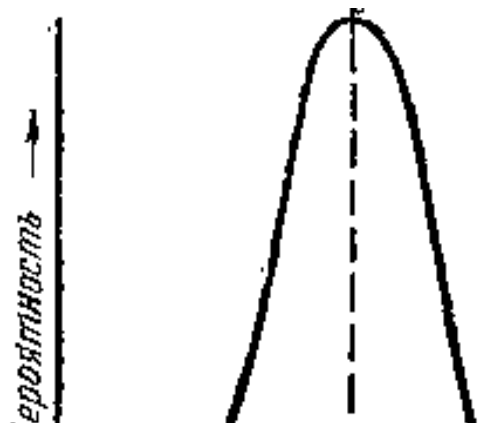


а - чистый металл; б - твердый раствор замещения;
в- твердый раствор внедрения

Рисунок 35- Кристаллическая решетка о. ц. к.

При образовании растворов внедрения и замещения, атомы растворенного компонента распределяются в решетке растворителя беспорядочно.

Если раствор содержит в среднем ***х%*** компонента ***В***, то в каком-то объеме металла может оказаться компонента ***В*** больше или меньше ***х%*** (рисунок 36). Отклонения состава твердого раствора в отдельных, весьма малых объемах от среднего состава называются ***флуктуациями***.



концентрация

Рисунок 36- Кривая частоты

Общая теория флуктуации разработана польским ученым Смолуховским и широко используется в теоретическом металловедении. Вероятность существования участка с каким-то отклонением концентрации компонента ***B*** от средней тем меньше, чем больше величина этого отклонения. Однако если мы примем во внимание огромное количество атомов, составляющих кристалл, то можно ожидать, что в объеме одного кристалла существует очень много малых по размеру участков с весьма значительным отклонением от среднего содержания. Как впервые указал С.Т.Конобеевский, представления о флуктуациях весьма важны для понимания процесса зарождений кристаллов новой фазы, по концентрации сильно отличающейся от исходной.

2.5.3 Фазы Лавеса

Устойчивые химические соединения с ионным типом связей образуются преимущественно между элементами различной природы и с существенно различными атомными размерами. Если же атомные размеры различаются мало, то появляется тенденция к образованию электронных соединений. При промежуточных значениях разности атомных размеров также возможно образование химических соединений. Типичным представителем подобных химических соединений являются так называемые фазы Лавеса (названо в честь английского физика Лавеса). Эти фазы со стехиометрической формулой AB_2 образуются между элементами, атомные диаметры которых находятся приблизительно в соотношении 1/1,2. Большинство фаз Лавеса может быть отнесено к одному из следующих типов: тип $MgCu_2$ ($TiCr_2$, $UA1_2$, $ZrMo_2$ и др.),

кристаллизующийся в сложной кубической решетке, тип $MgZn_2$ ($FeBe_2$, WFe_2, $MoFe_2$ и др.), кристаллизующийся в сложной гексагональной решетке, и тип $MgNi_2$ ($ZrFe_2$, $TiCo_2$ и др.), кристаллизующийся в сложной гексагональной решетке, но отличной от решетки $MgZn_2$. Фазы Лавеса встречаются как упрочняющие интерметаллидные фазы в жаропрочных сплавах.

2.5.4 Фазы внедрения

Фазы внедрения образуют металлы переходных групп с металлоидами, имеющими малый атомный радиус (водород $r_н$=0,46А; азот r_N=0,71А, углерод r_c =0,77 А). Фазы внедрения образуются, если отношение атомного радиуса металлоида к атомному радиусу металла равно или меньше 0,59. В этом случае атомы металла образуют простые решетки (обычно о. ц, к., г, ц. к., г. п. у.), а атомы неметалла внедряются в поры такой решетки в определенные места. В этом состоит особенность строения решеток фаз внедрения. Эти фазы удовлетворяют условиям, характеризующим химическое соединение: они имеют соотношение атомов, укладывающееся в простые формулы - M_4X, M_2X, MX, MX_2 (где M - металл, X - неметалл); и образуют решетки, отличные от решеток, присущих элементам, входящим в фазы внедрения. Следовательно, фазы внедрения могут быть отнесены к химическим соединениям. Характерные особенности имеются у твердых растворов на базе фаз внедрения. Оказывается, что растворы с избытком металлоида в равновесном состоянии никогда не встречались, но с избытком металлических атомов встречаются очень часто. Практически в металлических сплавах фазы внедрения почти никогда не имеют стехиометрического соотношения атомов и всегда в них в избытке присутствуют атомы металла. В этих случаях мы имеем не замену металлоида атомами металла (что, учитывая атомные размеры, надо признать невозможным), а недостаток металлоидных атомов т. е. образование да базе фаз внедрения твердых растворов вычитания. Многие карбиды и нитриды, встречающиеся в сталях и других сплавах, являются фазами внедрения.

Контрольные вопросы:

1 Свойства и строения сплавов.

2 Микроструктккра твердого раствора.

3 Кем разработана общая теория флуктуации?

4 Дайте определение фазам Лавеса.
5 Дайте определение фазам внедрения.
6 В чем состоит особенность строения решеток фаз внедрения?

2.6 Диаграмма состояния

2.6.1 Правило фаз

Диаграмма состояния представляет собой графическое изображение состояния сплава. Если изменяется состав сплава, его температура, давление, и состояние сплава также изменяется, то это находит графическое отображение в диаграмме состояния.

Диаграмма состояния показывает устойчивые состояния, т. е. состояния, которые при данных условиях обладают минимумом свободной энергии. Поэтому диаграмма состояния может также называться диаграммой равновесия, так как она показывает, какие при данных условиях существуют равновесные фазы. В соответствии с этим и изменения в состоянии, которые отражены на диаграмме, относятся к равновесным условиям, т. е. при отсутствии перенагрева или переохлаждения. Однако, превращения в отсутствие переохлаждения или перенагрева, в действительности, не могут совершаться, поэтому диаграмма состояния представляет собой теоретический случай, а в практике используется для рассмотрения превращений при малых скоростях нагрева или охлаждения.

Общие закономерности сосуществования устойчивых фаз, отвечающих теоретическим условиям равновесия, могут быть выражены в математической форме, именуемой правилом фаз, или законом Гиббса.

Правило фаз дает количественную зависимость между степенью свободы системы и количеством фаз и компонентов.

Мы уже применяли слова «фаза» и «компонент», но теперь при изучении правила фаз надо дать этим понятиям определение

Фазой называется однородная часть системы, отделенная от других частей системы (фаз) поверхность раздела, при переходе через которую химический состав или структура вещества изменяется скачком.

Следовательно, однородная жидкость является однофазной системой, а механическая смесь двух видов кристаллов - двухфазной, так как каждый кристалл отличается от другого по составу

или по строению и они отделены один от другого поверхностью раздела.

Компонентами называются вещества, образующие систему. Следовательно, чистый металл представляет собой однокомпонетную систему, сплав двух металлов - двухкомпонентную и т. д. Химические соединения можно рассматривать как компоненты лишь в том случае, если они не диссоциируют на составные части в исследуемых интервалах температур.

2.6.2 Число степеней свободы

Под числом степеней свободы (вариантностью) системы понимают число внешних и внутренних факторов (температура, давление и концентрация), которое можно изменять без изменения числа фаз в системе.

Если число степеней свободы равно нулю (***нонвариантная система***), то, очевидно, нельзя изменять внешние и внутренние факторы системы (температуру, давление, концентрацию) без того, чтобы это не вызывало изменения числа фаз.

Если число степеней свободы равно единице (***моновариантная система***), то возможно изменение в некоторых пределах одного из перечисленных факторов, и это не вызовет уменьшения или увеличения числа фаз.

Правило фаз представляет собой математическое выражение условия равновесия системы, т. е. уравнение правила фаз показывает количественную зависимость между числом степеней свободы системы с и числом компонентов ***k*** и фаз ***f***.

$$C = k - f + 2$$

Уравнение правила фаз выводят на основании следующих соображений.

Предположим, что мы имеем систему из нескольких компонентов, образующих несколько фаз, и система находится в равновесии.

Для системы, находящейся в равновесии, термодинамический потенциал (уровень свободной энергии) каждого компонента во всех фазах одинаков.В противном случае происходило бы превращение фазы с компонентом, имеющим более высокий термодинамический потенциал.

При наличии двух компонентов в двух фазах термодинамический потенциал компонента в первой фазе равен термодинамическому потенциалу этого же компонента во второй фазе, т. е. $Z_1^1 = Z_2^1$ и термодинамические потенциалы второго компонента в обеих фазах также равны: $Z_1^2 = Z_2^2$

В этих уравнениях Z - термодинамический потенциал. Верхняя цифра - номер компонента, нижняя - номер фазы.

Система из двух приведенных уравнений является неопределенной, так как в этих уравнениях имеются четыре переменных. Для двух переменных можно дать любое значение, и только тогда эта система становится определенной. Для нашего случая, когда при двух компонентах имеем две фазы, система имеет две степени свободы (число степеней свободы равняется разности между числом переменных и числом уравнений).

Предположим, что система состоит из ***k*** компонентов- и ***f*** фаз. Если система находится в равновесии, то термодинамические потенциалы первого, второго и т. д. компонентов во всех фазах равны между собой, т. е.:

для первого компонента $Z_1^1 = Z_2^1 = Z_3^1 = \ldots\ldots Z_f^1$

для второго компонента $Z_1^2 = Z_2^2 = Z_3^2 = \ldots\ldots Z_f^2$

для ***k***-того компонента $Z_1^k = Z_2^{k2} = Z_3^{k2} = \ldots\ldots Z_f^k$

Чему равно в этой системе уравнений число степеней свободы? В каждой строчке имеется ***f-1*** уравнение, а всех строк ***k***, следовательно, всего имеется ***(f-1)k*** уравнений. Переменными в кашей системе являются температура, давление и концентрации. Предполагая, что в каждую фазу входят все компоненты, в ней можно изменять концентрацию k-1 компонентов (концентрация последнего определится по разности).

Так как всего имеем ***f*** фаз, то количество переменных будет:

по концентрации……(***k+ 1) f***

по температуре ……1

по давлению……..1

Итого переменных…… ***(k- 1)/ f + 2***

Так как число степеней свободы ***c*** равняется разности между числом переменных и числом уравнений, то ***c=(k- 1)/ f + 2 –(f-1) k*** или ***c=k f - f + 2 – k f + k*** или ***c = k - f + 2***

При выводе уравнения правила фаз исходили из того, что термодинамический потенциал каждого компонента во всех сосуществующих фазах минимален, поэтому система не стремится ни

к каким изменениям и находится в равновесном состоянии. Правило фаз и все связанные с ним выводы справедливы только для равновесного состояния.

Независимыми переменными в уравнении правила фаз являются концентрация, температура и давление. Если принять, что все превращения в металле происходят при постоянном, неизменном давлении, то число переменных уменьшится на единицу (давление постоянно), и уравнение правила фаз примет следующий вид:

$$c=k- f +1$$

Это выражение правила фаз будем применять к металлическим системам равновесия, считая давление во всех процессах неизменным.

Посмотрим, как изменяется степень свободы однокомпонентной системы ***(k=l)*** для случая кристаллизации чистого металла. Когда металл находится в жидком состоянии, т. е. /=1 (одна фаза - жидкость), число степеней свободы равно 1 (с= =£-/4-1 = 1-1 + 1 = 1).

Температуру в данном случае можно изменять, не изменяя агрегатного состояния. В момент кристаллизации /=2 (две фазы - твердая и жидкая), с=k-/+1 = 1-2+1=0. Это значит, что две фазы находятся в равновесии при строго определенной температуре (температуре плавления), и она не может быть изменена до тех пор, пока одна из фаз не пропадет, т. е. система не станет моновариантной (с=1).

Контрольные вопросы:

1 Вещества, называющиеся компонентами.
2 Диаграмма состояния.
3 Правило фаз.
4 Уравнение правила фаз.
5 Многокомпонентные системы.
6 Двухкомпонентные системы.

2.7 Построения диаграмм плавкости

2.7.1 Построения диаграмм плавкости

Чтобы построить ***диаграмму плавкости***, берут два чистых

вещества и готовят из них смеси различного состава. Каждую смесь расплавляют и затем медленно охлаждают, отмечая через определенные промежутки времени температуру остывающего сплава. Таким образом получают кривую охлаждения. На рисунке 37 (1), приведены кривые охлаждения чистого вещества (1) и (2). Переход чистого вещества из жидкого в твердое состояние сопровождается выделением теплоты кристаллизации, поэтому, пока вся жидкость не закристаллизуется, температура остается постоянной (участок *bc*, кривая 1). Далее охлаждение твердого вещества идет равномерно. При охлаждении расплава (раствора) кривая охлаждения имеет более сложный вид (рисунке 37(2)). В простейшем случае охлаждения расплава двух веществ вначале происходит равномерное понижение температуры, пока из раствора не начинают выделяться кристаллы одного из веществ. Так как температура кристаллизации раствора ниже, чем чистого растворителя, то кристаллизация одного из веществ из раствора начинается выше температуры кристаллизации раствора.

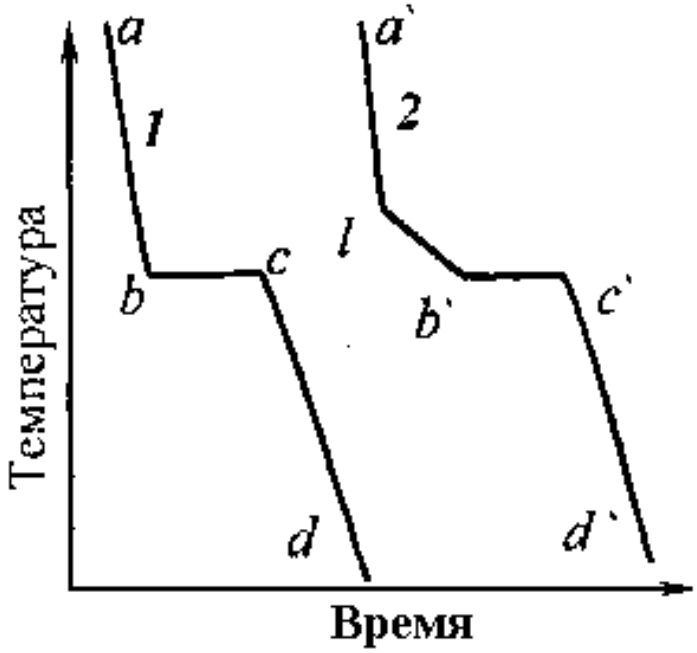


Рисунок 37- Кривые охлаждения чистого вещества (1), сплава из двух компонентов (2)

При выделении кристаллов одного из веществ состав жидкого расплава изменяется, и температура его затвердевания непрерывно понижается по мере кристаллизации. Выделяющаяся при кристаллизации теплота несколько замедляет ход охлаждения и поэтому, начиная с точки 1 на кривой 2, крутизна линии кривой ох-

лаждения уменьшается

Наконец, когда расплав делается насыщенным относительно обоих веществ, начинается кристаллизация обоих веществ одновременно. Это отвечает появлению на кривой охлаждения горизонтального участка $b^* c$. Когда кристаллизация заканчивается, наблюдается дальнейшее падение температуры

2.7.2 Диаграммы состояния веществ, образующих механическую смесь

На основании кривых охлаждения смесей разного состава строят диаграмму плавкости. Данный тип диаграммы рассмотрим на примере системы олово-цинк (рисунок 38).

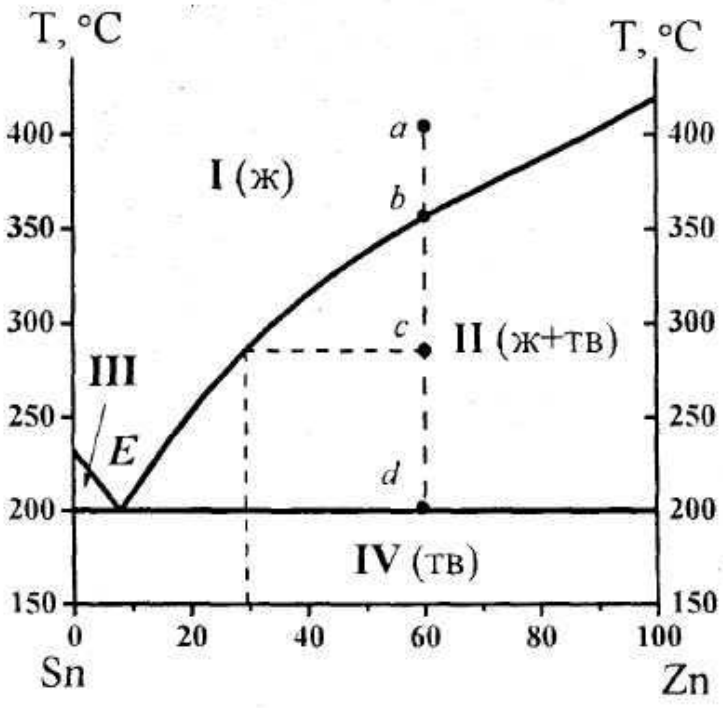


Рисунок 38- Диаграмма состояния Sn-Zn

Вещества, плохо растворимые друг в друге в твердом состоянии, при кристаллизации их расплавов часто образуют смесь мелких кристаллов компонентов, называемую эвтектикой (точка Е, рисунок 38). Эвтектика (по-гречески «легкоплавкий») характеризуется температурой плавления более низкой, чем температуры плавления ее компонентов. Например, температуры плавления Sn и Zn соответственно 232 и 419°С, тогда как их сплав, содержащий 92 % Sn и 8 % Zn, плавится при 200 °С.

При медленном охлаждении расплава цинка и олова вначале

кристаллизуется либо цинк, либо олово. Например, при охлаждении расплава состава 60 % Zn и 40 % Sn (точка ***а***) в твердую фазу начинает выделяться цинк. Это происходит по достижении температуры кристаллизации цинка из расплава, отвечающей взятому составу (точка ***б***). В точке ***с*** находится система, состоящая из кристаллов цинка и расплава, содержащего оба металла. Состав жидкой фазы в данной точке определяют, проведя линию до пересечения с кривой диаграммы и опустив абсциссу до линии состава сплава. Точка пересечения и будет соответствовать составу жидкой фазы. В точке с состав жидкой фазы 30 % Zn и 70 % Sn. В точке ***d*** сплав находится полностью в твердом состоянии и далее происходит охлаждение твердого сплава.

Таким образом, фазовый состав системы Zn-Sn следующий:

I - жидкий расплав Zn-Sn, состав которого соответствует исходному;

II - жидкий расплав цинка и олова, обогащенный кристаллами цинка; III - жидкий расплав цинка и олова, обогащенный кристаллами олова. IV - твердая фаза.

Если охлаждению подвергнуть расплав состава 92 % Sn и 8 % Zn, то состав твердой фазы представляет собой чистую эвтектику. При других соотношениях компонентов расплава образуется смесь эвтектики и ранее выпавших более крупных кристаллов цинка или олова.

Контрольные вопросы:

1 Диаграммы состояния веществ.
2 Диаграмма плавкости.
3 Как влияет выделяющаяся при кристаллизации теплота?
4 Каким образом получают кривую охлаждения?
5 Диаграмма состояния Sn-Zn.
6 Дайте определение эвтектике.

2.8 Диаграммы состояния веществ

2.8.1 Диаграммы состояния веществ с неограниченной растворимостью

Сплавы, состоящие из компонентов, неограниченно растворимых друг в друге, называют ***твердыми растворами.***

Кристаллическую решетку твердого раствора образуют частицы двух или более веществ, размещенные относительно друг друга неупорядоченно. Иными словами, твердый раствор представляет собой смешанный кристалл. В зависимости от способа размещения частиц различают твердые растворы замещения и твердые растворы внедрения (рисунок 39).

Твердые растворы замещения образуются в том случае, если кристаллические решетки компонентов однотипны и размеры частиц компонентов близки (рисунок 39, а). Необходимым условием образования твердых растворов является также и известная близость химических свойств веществ. Несоблюдение одного из этих условий приводит к тому, что твердые растворы между компонентами образуются лишь в ограниченных пределах концентраций или же не образуются вообще (рисунок 39, б).

Близкие по химическим свойствам и размерам атомов никель, кобальт, железо и марганец образуют друг с другом непрерывный ряд твердых растворов. В ряду Cr - V - Ti по мере увеличения различий в химических свойствах растворимость металлов в никеле падает. Кальций и калий, которые резко отличаются от никеля по свойствам и атомным размерам, твердых растворов с ним практически не образуют.

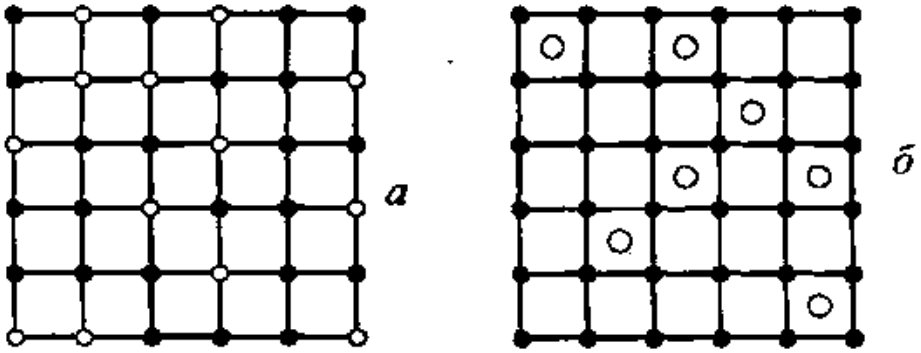


Рисунок 39- Твердые растворы замещения (а) и внедрения (б)

Диаграмму состояния таких веществ рассмотрим на примере системы золото-платина (рисунок 40).

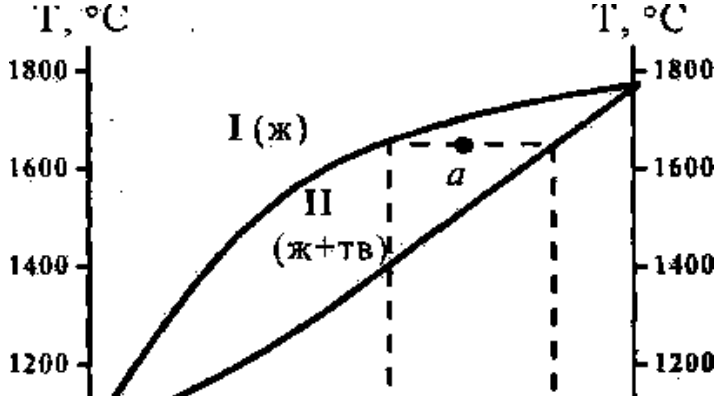


Рисунок 40- Диаграмма состояния системы Au-Pt

Характерная особенность подобных систем заключается в том, что температура плавления твердого раствора данного состава не совпадает с температурой затвердевания жидкого раствора (расплава) того же состава. Поэтому на диаграмме плавкости наблюдаются две кривые: верхняя отражает температуры затвердевания расплава, нижняя - температуры плавления твердого раствора.

На данной диаграмме можно выделить три области:

I -жидкий расплав Au - Pt, состав которого соответствует исходному;

II - жидкий расплав золота и платины, обогащенный кристаллами золота и платины;

III - твердая фаза.

Состав фаз в области II можно определить, проведя из необходимой точки (точка а) линии до пересечения с линиями жидкого и твердого состояния сплава. Затем из этих точек необходимо провести абсциссы до пересечения с линией состава. В данном случае точка б отражает состав жидкой фазы (Au:Pt = 45 %:55 %), а точка с - состав твердой фазы (Au :Pt = 16 %:84 %).

2.8.2 Диаграммы состояния веществ, образующих химическое соединение

Химические соединения, образованные металлами, называют ***интерметаллическими соединениями (ИМС) или интерметаллидами***. В противоположность твердым растворам интерметаллические соединения, как правило, имеют сложную кристаллическую структуру, отличную от структур исходных металлов. Свойства ИМС также существенно отличаются от свойств исходных компонентов. Так, в обычных условиях ИМС уступают

чистым металлам по электрической проводимости и теплопроводности, но превосходят их по твердости и температуре плавления.

Интерметаллиды можно рассматривать как соединения со смешанной межатомной связью (металлической, ковалентной и ионной). Разнообразие типов химической связи и кристаллических структур обусловливает у интерметаллических соединений широкий спектр физико-химических, электрических, магнитных, механических и других свойств. Очень своеобразны механические свойства ИМС, весьма чувствительные к воздействию температур. При обычных условиях большинство из них очень тверды и хрупки. При температуре же, составляющей 70-90 % от их температуры плавления, они ведут себя как пластичные тела. Основная причина этого - возрастание доли металлической связи при нагревании. Если при сплавлении вещества образуют химическое соединение, то на диаграмме плавкости это отражается появлением максимума, отвечающего составу соединения (рисунок 41).

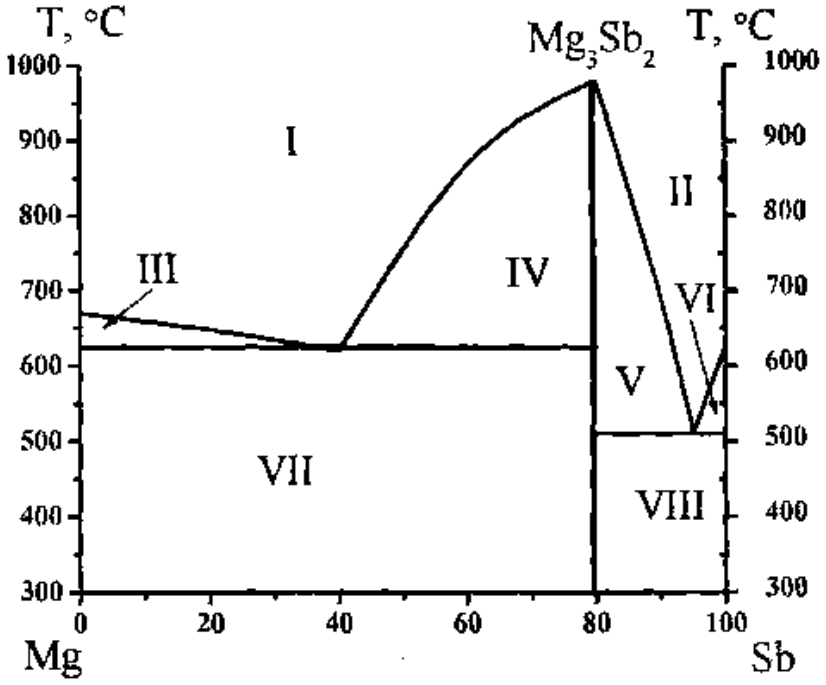


Рисунок 41- Диаграмма состояния Mg-Sb

Если на диаграмме плавкости имеется несколько максимумов, то это означает, что в системе существует несколько соединений. По ходу диаграммы видно, что она состоит как бы из двух диаграмм веществ,

образующих механическую смесь. Поэтому определять состав фаз можно так же, как для ранее описанных диаграмм.

Таким образом, фазовый состав системы Mg-Sb следующий:
I - жидкий расплав Mg-Mg_3Sb_2;
II - жидкий расплав Mg_3Sb_2-Sb;
III - жидкий расплав Mg-Mg_3Sb_2, обогащенный кристаллами Mg;
IV - жидкий расплав Mg - Mg_3Sb_2, обогащенный кристаллами Mg_3Sb_2;
V - жидкий расплав Mg_3Sb_2-Sb, обогащенный кристаллами Mg_3Sb_2;
VI - жидкий расплав Mg_3Sb_2 - Sb, обогащенный кристаллами Sb;
VII - твердая фаза Mg-Mg_3Sb_2;
VIII - твердая фаза Mg_3Sb_2-Sb.

Контрольные вопросы:

1 Что называют твердыми растворами?
2 Как образуются твердые растворы замещения.
3 Диаграмма состояния системы Au-Pt.
4 Что такое интерметалиды?
5 Диаграмма состояния Mg-Sb.
6 Дайте определение интерметаллическим соединениям.

2.9 Общие замечания при построении диаграмм

2.9.1 Диаграмма плавкости

Диаграмма плавкости (состояния) показывает изменение состояния в зависимости от температуры (давление постоянно для всех рассматриваемых случаев) и концентрации.

Если система однокомпонентна, то диаграмма состояния будет иметь одно измерение (шкала температур) и соответствующие точки на прямой покажут равновесную температуру изменения агрегатного состояния (рисунок 42).

Если в системе два компонента, то второе измерение покажет концентрацию сплава: диаграмму строят в двух измерениях (температура - концентрация) (рисунок 43).

По оси ординат откладывают температуру, по оси абсцисс - концентрацию. Общее содержание обоих компонентов в сплаве равно 100 %, и каждая точка на оси абсцисс соответствует определенному содержанию каждого компонента. В точке С 40 % В и 60 % Л; в точке D 60 % В и 40 % А и т. д. По мере удаления от точки А увеличивается

количество компонента В и в точке В его будет 100 %. Следовательно, крайние ординаты на диаграмме соответствуют чистым компонентам, а ординаты между ними - двойным сплавам. Диаграмма состояния сплавов с тремя компонентами имеет пространственный вид (две оси концентрационные и одна температурная). Четырехкомпонентную систему и системы с большим числом компонентов также изображают в виде пространственных диаграмм, но с некоторыми упрощениями, так как они имеют больше трех независимых переменных.

Каждая точка на диаграмме состояния показывает состояние сплава данной концентрации при данной температуре. Каждая вертикаль соответствует изменению температуры определенного сплава. Изменение фазового состояния сплава отмечается на диаграмме точкой. Линии, соединяющие точки аналогичных превращений, разграничивают на диаграмме области аналогичных фазовых состояний. Вид диаграммы состояния зависит от того, как реагируют оба компонента друг с другом в твердом и жидком состояниях, т. е. растворимы ли они в твердом и жидком состояниях, образуют ли они химические соединения и т. д.

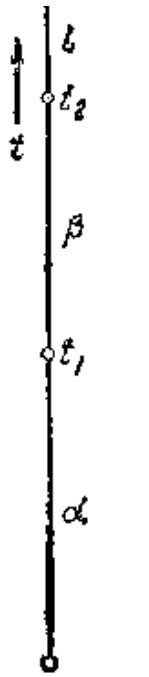


Рисунок 42- Изменение агрегатного состояния в зависимости от изменения температуры в однокомпонентной системе

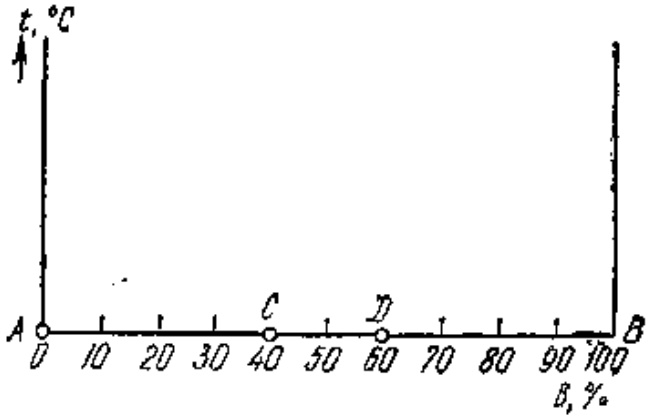


Рисунок 43- Координаты, для изображения состояний двухкомпонентной системы

Существование той или иной фазы определяется ее термодинамическим потенциалом. Так, например, для однокомпонентной системы (см. рисунок 42) модификация ***α*** имеет минимальное значение термодинамического потенциала (свободной энергии) ниже температуры t_1 а выше температуры t_1, ***β***-модификация имеет минимум свободной энергии; поэтому при температуре t_1 свободная энергия ***α***- и ***β*** -модификация равны. Температура t_2 имеет то же значение и разделяет области равновесного существования жидкого (L) и твердого (***β***) состояния.

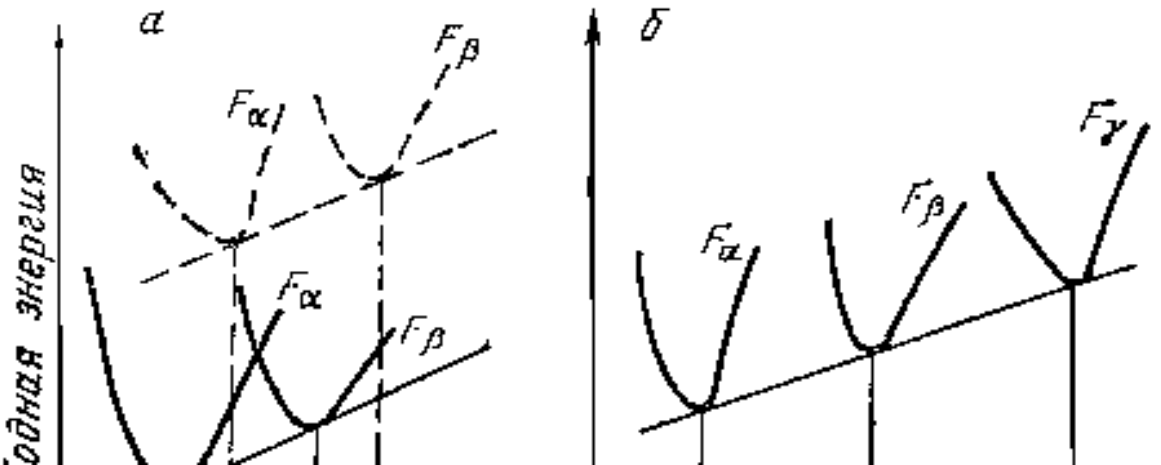
Если известна для данного вещества (металла) зависимость свободной энергии от температуры (получаемая расчетом), то, очевидно, можно определить температуру равенства свободных энергий разных состояний и без прямого эксперимента и определить температуру равновесной кристаллизации или температуру равновесного перехода одной модификации в другую.

2.9.2 Рассчет температуры перехода в сплавах

Сложнее, но исходя из того же принципа, можно рассчитать по термодинамическим функциям температуру перехода и в сплавах. Отметим, что точность такого теоретического построения пока еще меньше, чем точность, получаемая путем прямого эксперимента, поэтому все реальные диаграммы состояния построены прямыми экспериментальными методами.

Согласно правилу фаз, для двухкомпонентной системы (при постоянном давлении) при наличии двух фаз число степеней свободы равняется 1 (c= k-f+1=2-2+1 = 1), т. е. при каждой температуре концентрация фаз определенная.

Если рассматривать свободную энергию двух твердых растворов а и β в зависимости от концентрации, то для данной температуры минимум свободной энергии каждой фазы будет отвечать определенной концентрации (рисунок 44).



Концентрация

а - двухфазное состояние, б – трехфазное состояние

Рисунок 44- Схема свободной энергии F в зависимости от концентрации

Поскольку под влиянием температуры свободные энергии фаз а, β, γ изменяются с разной интенсивностью, имеется лишь одна температура, при которой можно провести одну касательную ко всем трем точкам- минимумам (рисунок 44, б). Это состояние и отвечает условиям нонвариантного равновесия (с=0).

Контрольные вопросы:

1 Однокомпонентные диаграммы плавкости.

2 Многокомпонентные диаграммы плавкости.

3 Параметры рассчета температуры перехода в сплавах.

2.10 Экспериментальное построение диаграмм

2.10.1 Построение диаграмм

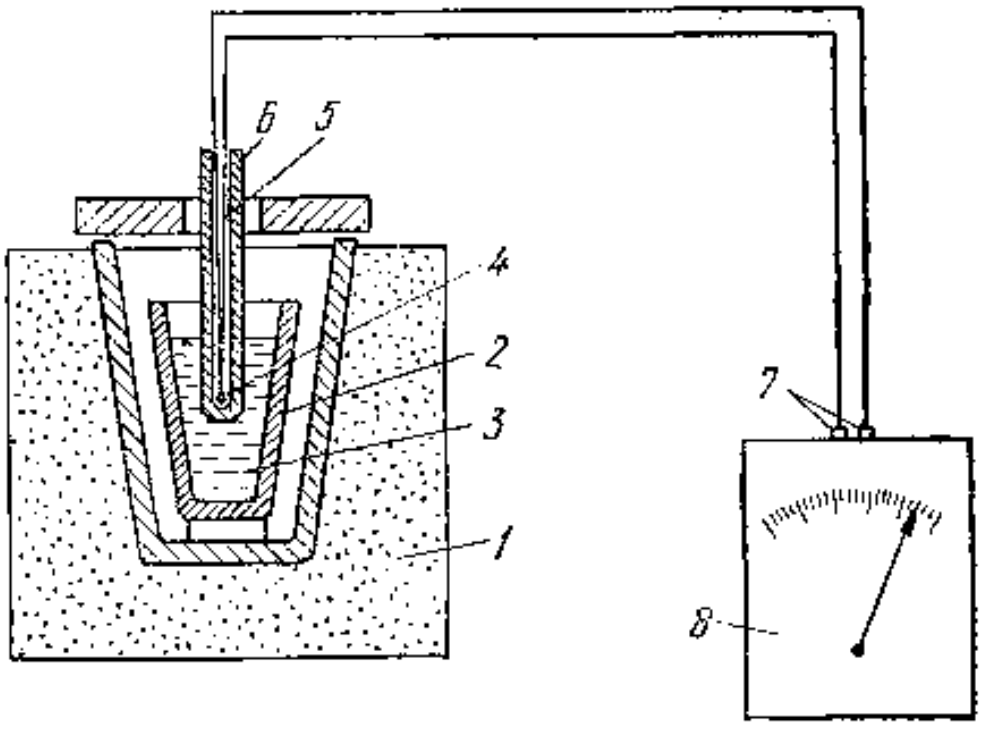
Обычно для построения диаграмм состояния пользуются результатами термического анализа, т. е. строят кривые охлаждения и по остановкам и перегибам на этих кривых, вызванным тепловым эффектом превращений, определяют температуры превращения.

Температуру металлов измеряют обычно при помощи термопары. Принцип намерения температуры следующий. Термопара состоит из двух проволок рваных металлов, сваренных в одном конце (так называемый «горячий спай»), два других конца подключены к гальванометру или другому прибору (например, потенциометру), измеряющему ток очень малой разности потенциалов. Для большей точности измерения концы холодного спая помещаются в термостат (на рисунке 45 не показано).

Если будет нагреваться горячий спай, то в термопаре, присоединенной к гальванометру, возникает ток, тем больший, чем выше температура горячего спая. Предварительно проградуировав систему термопара - гальванометр, т. е. зная, какое напряжение в милливольтах какой температуре соответствует, можно этим прибором определять температуру в печи, в расплавленном металле и т. д.

2.10.2 Температура кристаллизации

Температура кристаллизации определяется следующим образом. В печь (рисунок 45) помещают тигелек 2, в котором расплавляют исследуемый сплав 3. Затем в расплав погружают горячий спай 4 термопары 5 (защищенной фарфоровым или кварцевым колпачком 6) и выключают печь. Начинается охлаждение и температуру отмечают через определенные промежутки времени. Появление изменений в агрегатном состоянии в связи с выделением скрытой теплоты превращения отражается на кривой температура - время.



1 - печь; 2 - тигель; 3 - расплавленный металл; 4 - горячий спай; 5 - термопара; 6 - колпачок; 7 - холодный спай; 8 - гальванометр

Рисунок 45- Схема установки для изучения процесса кристаллизации термическим методом

Имея достаточное количество сплавов и определив в каждом сплаве температуры превращений, можно построить диаграмму состояния. Для более точного построения диаграммы состояния в дополнение к термическому методу изучают с помощью микроскопа и рентгеновских лучей структуру сплавов разного состава и по-разному обработанных термически, измеряют разнообразнейшие физические свойства сплавов и т. д.

Обратимся к реальному примеру. Предположим, что мы имеем систему из двух компонентов, взаимно нерастворимых в твердом состоянии и не образующих друг с другом химических соединений, но неограниченно растворимых в жидком состоянии. Можно принять с некоторым приближением, что такой системой является, например, система свинец - сурьма (фактически эти металлы ограниченно растворимы в твердом состоянии).

Предположим далее, что имеется серия сплавов этих двух металлов; за процессом кристаллизации этих сплавов наблюдают по кривым охлаждения (рисунок 46). Кривая (рисунок 46, а) относится к чистому свинцу. При температуре выше 327°С свинец находится в жидком состоянии. При 327°С происходит кристаллизация свинца и ниже 327°С свинец находится в кристаллическом состоянии. Следовательно, на кривой охлаждения свинца отрезок *0 – 1* соответствует охлаждению жидкости, отрезок *1 - 1^1*-кристаллизации и *1^1- 2* - охлаждению твердого тела.

Кривая (рисунок 46,б) относится к сплаву с 95% Pb и 5% Sb. Кристаллизация начинается при температуре ниже 327°С (точка 1) и протекает при переменной температуре (от точки 1 до точки 2), а затем при 246°С оставшаяся часть жидкости кристаллизуется при постоянной температуре (отрезок на кривой охлаждения 2-2'). На отрезке 1-2, т. е. при переменной температуре, из жидкости выделяются кристаллы свинца. Это согласуется с правилом фаз, так как число степеней в этом случае равняется единице, В данном случае компонентов два, число фаз равняется двум (жидкость и кристаллы свинца) и, следовательно: $c = k - f + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$

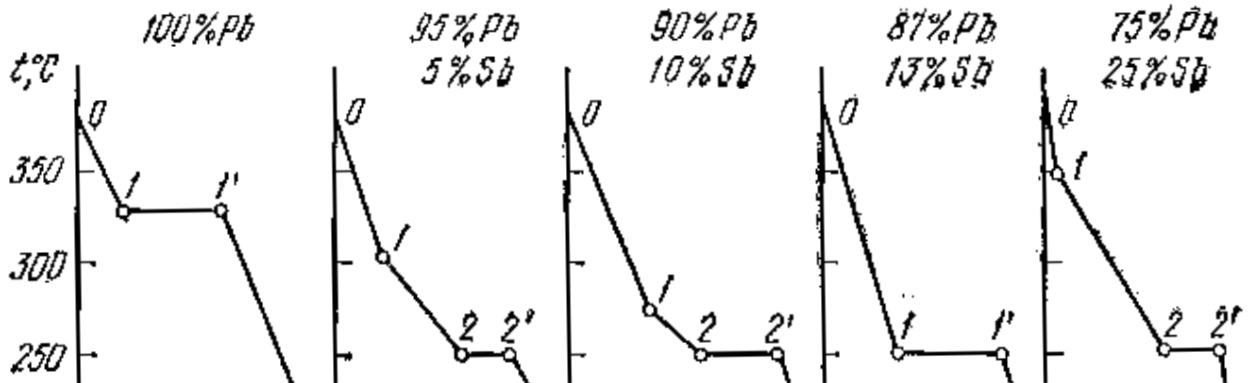


Рисунок 46-Кривые охлаждения Pb-Sb

Одновременная кристаллизация сурьмы и свинца должна протекать при постоянной температуре (отрезок 2-2'); так как в данном случае при этой температуре имеются три фазы (жидкость, кристаллы сурьмы, кристаллы свинца) и число степеней свободы равно нулю (c=k-f+1=2-3+1=0). Так как на кривой кристаллизации 1-2 из жидкости непрерывно выде ляется свинец, то жидкость по мере кристаллизации свинца обогащается сурьмой. Если к моменту начала кристаллизации (в точке 1) жидкость исследуемого сплава содержала 5% Sb, то в точке 2 к моменту совместной кристаллизации сурьмы и свинца жидкость, как показывает опыт, содержит 13% Sb.

Точка 1, отвечающая началу кристаллизации, называется точкой ликвидус, точка 2, отвечающая концу кристаллизации, - точкой солидус.

У сплава с 10% Sb (см. рисунок 46, в) кристаллизация будет происходить так же, как и у сплава с 5% Sb, только она начнется при более низкой температуре. Отметим, что совместная кристаллизация свинца и сурьмы у этого сплава начнется при той же температуре, что и у предыдущего сплава, и жидкость к моменту совместной кристаллизации свинца и сурьмы будет иметь такую же концентрацию, как и у предыдущего сплава, когда совместно кристаллизовались свинец и сурьма, т.е. 13% Sb и 87% Pb.

Если взять сплав, соответствующий этому соотношению, т. е. содержащий 13% Sb и 87% Pb то у него из жидкости при одной температуре одновременно выделятся оба вида кристаллов без предварительного выделения свинца (см. кривую рисунка 46, г). Наконец, если взять сплав с содержанием сурьмы более 13%, то предварительно будет выделяться сурьма (см. кривую рисунка 46, д), и сплав по мере выделения сурьмы будет обогащаться свинцом; когда он в процессе кристаллизации охладится до 246° С, то жидкость будет содержать 13% Sb и начнется совместная кристаллизация

обоих видов кристаллов при постоянной температуре.

У рассмотренных пяти сплавов точки начала ($t_н$) и конца ($t_к$) кристаллизации будут находиться при следующих температурах;

Сплав	$t_н$ °C	$t_к$ °C
100% Pb	**327**	**327**
95% Pb +5% Sb	**300**	**246**
90% Pb +10% Sb	**260**	**246**
87% Pb +13% Sb	**246**	**246**
75% Pb +25% Sb	**340**	**246**

Если теперь полученные температуры нанести на диаграмму, где координатами будут температура и концентрация, и затем соединить точки ликвидус одной линией, а точки солидус - другой, то получим диаграмму состояния (рисунок 47). Геометрическое место точек ликвидус образует линию ликвидус, а геометрическое место точек солидус - линию солидус.

Очевидно, выше линии ликвидус сплавы находятся в жидком состоянии, а ниже линии солидус - в твердом. У сплавов, содержащих меньше 13% Sb, из жидкости сначала выделяется свинец. Следовательно, у этих сплавов в области, лежащей между линией ликвидус и солидус, имеем жидкую фазу и кристаллы свинца. Аналогично у сплавов с содержанием больше 13% Sb между линией ликвидус и солидус имеем жидкость и кристаллы сурьмы. Таким образом, диаграмма, приведенная на рисунке 47, показывает состояние сплава данной системы, т. е. данной пары компонентов при любом их соотношении и при любой температуре. Вот почему такие диаграммы называют диаграммами состояния. По диаграммам состояния изучают природу сплавов, поэтому анализу этих диаграмм уделяют большое внимание при прохождении теоретического металловедения.

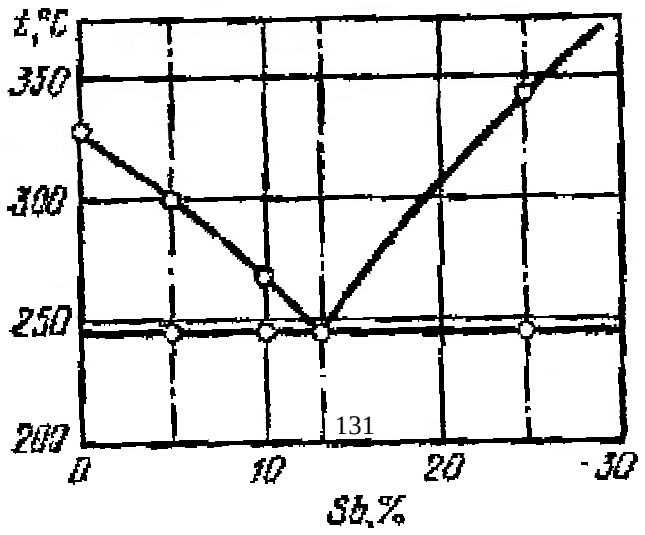


Рисунок 47- Диаграмма состояния сплавов свинец - сурьма, построенная по кривым охлаждения (рисунка 46)

Диаграммы состояния позволяют определить, какую структуру будут иметь медленно охлажденные сплавы, а также решить вопрос о том, можно ли добиться изменения микроструктуры в результате термической обработки сплава. Поскольку технологические и эксплуатационные свойства сплавов тесно связаны с их микроструктурой, для практического металловедения очень важно иметь диаграммы состояния.

Контрольные вопросы:

1 Построение диаграмм.
2 Как определяется температура кристаллизации?
3 Что образует солидус?
4 Что образует ликвидус?
5 Что позволяют определить диаграммы состояния?

2.11 Развитие литейного производства и его основы

2.11.1 Древнейшие литейные технологии

Литейное производство- это отрасль промышленности, производящая заготовки для различных деталей машин, механизмов, приборов. Продукцией литейного производства являются отливки - заготовки любой геометрической формы.

История литейного производства, известна человеку почти пять тысяч лет. Ниже представлены традиционные произведения литейного искусства - колокольчики, образцы художественного литья уральских центров Касли и Куса, а также различные технологии литейного производства.

Производство колоколов и пушек.

Литье является древнейшим способом обработки металла и видом искусства;

Во многих музеях мира представлены памятники литейного производства.

Производство колоколов - древнейшая литейная технология. Технология изготовления бронзовых колоколов в глубокой древности, описанна монахом Теофилом (9-10 века) (рисунки 48,49).

Начало использования чугуна в Европе и на Руси связано с развитием чугунолитейного дела в России: В 1489 был организован "Пушечный Двор", где подготавливали колокольных дел мастеров с передачей мастерства, в отличие от западноевропейской в появилась профессия «литейщик».

Технологии формовки колоколов по шаблону в 14-18 веках представлены на рисунках 50.

Шедевры колокололитейного дела в России, колокол Московского кремля и украшения на Царь-колоколе представлены на рисунке 51.



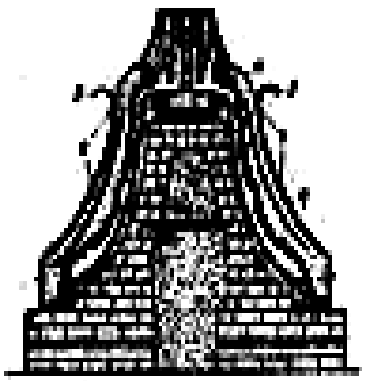
Рисунок 48- Колокольчик эпохи Салманасара II. Ассирия

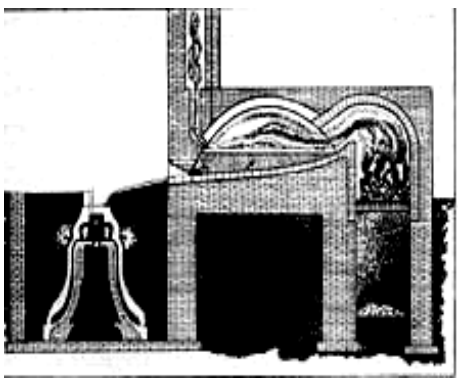


Рисунок 49- Бронза Колокол из Десятинной церкви (Киев)

Производство поддужных колоколов в России это специфическое явление русской национальной культуры. Производство поддужных колокольчиков, находилось в Туле, на Валдае, Пурехе, Слободке.

1 2 3







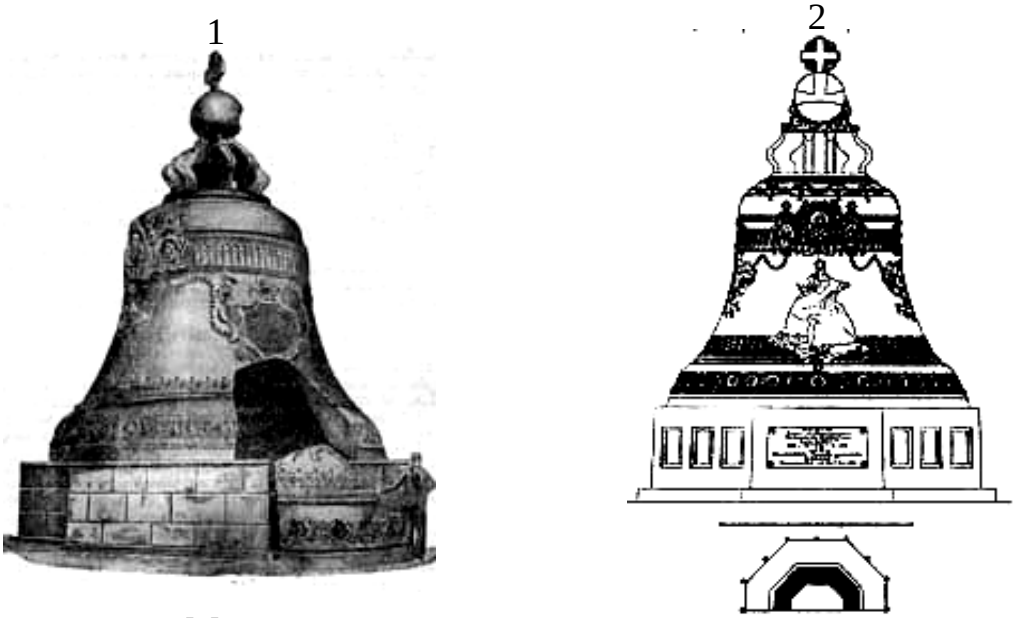
1- процесс формовки колокола, 2- заформованный в яме колокол и подвод металла в форму, 3- образец круглой плавильной печи

Рисунок 50- Формовка колоколов и образец круглой плавильной печи

Технология изготовления пушек, ее совершенствование: медленная и быстрая формовка проводилась на тульско-каширских заводах. На рисунке 52 показана схема формовки пушек на тульско-каширских заводах.

2.11.2 Современные основы литейного производства

Схема получения отливок. Около 80 % отливок изготавливают методом литья в разовые песчаные формы. Материалом для таких форм являются формовочные смеси на основе кварцевого песка и глины. Процесс изготовления отливок в песчаных формах складывается из нескольких этапов (рисунок 53), которые выполняются в соответствующих отделениях литейного цеха.



1- колокол Московского кремля, 2- украшения на Царь-колоколе

Рисунок 51-Шедевры колокололитейного дела

Каждое отделение имеет необходимое оборудование, оснастку и приспособления для выполнения технологических операций. В современных литейных цехах большинство процессов — смесеприготовление, изготовление форм и стержней, заливка форм, выбивка отливок и другие механизированы.

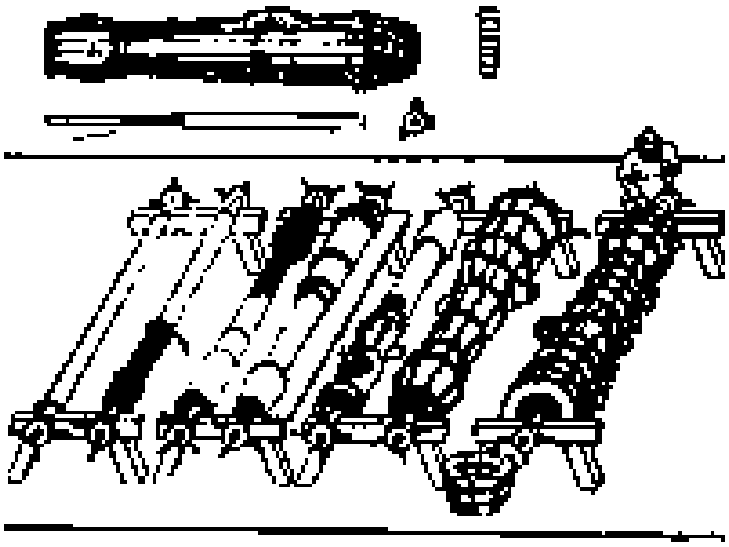


Рисунок 52- Схема формовки пушек на тульско-каширских заводах.

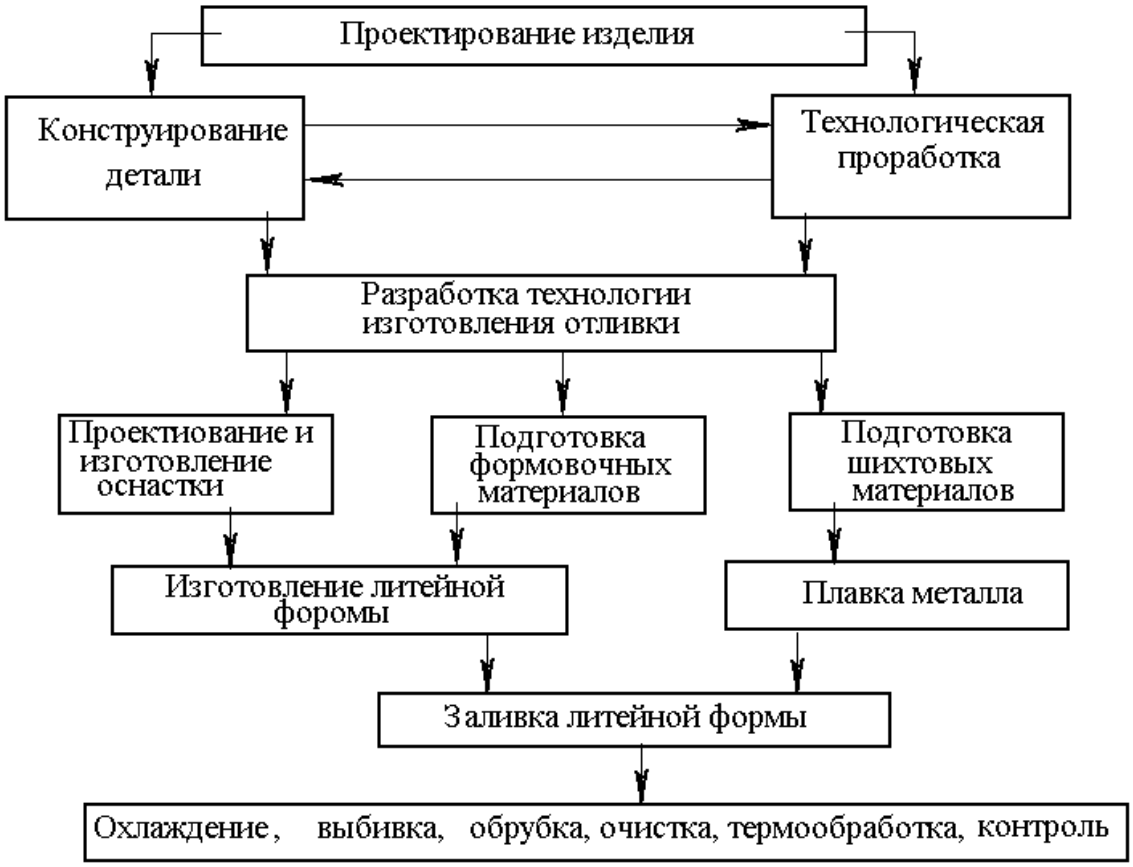


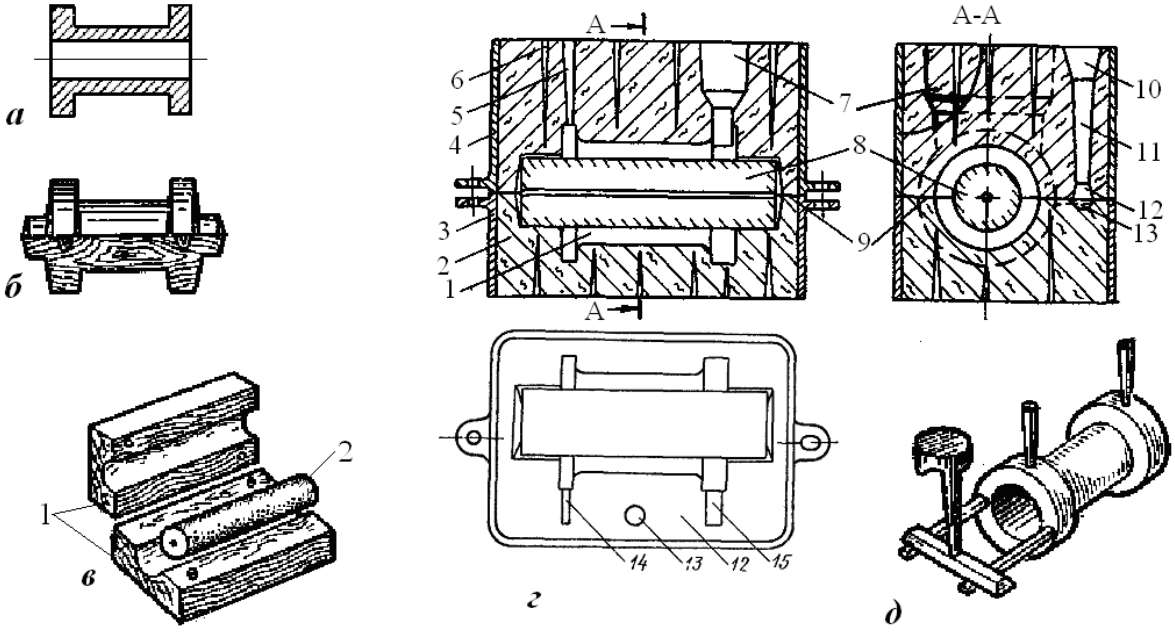
Рисунок 53- Схема получения отливки

Назначение литейной формы состоит в том, чтобы обеспечить необходимую конфигурацию и размеры отливок, заданную точность и качество поверхности, определенную скорость охлаждения залитого металла, способствующую формированию надлежащей структуры и качество отливки. Для изготовления песчаной формы необходимо иметь модельный комплект и другую литейную оснастку.

Литейная оснастка состоит из модельного комплекта, опок,

модельных плит и прочих приспособлений, необходимых для изготовления литейных форм: литниковые чаши и воронки, кондукторы для сборки стержней в блоки до установки их в нижнюю полуформу, всевозможные контрольные приспособления, плиты для сушки стержней и др.

Моделъный комплект должен включать в себя всю оснастку для получения полости формы. Он состоит из модели отливки, стержневого ящика, моделей элементов литниковой системы, прибыли и выпора. При необходимости модельный комплект должен включать также шаблоны для контроля размеров и конфигурации формы. Элементы песчаной литейной формы показаны на рисунке 54.



а - деталь; *б* - модель; *е* - стержневой ящик и стержень; *г*- собранная литейная форма (вертикальный разрез); *д* — отливка

Рисунок 54- Литейная форма для отливки втулки

На рисунке 54, *г* показана собранная песчаная форма для получения отливки детали (рисунке. 54, *а*) — втулки с фланцами. Данная форма изготавливается в двух опоках — металлических рамках — нижней 3 и верхней 4, в которых уплотняется формовочная смесь. Для образования в форме рабочей полости 1 используют специальное приспособление — деревянную разъемную модель (рисунке 54, *б*) и песчаный стержень 2, изготовленный в стержневом ящике 1 (рисунке 54, *е*) (подробно о способах изготовления форм и стержней, а также оснастке см. лабораторную работу по литью). С помощью модели в форме (рисунке 54, *г*) получают отпечаток наружной конфигурации отливки.

Модель служит для получения отпечатка в форме (рисунок 54, *б*),

стержневой ящик (рисунке 54, *в* —для изготовления стержня 8, который устанавливается в форму с целью создания полости в отливке. Кроме того, в литейной форме имеются литниковая воронка 10, стояк 11, зумпф 13, шлакоуловитель 12 и питатели -14, 15, представляющие в совокупности литниковую систему. Литниковая система нужна для подвода жидкого металла из заливочного ковша к полости формы. Зумпф предохраняет нижнюю полуформу от размыва и попадания продуктов ее размыва в полость формы и в отливку. Шлакоуловитель необходим для предотвращения попадания шлака и других частиц в полость формы.

Прибылью 7 называют технологический прилив, предотвращающий образование усадочных раковин и пор в теле отливки. Через выпор 5 выходят воздух и газы, которые образуются в полости формы во время ее заливки расплавленным металлом. Газы возникают и в порах формовочной и стержневой смесей. Если их не удалять, то они могут попасть в отливку, образуя газовые раковины. Поэтому для лучшего удаления газов в верхней и нижней полуформах, а также в стержнях устраивают вентиляционные каналы 6, способствующие выходу газов.

Уплотнение формовочной смеси 2 в нижних и верхних полуформах, как правило, выполняют в опоках 3, 4, представляющих собой открытые снизу и сверху металлические ящики. После изготовления полуформ низа и верха и стержней производят сборку формы и заливку жидким металлом.

После затвердевания и охлаждения отливок до требуемой температуры их извлекают из формы путем разрушения последней на выбивных решетках.

Далее отливки подвергают обрубке (отделению литниковой системы, прибылей, заусенцев), очищают от формовочной смеси. Перед сдачей в отдел технического контроля цеха все отливки проходят необходимый контроль. В некоторых случаях литейные дефекты могут быть устранены путем заварки, пропитки специальными составами или другими способами.

При машинной формовке, а часто и при ручном изготовлении форм, модели монтируют на модельные плиты. Модельные плиты содержат также устройства для их крепления к столу формовочной машины или автомата, центрирующие штыри для фиксации опоки во время формовки, элементы установки и крепления моделей отливки и литниковой системы.

Внутреннюю полость отливки — цилиндрическое отверстие получается за счет стержня. Для заливки жидкого сплава в рабочую полость в форме имеется система каналов 6…9 (литниковая система). Выход воздуха из полости формы при заполнении ее металлом происходит через каналы 5 (выпоры).

После затвердевания залитого сплава форму разрушают, извлекают отливку и удаляют из нее стержень. Полученная отливка с литниковой системой показана на рисунке 54, *д*. Перед отправкой в механический цех с отливки удаляют литниковую систему, производят очистку и контроль. Способ литья в песчаные формы отличается универсальностью. Этим способом можно изготовить отливки любой массы и конфигурации. Однако точность и чистота поверхности отливок во многих случаях не удовлетворяют требованиям современного машиностроения. В последнее время широко применяются специальные методы литья: по выплавляемым моделям, в оболочковые формы, в металлические формы (кокили), литье под давлением, центробежное литье и др. Имея одинаковую сущность, эти способы отличаются материалом, используемым для формы, и технологией ее изготовления; условиями заливки формы (свободная заливка и заливка под давлением); условиями формирования отливки (например, кристаллизация металла отливки под действием центробежных сил) и другими особенностями. Все это в конечном итоге определяет технологические возможности способа и влияет на качество получаемой отливки. Специальные методы литья позволяют получать точные отливки с чистой поверхностью и небольшими припусками на механическую обработку.

Кроме того, технологический процесс изготовления отливки этими способами в значительной степени механизирован и автоматизирован, что повышает его производительность и улучшает санитарно-гигиенические условия труда.

Литейные свойства сплавов и их влияние на свойства и конструкцию отливок. Процесс получения отливки заключается в заполнении полости литейной формы расплавленным литейным сплавом (расплавом) с последующим его затвердеванием — кристаллизацией. Кристаллизация представляет собой процесс перехода из жидкого состояния в твердое (кристаллическое, а для неметаллических материалов – аморфное), в результате которого формируются строение, и свойства отливки. Жидкий расплав отличается от твердого материала прежде всего тем, что он не может

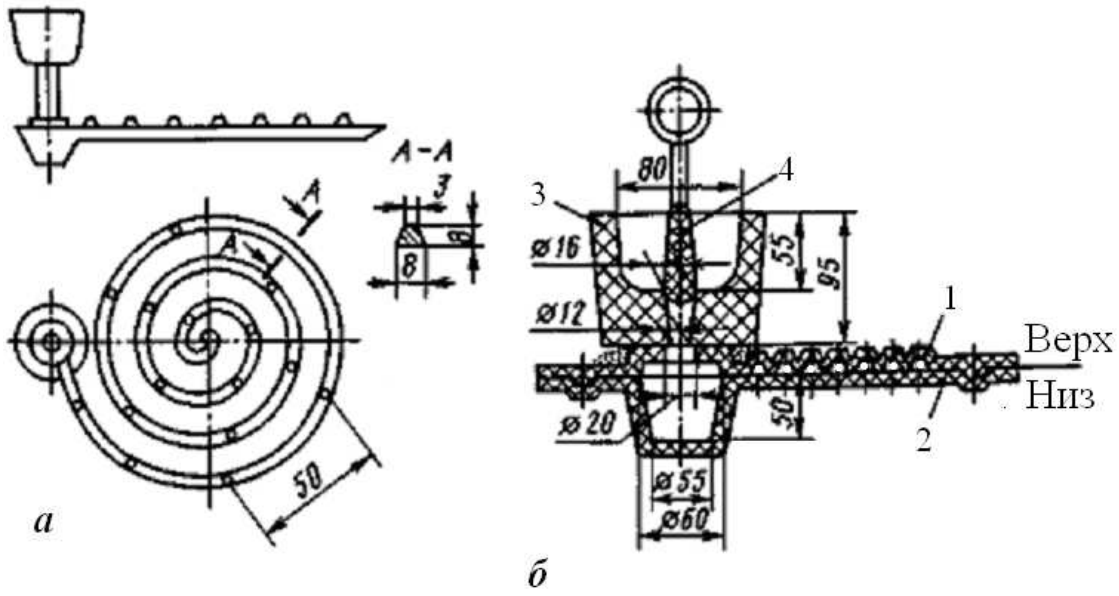
сопротивляться сдвигу и поэтому способен растекаться по поверхности твердого тела — полости литейной формы.

Литые конструкционные материалы наряду с химическими, физическими и механическими должны обладать также высокими литейными свойствами. Последние включают в себя совокупность физико-химических и механических свойств, которые проявляются в процессе литья и кристаллизации отливки. Наиболее важные литейные свойства — жидкотекучесть, усадка (объёмная и линейная), склонность к ликвации, образованию трещин и к газопоглощению.

Жидкотекучестью называется способность расплава свободно течь в литейной форме, заполняя ее, и точно воспроизводя все контуры полости формы. В это понятие входят свойства, определяющие подвижность расплава в жидком состоянии. К ним относятся вязкость, поверхностное натяжение расплава и прочность нерастворимых окислов на поверхности. Жидкотекучесть зависит от химического состава, теплопроводности материалов отливки и формы, температуры заливки формы, свойств литейной формы и т. д.

Жидкотекучесть определяют путем заливки специальных технологических проб (например, спирали) рисунок 55. За ее меру принимают длину заполненной расплавом части полости пробы, измеряемую в миллиметрах.

В зависимости от жидкотекучести расплава при оптимальной температуре его заливки выбирается толщина стенок отливки, обеспечивающая требуемую прочность и экономию материалов. Хорошая жидкотекучесть важна для получения плотных доброкачественных отливок. Она улучшает условия вывода за пределы отливки усадочных раковин, уменьшает опасность образования всех видов пористости, трещин. Недостаточная жидкотекучесть расплава вызывает незаполнение отдельных тонких частей литейной формы — недоливы, а следовательно, и искажение конфигурации и размеров отливки. С повышением температуры жидкотекучесть его увеличивается. Поэтому для тонкостенных отливок температура сплава ложна быть выше, чем для массивных отливок.



(а) и литейная форма (б) для определения жидкотекучести сплавов:
1,2- нижняя и верхняя полуформы; 3 - заливочная чаша; 4 - графитовая пробка

Рисунок 55- Спиральная проба

При переходе жидкости в твердое состояние происходит уменьшение объема и линейных размеров. Это явление называется *усадкой.*

В результате усадки происходит и соответствующее уменьшение линейных размеров отливки. Относительное изменение объемов отливки $V_{от}$ по сравнению с объемом формы $V_ф$, выраженное в процентах, определяет объемную усадку $\varepsilon_{об}$, которая имеет место в жидком, жидкотвердом и твердожидком состояниях:

$$\varepsilon_{об} = \frac{V_ф - V_{от}}{V_{от}} \cdot 100\ \%,$$

где $V_ф$ и $V_{от}$ —объёмы полости формы и отливки соответственно при комнатной температуре.

Относительное изменение линейных размеров отливки $l_{от}$ по сравнению с размерами формы, выраженное в процентах, определяет линейную усадку $\varepsilon_{лин}$, которая имеет место а твердожидком и твердом состояниях:

$$\varepsilon = \frac{l_ф - l_{от}}{l_{от}} \cdot 100\ \%$$

где $l_ф$ и $l_{от}$—размеры полости формы и отливки соответственно при комнатной температуре.

Объемная усадка примерно в три раза больше линейной. Усадка в отливках создает условия для образования усадочных раковин, пористости, трещин и короблении.

Согласно общей теории кристаллизации, при охлаждении расплавленного литейного сплава происходит сначала зарождение центров кристаллизации в жидком расплаве, а затем рост кристаллов из этих центров. Центрами кристаллизации могут быть устойчивые группировки атомов, тугоплавкие частицы примесей и др. Охлаждение отливки происходит неравномерно, в направлении - максимального отвода тепла перпендикулярно поверхности литейной формы. Залитый в форму расплав отдает теплоту ее стенкам, поэтому кристаллизация расплава происходит от поверхности формы вглубь отливки и заканчивается в прибыли или областях, являющихся термическими центрами (тепловыми узлами отливки).

Усадочная раковина в отливках образуется в результате уменьшения объема жидкого металла при кристаллизации. На рисунке 56, *а* показан процесс последовательного затвердевания отливки в разные моменты времени. У стенок формы начинает образовываться корка 1 затвердевшего металла, которая постепенно нарастает. Вследствие того, что усадка расплава при переходе из жидкого состояния в твердое превышает усадку корки, уровень металла в незатвердевающей части отливки понижается до уровня *а* - *а*. В следующий момент времени на корке *1* нарастает новый твердый слой *2*, а уровень жидкости далее понижается до уровня *6* - *б*. Так продолжается до тех пор, пока не закончится процесс затвердевания. Снижение уровня расплава при затвердевании приводит к образованию сосредоточенной усадочной раковины *3*. *Усадочные поры* — мелкие пустоты неправильной формы — образуются при объемном затвердевании сплава (рисунок 56, *б*). Кристаллы, образующиеся одновременно во всем объеме отливки, срастаются и разобщаются с жидкой фазой. В разобщенных ячейках 2 имеются остатки жидкой фазы 3. Затвердевание небольшого объема металла в такой ячейке происходит без доступа к ней питающего расплава из соседних ячеек. В результате усадки в каждой ячейке получается небольшая усадочная раковина 1 (см. Рисунок 56, *б*). Множество таких межзеренных микроусадочных раковин образует пористость, которая располагается по границам зерен металла.

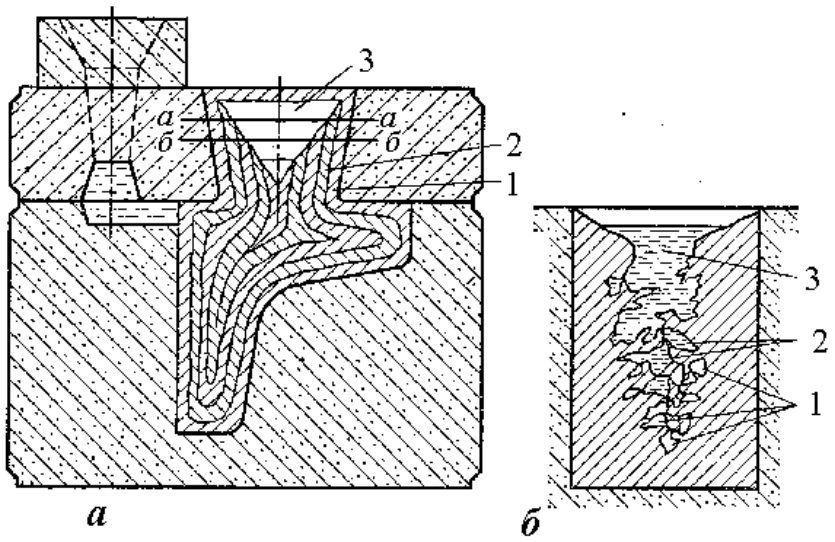


Рисунок 56- Схема образования усадочной раковины (*а*) и усадочной пористости (*б*)

Сосредоточенные усадочные раковины образуются при изготовлении отливок из чистых металлов, сплавов эвтектического состава (сплав АК12) и сплавов с узким интервалом кристаллизации (низкоуглеродистые стали, безоловянные бронзы и др.).

Ликвация - неоднородность химического состава сплава в различных частях отливки. Она возникает в процессе затвердевания отливки из-за различной растворимости отдельных компонентов сплава в его твердой и жидкой фазах. Чем больше это различие, тем неоднороднее распределяется примесь по сечению отливки и тем больше ликвация примеси. В сталях и чугунах заметно ликвируют сера, фосфор и углерод. Ликвация вызывает неоднородность механических свойств в различных частях отливки.

Различают дендритную (внутрикристаллитную) и зональную ликвации.

Дендритная ликвидация - это неоднородность химического состава в микрообъемах сгшава в пределах одного зерна (дендрита). Во-первых, оси дендрита, затвердевшие раньше, обогащены тугогплавким и обеднены легкоплавким компонентами сплава по сравнению с межосными пространствами. Во-вторых, растущие первыми оси дендритов содержат меньше примесей, чем межосные пространства, в которые эти при-меси оттесняются при образовании дендритов. Это приводит к неравномерному распре-делению примесей по сечению кристалла.

Зональная ликвация - это неоднородность химического состава в микро-объемах с градиентом концентраций в отливке в целом или в

отдельных ее частях. Она возникает в процессе диффузии примесей из двухфазной зоны кристаллизующейся отливки в объем незатвердевшего расплава всплывания загрязненных примесями объемов вследствие их меньшей плотности по сравнению с основным сплавом и т. д.

Дендритную ликвацию устраняют отжигом отливок. Зональная ликвация устраняется выравниванием толщин стенок отливок, применением рассредоточенного подвода металла к отливке, изготовлением отливок литьем в кокиль и другими способами.

Склонностью к образованию трещин называется совокупность свойств, определяющих прочность отливки в процессе кристаллизации и охлаждения расплава. Различают горячие трещины, образующиеся в отливках при высоких температурах, и холодные, образующиеся при низких температурах.

Склонностью к газопоглощению называется способность расплавов поглощать газы и выделять их в период охлаждения. Газы в расплав попадают при протекании химических реакций (например, FeO+C=Fe+CO), с поверхности раздела расплав—форма, при заполнении формы расплавом, из шихтовых материалов. С этим свойством связан весьма распространенный дефект отливок—газовая пористость. Растворимость газов в расплавах уменьшается с понижением температуры. В связи с этим понижение температуры заливаемого расплава является одной из мер предупреждения образования газовой пористости, к числу которых относятся также дегазация (прокалка или технологическая обработка в вакууме или инертной среде с целью удаления газов) шихтовых материалов, расплава перед его заливкой в форму и др.

О литейных свойствах металлических сплавов можно судить по их диаграмме состояния. Лучшими литейными свойствами обладают эвтектические сплавы и сплавы с эвтектикой. Это связано прежде всего с тем, что температура плавления эвтектики (“механической” смеси кристаллов А и В в двойном сплаве) всегда ниже температуры плавления составляющих ее компонентов, сплавы-эвтектики имеют повышенную жидкотекучесть.

Если росту кристаллов твердой фазы ничто не мешает, то они приобретают значительные размеры. Ускорение процесса кристаллизации и увеличение числа центров кристаллизации измельчают структуру, что достигается введением в жидкий металл специальных добавок – модификаторов или применением форм из

материалов с повышенной теплоаккумулирующей способностью. При мелкозернистой структуре материала отливки повышаются ее механические свойства, особенно пластичность и вязкость, например, при литье сплавов алюминия в металлические формы – кокили.

В процессе кристаллизации отливки при объёме жидкой фазы, достаточном для перемещения в промежутках между растущими кристаллами, пластичность материала отливки высокая, так как она определяется свойствами жидкости. С увеличением объёма твердой фазы циркуляция жидкости постепенно затрудняется и после образования жесткого каркаса кристаллов (или заклинивания их в процессе деформации) полностью прекращается. Деформационная способность такого материала падает до весьма низких значений, и при затруднённой усадке отливки создаются условия для возможных разрушений (образования горячих трещин).

В связи с неодновременным затвердеванием отливки в тех ее местах, которые затвердевают последними, будут развиваться деформации растяжения и, если в таких местах запас деформационной способности (способности к развитию деформации) исчерпывается, в отливке образуются горячие трещины. В процессе дальнейшего охлаждения деформирование развивается в объемах кристаллов твердой отливки, пластичность которой резко возрастает.

Следует указать и на другую особенность, связанную с неодновременным затвердеванием расплава во всех частях отливки. С момента заливки расплава в литейную форму вплоть до полного охлаждения отливки протекают усадочные процессы, связанные с уменьшением объема расплава. До тех пор пока расплав, залитый в форму, не образовал по внешнему контуру твердой фазы (так называемый контурной корки), уменьшение его объема понижает уровень жидкости в верхней части отливки. После образования наружного закристаллизовавшегося слоя (контурной корки, в которой заключена жидкость) с понижением температуры происходит дальнейшее уменьшение объема жидкости (расплава). В результате этого в отливке образуются полости, не заполненные расплавом. Такие полости называются усадочными, их размеры оказываются тем больше, чем раньше образовался наружный слой, чем выше коэффициент объёмного сжатия жидкости и степень сжатия расплава при переходе его в твёрдое состояние и чем выше температура расплава. Развитие таких полостей уменьшают как за счёт увеличения интенсивности охлаждения отливок (повышающего

скорость кристаллизации), так и за счёт ускорения поступления расплава к центральной части отливки (достигается способами литья под давлением), а также направленной кристаллизацией отливок (исключающей образования сплошной двухфазной зоны).

При охлаждении отливки происходит механическое и термическое затруднение (торможение) усадки. Механическое торможение возникает из-за трения между отливкой и формой. Термическое торможение связано с различными скоростями охлаждения отдельных частей отливки. При наличии таких препятствий для усадки в отливке возникают внутренние напряжения. Возникают они и в результате неодновременной и неравномерной усадки массивных и тонких сечений.

Если величина внутренних напряжений превысит предел текучести материала отливки, то возникнут остаточные, необратимые деформации (коробление) отливки. Отмеченные особенности кристаллизации необходимо учитывать при разработке рациональных конструкций отливок.

В условиях автоматизированного производства при использовании ЭВМ возникает необходимость в математическом моделировании процессов, основанном на известных закономерностях процессов литья. Только создание тепловой теории литья позволило разработать инженерные методы расчета продолжительности затвердевания отливок, смоделировать на ЭВМ кинетику самого процесса затвердевания, теплового и напряженного состояния отливок. Таким образом, технологическая операция заливки литейной формы, в частности, может быть включена в подсистему САПР ТП.

Контрольные вопросы:

1 По каким признакам можно судить о литейных свойствах металлических сплавов?

2 Что называется склонностью к газопоглощению?

3 Период охлаждения.

4 Склонностью к образованию трещин называется?

5 Чем устраняют Дендритную ликвацию?

6 Зональная ликвация – это?

7 Дендритная ликвидация - это

8 Усадочные поры.

9 Жидкотекучесть.

10 Из чего состоит литейная оснастка?

2.12 Инновационное развитие металлургического комплекса Республики Казахстан

2.12.1 Металлургическая промышленность Казахстана

Металлургическая промышленность Казахстана является крупным сектором отечественной экономики. Основные горно-металлургические компании Казахстана, прежде всего Евразийская промышленная ассоциация, «Миттал Стил Темиртау» (Испат-Кармет), АО «Корпорация «Казахмыс», АО «Казцинк», представляют собой единый производственно-хозяйственный комплекс, имеющий в своем составе предприятия по добыче, обогащению и металлургической переработке, а также энерго- и тепловырабатывающие предприятия, развитую инфраструктуру, обеспечивающую финансовые, маркетинговые, сбытовые, внешнеэкономические, научно-исследовательские работы.

Стабилизация и рост объема производства в отрасли подтверждают оправданность действий правительства по переводу отрасли на рыночную систему и передаче собственности в частное управление, включающее инвестиции и менеджмент. Таким образом в стране сформировались крупные монопольные компании под иностранным управлением, которым нет альтернативы. По существу они являются законодателями в проведении инновационной и внешнеэкономической политики в отрасли.

Особенностью металлургической промышленности как инновационного объекта являются высокие капитало-, материало-, энергоемкость производств и продолжительность инвестиционного цикла.

2.12.2 Преимущество металлургии Казахстана

Преимуществом металлургии Казахстана является наличие собственной минерально-сырьевой базы. Как известно, казахстанские руды, содержащие цветные металлы, являются комплексными, имеют сложный структурно-минералогический состав. Они включают широкий спектр редких и рассеянных элементов. В то же время структура, физические, химические и другие характеристики казахстанских руд при добыче, обогащении и металлургической

переработке требуют индивидуальной технологии для каждого месторождения.

Следует подчеркнуть, что запасы минерального сырья в Казахстане действительно большие, но не всегда конкурентоспособные из-за малого содержания целевого металла, упорности руды, а также территориальных, транспортных и других ограничений.

Существующие технологии производства цветных и редких металлов в Казахстане не в полной мере соответствуют современным требованиям экологии, экономики и комплексного использования минерального сырья. Известные пирометаллургические процессы по действующим технологиям металлургических заводов характеризуются наличием большого количества вредных газообразных выбросов и твердых отходов, загрязняющих окружающую среду. Кроме того, твердые отходы (промпродукты в виде шлаков, шламов и т. д.) накапливаются на территориях металлургических заводов, занимая огромные площади.

Следовательно, необходимо увеличивать объем исследований, направленных на замену традиционных технологий на более высокоэффективные, экологически чистые и безотходные, позволяющие получить не только низколиквидные металлы, но и металлы и материалы с высокой добавленной стоимостью.

2.12.3 Приоритеты научно-технологического направления отрасли

В качестве *приоритетов научно-технологического направления отрасли* можно назвать:

- разработку новых технологий, обеспечивающих резкое снижение капитальных затрат и уменьшение выбросов вредных веществ, вовлечение в производство коллективных концентратов, низкокачественного исходного сырья и промпродуктов для повышения комплексности использования сырья и расширения сырьевой базы;
- эффективные технологии и модули по получению особо чистых металлов, сплавов и композиционных материалов: исследование, разработка и промышленное освоение технологии выплавки широкого спектра сплавов на основе титана, марганца, вольфрама, молибдена, циркония, ниобия и т. д.;

- создание мини-производств на базе модульных технологий для удовлетворения внутреннего спроса на металлопродукцию, в том числе получения цветных покрытий, алюминиевой продукции. Организация гибких автоматизированных производств низколегированных, нержавеющих марок стали;
- технолого-экономическое обоснование и строительство завода по производству сплавов с легирующими добавками и изделий из них;
- современные технологии, строительство металлургического передела для централизованной переработки золото-мышьяксодержащих флотационных и гравитационных концентратов с получением готовой товарной продукции - сплава Доре, или катодного золота. Разработка технологии по извлечению золота, теряемого с хвостами обогащения золотоизвлекательных фабрик; форсированное освоение крупных месторождений золота - «Бакырчик» и «Васильковское»;
- технологии получения полупроводниковых материалов на основе редких рассеянных металлов, позволяющие организовать производство высокорентабельных производств материалов высокой ликвидности;
- принципиально новые технологии обогащения высокофосфористых буро-железняковых руд для «Испат-Кармета» и повышение экспортного потенциала металлургической промышленности Казахстана. Исследование и разработки технологических схем добычи и обогащения хромитовых, марганцевых и железомарганцевых руд, имеющих стратегическое значение.

В последние десятилетия в переработку в Казахстане вовлекалось все большее количество труднообогатимых руд и сегодня сложилась ситуация, при которой в цикле обогащения цветных, редких, рассеянных и благородных металлов на горные работы приходится 15-20 % потерь, на обогатительный цикл - 60-70 %, на металлургический передел -15-20 %. Весьма низка комплексность извлечения полезных ископаемых.

Исходя из сложившегося положения в области обогащения, приоритетными научно-технологическими направлениями являются:
- создание новых технологий и аппаратов, обеспечивающих обогащение частиц микродисперсных размеров и сложного минерального сырья;

- совершенствование технологий обогащения руд цветных, редких и благородных металлов за счет создания новых флотореагентов и сорбентов из антропогенного сырья;
- проведение технолого-минералогической кадастризации месторождений коры выветривания, отходов предприятий ГМК для оценки возможности их экономически выгодной переработки и выявления перспективных направлений научно-технологических исследований;
- организация на базе месторождения «Борлы» глубокой первичной переработки руд цветных металлов, создания новых технологий высококомплексного их обогащения.

Реализация перечисленных мероприятий позволит резко повысить показатели переработки руд Казахстана на стадии обогащения, а также повысить сквозные показатели по извлечению и комплексность в масштабе всего горно-обогатительного металлургического комплекса Казахстана. Их успешная реализация равносильна запуску в эксплуатацию нескольких новых месторождений.

В стране накоплено более 20 миллиардов тонн техногенных отходов горно-металлургического комплекса, принадлежащих государству согласно указу Президента республики.

Их необходимо рассматривать как самостоятельную сырьевую базу металлургии Казахстана. В настоящее время перерабатывается не более 2 % всех накопленных твердых отходов, то есть связанные с ними экологические проблемы не решаются.

Основным приоритетом во вторичном использовании накопившегося техногенного сырья являются:
- разработка новых технологий переработки техногенного вторичного сырья, позволяющих извлечь ценные компоненты в товарный продукт. Важным направлением инновационного развития отрасли является создание новых технологий и производств;
- проведение исследований, разработка новых технологий по комплексной переработке минерального сырья месторождений олова, никеля, вольфрама, молибдена и организация производства этих металлов;
-проведение исследований, разработка приоритетных технологий по получению порошковых металлов и обработке цветных металлов, позволяющих развить собственную машиностроительную отрасль;

-разработка новых технологий получения свинцово-кальциевых, свинцово-никелевых и других видов сплавов для развития автомобильной промышленности, производства редкоземельной продукции и развития ее сырьевой базы;
- производство нержавеющей стали и получение из нее сортового проката.

За последние годы производство и экспорт черного и цветного металла растут по объему и номенклатуре, однако внутреннее потребление этих металлов в республике увеличивается крайне слабо, 93-97 % производимого цветного металла отправляется за рубеж.

Высокотехнологичная продукция (продукция с высокой добавленной стоимостью) из отечественного металла в Казахстане практически не производится и на экспорт не поставляется.

Наоборот, отечественные перерабатывающие предприятия испытывают в них потребность и импортируют производимый в стране цветной металл.

Контрольные вопросы:

1 Что является основным преимуществом металлургии Казахстана?

2 Основной приоритет во вторичном использовании накопившегося техногенного сырья?

3 Высокотехнологичная продукция.

4 Техногенные отходы горно-металлургического комплекса-как самостоятельная сырьевая база металлургии Казахстана.

2.13 Природный и техногенный сырьевой потенциал металлургической промышленности Казахстана

2.13.1 Природный и техногенный сырьвой потенциал

Рудная база Казахстана одна из наиболее объемных на мировом рынке 57. Казахстан в настоящее время входит в первую шестерку стран в мире по количеству видов добываемого сырья (39), уступая по этому показателю России (49), Китаю (45), Австралии (42), США (42) и Бразилии (41). Наличие достаточного и разнотипного природного сырья служит надежной гарантией независимости Республики Казахстан в обеспечении потребностей горнорудной и металлургической промышленности. Из мировых разведанных запасов минералов в недрах Казахстана находится 83 % запасов

вольфрама, 25 % запасов урана, 27 % запасов хром содержащих руд, 25% барита, 19 % свинца, 18% цинка, 10% меди, 9% золота, 6% серебра. Положение Казахстана по объему запасов некоторых полезных ископаемых приведено на рисунке 1, из которого следует, что Казахстан занимает первое место по запасам вольфрама, ванадия, цинка; второе - уран, хром; третье - марганец, рений, барий, волластонит; четвертое - бериллий, ниобий, молибден, свинец; кадмий; шестое - фосфориты: седьмое - вермикулит, бор, железо, серебро; девятое - нефть, уголь, золото, медь.

В коммерческом масштабе Казахстан обладает природными запасами трех черных металлов, 29 цветных, 2 драгоценных, 84 выдачи промышленных минералов, а также 3 углеводородными видами энергоносителей.

В настоящее время Казахстан является крупнейшим производителем рения (1-2 место в мире), бериллия (1-4 место), феррохром, хромовые руды, титановой губки (2 место), ферросплавов, тантала, ниобия, асбеста, галлия, таллия, мышьяка (3место), урана (4 место), ванадия (5 место), висмута (6 место), меди, цинка, кадмия, серы, бора (7 место), магния 8 место), глинозема и серебра (9 место), свинца (10 место), угля, железной руды (11 место), молибдена (16 место). Однако по данным мировых аналитических служб в настоящее время наметилась диспропорция между производством металлов на Земле и населением Земли. Так за 50 лет население Земли увеличивалась по линейной зависимости от 2,4 млрд. в 1980 году до 6 млрд. в 2000 году (т.е. возросло в 1,5 раза).

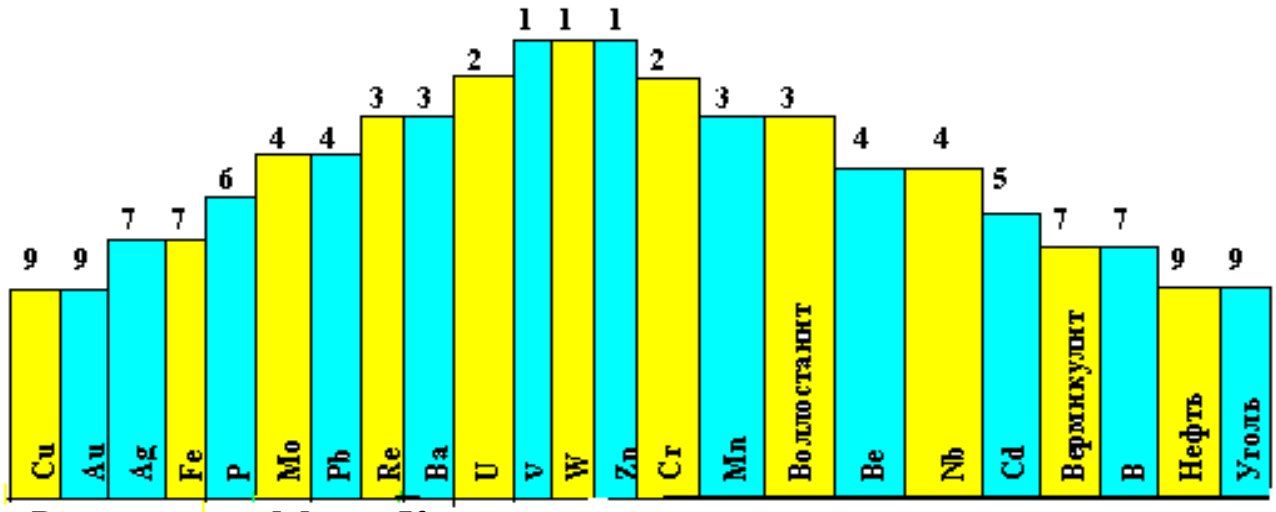


Рисунок 57 - Место Казахстана в мире по запасам основных видов природного сырья

В тоже время металлофонд на Земле возрос в 3,6 раза составляя 23 млрд. т. (рисунок 58).

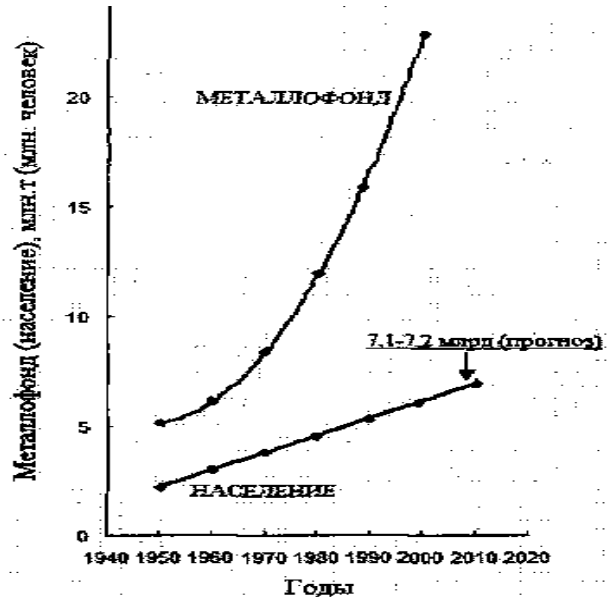


Рисунок 58 – Изменение металлофонда и населения Земли

Растущая потребность в природном сырье и нерациональное его использование (≈ 6-10%) приводит к его быстрому истощению. Так, аналитические прогнозные исследования, выполненные в области цветной, черной металлургии, нефтяной, угледобывающих отраслей, фосфат потребляющей пототрасли по индексу использования ресурсов (% использования сырьевых запасов в год), показывают, что при существующем населении земли 6,9 млрд. человек и лимитной тенденции его роста природные резервы, например, серебра будут исчерпаны за 10 лет, золота за 15, цинка за 20, свинца, вольфрама и молибдена за 25, меди за 30 лет (рисунок 59)

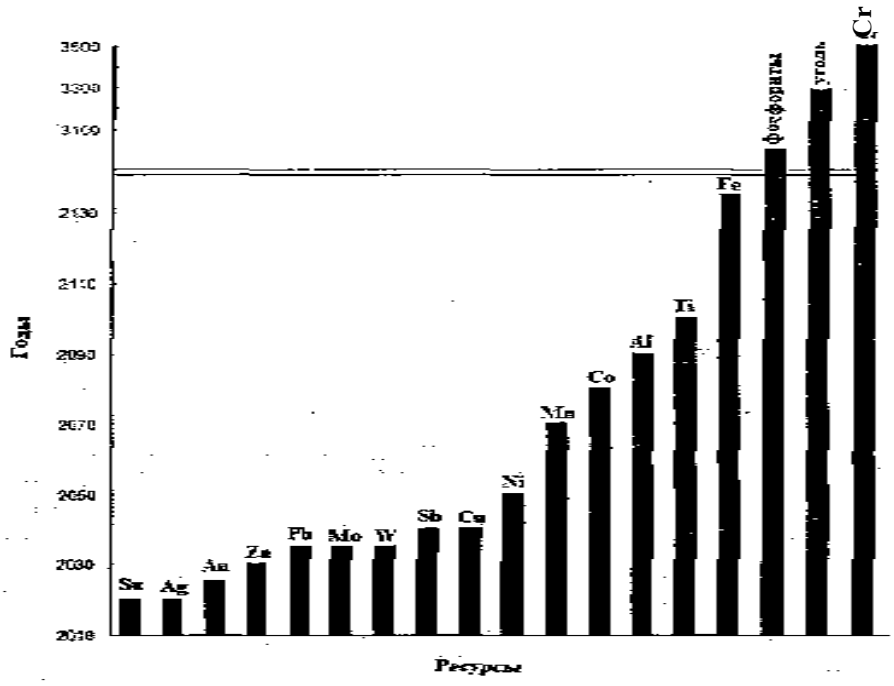


Рисунок 59 – Последовательность исчерпывания некоторых мировых сырьевых ресурсов

Складывающаяся ситуация с природным сырьем указывает на необходимость рациональной и комплексной переработки не только балансового сырья, но и некондиционных руд, вскрышных пород, труднообогатимого и необогатимого сырья, но и вовлечение в сферу производства огромного количества техногенных отходов (шлаки, пыли, шламы, кеки). По предварительной оценке в настоящее время на предприятиях Казахстана в отвалах находится 7 млрд.т. техногенных отходов, в которых сосредоточены несколько миллионов тонн Cu, Zn, Pb, Fe, Si, Ca.

В настоящее время Республика Казахстан относится к ведущим странам мира по запасам и производству меди (соответственно 9 и 7 место). Поэтому медная подотрасль играет заметную роль в экономике нашего государства. Развитие медного производства в скором времени будет зависеть от эффективной переработки, не менее 150 млн.т оксидных и смешанных руд (например месторождении Айдарлинского, Саякского, Актогайского, Малдыбайского, Джезказганского, Карагандинского), содержащих до 1,5% Cu и до 65-80% SiO_2.

Значительным сырьевым ресурсом для цветной металлургии являются бедные шлаки пирометаллургического призводства Cu, Zn, Pb. Количество бедных шлаков в Казахстане составляет ≈ 25-30 млн. т. Из-за отсутствия эффективной технологии, предусматривающей извлечение не только основных компонентов (Cu, Zn, Pb), но и нерудной составляющей, эти шлаки не перерабатываются и актуальность их использования (например шлаков АО «Южполиметалл» ≈ 2 млн. т) сохраняется.

В Казахстане накоплено огромное количество отходов угледобычи (не менее 110 млн.т.). В мировой практике эти отходы используют для получения аглопорита, керамзита и кирпича. На наш взгляд из отходов угледобычи (например 7 млн. т отходов добычи Ленгерских углей) можно получить больше прибыли если организовать выпуск продукции с большей добавленной стоимостью, например ферросплавов.

Наиболее распространенным методом обогащения полиметаллического сырья являются флотационные методы. В настоящее время на предприятиях горнометаллургического комплекса Казахстана в отвалах находится около 500 млн. т хвостов обогащения. Подавляющая часть хвостов (≈70 %) обогащения содержит цветные металлы (до 1,5 %), железа (8-30 %), кремний (10-60 %). Поэтому эти хвосты сейчас не используются для строительных нужд и представляют сырьевой резерв для цветной и ферросплавной промышленности.

По состоянию на 2001 год запасы марганецсодержащих руд в Казахстане составляют 623 млн. т. (а с учетом перспективных руд Карагандинской, Мангышлакской и Шымкентской областей) ≈ 1,9 млрд. т. Однако, только 71 % этих запасов (≈ 0,2 млрд. т) содержит >30 % Mn. Для промышленного использования остальных запасов необходима разработка инновационных технологий. Технологические инновации необходимы также в связи с тем, что большинство марганцевых руд Центрального Казахстана содержит до 1,5 % оксидов Pb, а также в виду необходимости выпуска новых видов марганцевых сплавов, например для производства автоматной стали

Сырьем для производства хрома служат хромит и хромистый железняк, являющийся нерастворимой солью хромистой кислоты $HCrO_2$.

Богатые хромиты подвергают плавке в электропечах и получают феррохром, используемый в качестве присадки при выплавке хромистых сталей и т.д. Хромитовые руды расположенной в Актюбинской области, характеризуется сложным взаимным простаиванием составляющих их минералов и являются одним из наиболее крупных источников минерального и горно-химического сырья. Примерный химический состав хромитовых руд Кемпирсайского массива от 20% до 63% Cr_2O. Некондиционная фракция менее 10 мм (5 млн. т.), образующаяся на Донсокм ГОК имеет следующий состав: 36 - 42% Cr_2O_3; 5,5 – 8,2% Al_2O_3; 9 – 11% FeO; 18 – 20,4 MgO; 9,8 – 11,9% SiO_2, а шлам классификатора (примерно 4 млн.т.) содержит от 2 до 7% Cr_2O. На территории Казахстана расположены 2 мощных месторождения шунгитовых пород – это месторождение Коксу (пос. Рудный, Алматинская обл.) с прогнозными запасами 620 млн. т и месторождения «Большевик» (Чарский р-н, ВКО) с запасами 500млн.т. При флотационной

обогащении шунгитовых пород образуются хвосты (60-68 % от массы шунгитовой породы), которые содержат 60-70 % SiO_2, 8-10 % Fe_2O_3, 4-5 % углерода. При полномасштабном обогащении шунгитовых пород объем хвостов (потенциально0 может составить ≈500-700 млн. т. Наличие в хвостах SiO_2, Fe_2O_3 и С предопределяют этот материал использовать в качестве сырья для получения кремнистых сплавов.

Многотоннажным отходом производства экстракционной фосфорной кислоты является фосфогипс. На территории Таразкого филиала ТОО «Казфосфат – Минеральные удобрения» накопилось около 8 млн. т фосфогипса. В настоящее время фосфогипс не перерабатывается ввиду сложного его состава, включающего $CaSO_4$, P, F, редкоземельных элементов.

В недрах Казахстана по прогнозам находится ≈ 1,5 млн.т урана (25 % мировых запасов). Сейчас по добыче урана наша республика занимает 6 место в мире. К 2030 году планируется довести добычу урана до 15 тыс. т в год. Имея в виду стратегический характер урановых месторождений и необходимость создания в Казахстане полного цикла получения ядерного горючего, необходим поиск рациональной технологии переработки не только урановых руд, но и измельчения из них редкоземельных элементов и разработки инновационной технологии получения металлического урана.

Одним из перспективных направлений развития промышленности является производство кремния. На его мировом рынке представляет небольшое число участников, главным образом из высокоразвитых стран. Он характеризуется высокой потребностью в инвестициях. С появлением новых участников, особенно, таких как Китай, Россия, конкуренция на мировом кремниевом рынке обостряется. Запасы кремний содержащего сырья для производства кремния в Казахстане составляют 362 млн. т (65 млн. т кварца и 267 млн. т кварцита). В Республике создаются кремниевые производства в Караганде, Уш-тобе, Шымкенте. Однако, по мнению экспертов Казахстан может занять достойную нишу на рынке кремния только лишь при условии получения кремния с низкой себестоимостью. Эти проблемы является главной в кремниевой отрасли РК.

Таким образом природный сырьевой потенциал составляет 1,4 млрд. т, а техногенный -1,5 млрд. т. Кроме того к категории природного сырья относится также урансодержащие руды (1,5 млн. т. урана или 750 млн.т руды.)

Контрольные вопросы:

1 Перспективы металлургии Казахстана?

2 рациональная и комплексная переработка?

3 Положение Казахстана по объему запасов некоторых полезных ископаемых.

4 Производство кремния как перспектива развития металлургической промышленности.

2.14 Современное состояние комплексной переработки природного и техногенного сырья

2.14.1 Природное сырье

Необогатимые медьсодержащие руды. Современная металлургия цветных металлов основана на использовании богатых, преимущественно монометаллических концентратов, получаемых из рудного сырья в результате обогащения. По мере истощения запасов легкообогатимых руд, промышленность использует все более бедные. Так, если во второй половине прошлого столетия к разряду промышленных относились медные руды, содержащие 0,5-0,7 % меди, то в настоящее время начинают использовать месторождения с содержанием меди 0,1-0,3 %. Одновременно с этим за последние 40 лет доля труднообогатимых руд, содержащих труднофлотируемые оксидные медные минералы, возросла до 40-50 %. К категории труднообогатимых относятся не менее 150 млн. т руд Саякского, Молдыбайского, Актогайского, Айдаралинского, Джезказганского, Байского, Хаджиконганского и Карагалийского месторождений, содержащих ≈ 1,0 млн.т меди.

Аналитический обзор технической литературы и патентных источников (РЖ ВНИИПИ «Изобретения стран мира», официального бюллетеня РК «Промышленная собственность», патентной базы Роспатент (БДФИПС), официальных бюллетеней Узбекистана, Туркмении, Беларуси, Кыргызтана и Б-CD-ROM «ИСМ») по переработке медьсодержащих оксидных труднообогатимых руд), показал что существующие методы переработки такой категории сырья (подземное кучное выщелачивание, сульфидирование с последующей флотацией, сеграционный обжиг и ряд других) позволяют извлечь из руды только основной металл, без перевода

нерудной составляющей в товарную продукцию. Поэтому научно-исследовательские и прикладные работы в области комплексной переработки руд этой категории актуальны и представляют интерес для металлургии РК.

Ачисайские карбонатные цинксодержащие руды. На территории Южного Казахстана имеется Ачисайское месторождение цинк-свинец содержащих руд с общим запасом более 1 млн. тонн. Ачисайский металлургический завод ранее работавший на этом сырье был нацелен на получение из этого сырья цинковых белил. Недостатком данной технологии являлось то, что оно было сопряжено выпуском большого количества твердых отходов в виде клинкеров вельцевания, общее количество которых в настоящее время превысило 5 млн. тонн. В итоге несовершенства технологии, завод был остановлен и богатейшие цинк-свинец содержащие руды на настоящее время не находят применения. Низкий уровень переработки цинк-свинец содержащих руд связан с особенностью химического состава и отсутствием технологии комплексной его переработки с высокими технико-экономическими показателями. Проведенные нами предварительные поисковые испытания показывают, что в его составе помимо цветных металлов, имеются также Ca, Si, Fe, которые могут быть полезно использованы для получения цветных металлов, ферросплавов и карбида кальция. Осуществление данной перспективной технологии возможно посредством электротермической переработки руд с разделением в процессе плавки ценных компонентов руды в различные фазы: в газовую с последующей конденсацией *цинка и свинца*, в шлаковую – *карбида кальция* и металлическую – *ферросплава*. Поэтому, работы направленные на расширение технологических возможностей электротермической переработки Ачисайских карбонатных руд с переводом его основных элементов в целевые продукты с получением цинка, карбида кальция и ферросплава, являются актуальными.

Отходы добычи Ленгерских углей. Решение проблемы ресурсосбережения в металлургии во многом зависит от рациональной технологии переработки природных и техногенных отходов, к категории которых относятся отходы добычи углей. В настоящее время на шахтах и обогатительных фабриках Казахстана имеется 87 неэксплуатируемых терриконов, в которых сосредоточено около 70 млн.т угледобывающей породы. В результате многолетней

добычи углей Ленгерского месторождения на территории, прилегающей к г.Ленгеру Южно-Казахстанской области образованы терриконы в объеме около 7 млн. тонн, которые ухудшают экологическую ситуацию в регионе. Отходы угледобычи Ленгерских углей содержит С-17-26%, золы-55-62% и летучих-16-21%, причем в золе находится Fe- 7-12 %, Al_2O_3 -2-3 %, SiO_2 -51-63 %. Поэтому отходы добычи Ленгерских углей можно использовать при выплавке ферросплавов, например ферросилиция марки ФС-25 и ФС-45. Применение углеродистого восстановителя из отходов угледобычи Ленгерского месторождения с высоким электрическим сопротивлением способствует глубокой посадке электродов, концентрации тепла в нижних горизонтах ванны. Кроме того использование восстановителей с высоким электрическим сопротивлением позволяет укрыть дуговой разряд, повысив тем самым температуру процесса и скорость восстановления кремния.

Некондиционные марганецсодержащие руды. В Казахстане на ряде предприятии (г. Тараз, г. Темиртау) налажено производство марганцевых сплавов: ферромарганцы и ферросиликомарганцы. Особенности рудной базы производства марганцевых сплавов в Казахстане является присутствие в рудах свинца и цинка от 0,1 % до 1,5%. При выплавке ферросплавов цветные металлы восстанавливаются возгоняются, образуя при улавливании самостоятельную фазу - цинк-свинецсодержащие пыли. Исходя из содержания свинца и цинка в марганцевых рудах формируются три вида пылей: 1-цинковые, (ZnO ≥15-20 % и PbO≤3-4 %), 2-свинцовые (ZnO<3-4 % и PbO> 15-20 %), 3-свинцово-цинковые (ZnO-3-15 % и PbO-3-15 %). При получении 1 т ферросплава образуется до 60-80кг свинцово-цинковых пылей. В настоящее время эти пыли на ферросплавных предприятиях не перерабатываются и вывозятся в отвалы. Обзор технической литературы и патентных источников показал, что в настоящее время отсутствует какие либо технологии комплексной переработки трех выше указанных категории свинцово-цинковых пылей. Получение товарной продукции из пылей (черновые цинк, свинец, цинковые белила) позволит увеличить эффективность и степень комплексной переработки марганцового сырья. Последнее время в производстве различных металлических изделии и конструкции все большее распространение получает автоматная сталь предназначенная для изготовления деталей на металлорежущих скоростных станках-автоматах и полуавтоматах.

Отличительной особенностью этой стали от других видов сталей, является повышенное содержание Mn,P и S. Автоматная сталь содержит 0,6-1,55 % марганца, 0,08-0,3 % серы, 0,05-0,16 % фосфора, 0,15-0,35 кремния и 0,08-0,45 % углерода. Автоматная сталь главным образом используют для изготовления болтов, гаек и некоторых деталей автомобилей, приборов. Фосфор в стали повышает коррозионную устойчивость, пластичность. Сера повышает образование сульфидов марганца в стали расположенных вдоль волокон, что облегчает резание стали. Марганец повышает твердость, предел прочности, предел текучести и понижает вязкость. Кремний обладает большим сродством с кислородом поэтому он выполняет роль раскислителя. Для получения автоматной стали марки А-12 в качестве присадок в печь и в ковш используется 4-6 различных ферросплавов (доменный феррофосфор, ФС-20, ФС 45, силикокальций, феррофосфор, ферромарганец). Уменьшить их количества можно за счет введения в печь и в ковш новых видов комплексных ферросплавов-раскислителей, содержащих одновременно Mn, Fe, Si и P. Для выплавки таких ферросплавов необходимо использовать некондиционное сырье, в качестве которых могут быть использованы забалансовые марганцевые руды (например Жомарт и Западный Камыс) и некондиционные по фракционному составу фосфориты Каратау. Исходя из этого проведение цикла научно-прикладных работ по получению марганецсодержащего агломерата и нового вида ферросплава - манганоферросиликофосфора является актуальной для металлургии Казахстана.

Карбонатные и оксидные урановые руды. Современные технологии переработки уранового сырья базируются на использовании в качестве химических реагентов неорганических кислот и щелочей, имеющих относительно высокую стоимость. Замена данных реагентов водными активированными растворами, подготовленных методом электрохимической активации, позволят сократить расход традиционных реагентов от 5 % до 30 % от их массы, при средней стоимости 1 $м^3$ активированного раствора порядка 50 тенге. Растворы обладают эффектом сохранения своих свойств в течение длительного времени.

Продуктивные растворы уранового производства. Продуктивные растворы, полученные при использовании технологии подземного выщелачивания, содержат помимо основного металла –

урана, ряд цепных элементов – рений, цезий, скандий, стронций и другие металлы, имеющие высокую стоимость (от 100 и более долларов за 1 кг) и используемые в высокотехнологичных отраслях промышленности – электронной, полупроводниковой, космической и других.

Для извлечения редкоземельных элементов предлагается использовать в процессе разделения элементов эффективные адсорбенты и использовать в качестве компонента химических реагентов активированная вода, позволяющей сократить на 10,0 – 15,0 % расход традиционных растворителей, имеющих высокую стоимость.

Тетрахлорид урана. Предварительным переделом получения металлического урана является получение из оксидов урана его галогенидов (UF_4 и UCl_4).Получение UCl_4 производится посредством хлорирования оксидов урана хлором, хлоридом водорода, фосгеном, тетрахлоридом углерода. Хлорид водорода, хлор, фосген, тетрахлорид углерода относятся к сильно действующим ядовитым веществам. Работа с этими веществами требует особой техники безопасности и специального оборудования. Кроме того эти вещества обладают высокой стоимостью от 100-300 долларов за 1 тонну. При хлорировании оксидов урана присутствии хлора расходуется древесный уголь, стоимость которого составляет 400-450 долларов за 1 тонну. Получение металлического урана из UCl_4 с энергетической точки зрения более выгодно, чем из UF_4 кальциетермическим способом. Так ΔG кальциетермичсекого восстановления UF_4 составляет при T=1473 К составляет -462КДж/грамм-атом U. А получение U по реакции UCl_4+ 2Ca= U + $CaCl_2$ при T=1473 К составляет -534 КДж/грамм-атом U. Исходя из этого необходим поиск более дешевых и менее ядовитых хлорирующих веществ для получения тетрахлорида урана, которые могли бы составить конкуренцию широко распространенному способу получения металлического урана через татрафторид урана. Эта работа представляет несомненный интерес для Казахстана обладающего большими запасами урана (2-е место в мире).

Сырье для получения высококачественного кремния. Индустриально-инновационное развитие государства немыслимо без применения современных наукоемких технологий, - высокочистых материалов, - композитов, электроники и многого другого. На настоящее время в Казахстане созданы три завода по переработки

кварцитов в металлургический кремний в Караганде, Уш-Тобе, Шымкенте, строится линия в Таразе, планируется создание производства в Усть-Каменогорске. Но обычный карботермический способ переработки кварцитов, сегодня, следует отнести к устаревшим и многозатратным. В современном мире на ведущие позиции в этом направлении выходят плазменных технологии для синтеза новых веществ и получения высокочистых полупроводниковых, тугоплавких и материалов со специальными свойствами. Препятствием широкого применения плазменных технологий в технике является недостаток сведений о закономерностях физико-химических процессов, протекающих в плазменных реакторах. Важным этапом в области плазмохимии сегодня является получение высокочистого кремния из кварца и кварцитов Казахстана, которыми богата наша страна. Решение поставленной задачи позволит значительно сократить затраты средств и времени на разработку и организацию новых производств с эффективными наукоемкими технологиями получения высокочистых веществ, в том числе и полупроводниковых материалов. Поэтому плазменные процессы первичной переработки кварца и кварцитов – это будущее в кремниевой отрасли промышленности Казахстана. Развитие этого направления позволит успешно выполнить Государственную программу по созданию Кремниевой отрасли промышленности Казахстана.

Некондиционные хромсодержащие руды. Казахстан является одним из крупнейших регионов мира, обладающий значительными запасами минерального горно-металлургического и горно-химического сырья и перспективами комплексного использования.

Комплексное использование минерального сырья с одновременным извлечением нескольких целевых продукты, решением экологических вопросов и безопасности применяемых технологий становится все более актуальной проблемой.

Данная проблема решается путем разработки технических и технологических основ, а также оптимальных параметров процесса обогащения некондиционных хромитовых руд, с получением хромитовых окатышей, для производства ферросплавов, огнеупоров и хромитовых квасцов.

В процессе обогащения хромитовых руд образуется шлам после промывки рудного концентрата, поэтому применение мелкой фракции шламов (-0,043 мм) из слива классификатора в количестве 5-

7% от веса концентрата в шихте обеспечивает возможность получения сырых окатышей с удовлетворительными прочностными показателями и увеличение извлечения оксида хрома в шихту на 6-7%, за счет оксидов хрома, содержащихся в шламе.

2.14.2 Техногенное сырье

Отходы обогащения шунгитовых пород. На территории Казахстана находятся крупные месторождения шунгитовых пород, например месторождение Коксу (Алматинской обл., п-к Рудный) по прогнозам содержат 620 млн. т шунгитов,а в Чарском районе ВКО находится месторождения шунгитов объемом 500 млн. т. Шунгит содержит наряду с углеродом нерудные составляющие – SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, Na_2O, K_2O. При обогащении шунгитовых пород с использованием различных флотореагентов: собирателей (керосин, ААР-2), пенаобразователей (сосновое масло, реагент Т-66, пенореагент), регулятора (жидкое стекло) был получен концентрат с содержанием углерода от 37-50 %. При этом формируется хвосты с выходом 60-70 % от шунгитовой породы которые обогащены по SiO_2 и Al_2O_3. Так, в частности при обогащении шунгитовых пород месторождения Большевик формируется хвосты с содержанием SiO_2 от 60-70 % и Al_2O_3 от 10-20 %, Fe_2O_3 от 8-9 %, MgO от 2-3 %, CaO от 1-1,5 %, C от 4-5 %. Этот материал в настоящее время не предусматривается использовать в каких либо областях. На наш взгляд флотационные отходы обогащения шунгитовых пород могут быть использованы в ферросплавной промышленности. Аналогов в мировой практике получения ферросплавов из хвостов обогащения шунгитовых пород не имеется. Имея в виду крупные запасы шунгитовых пород, получение ферросплавов из хвостов их обогащения представляет интерес для металлургической отрасли Казахстана.

Бедные шлаки цветной металлургии. Производство цветных металлов пирометаллургическим способом сопровождается получением шлаков содержащих ценные компоненты (медь, цинк,свинец и др.). Если богатые шлаки перерабатывается методами фьюмингования и вельцевания, то бедные шлаки содержанием в сумме 3-5 % не перерабатываются и вывозятся в отвалы. В настоящее время по приблизительной оценке в отвалах предприятии цветной металлургии Казахстана находятся 30 млн. тонн шлака, в которых содержатся в сумме около 1 млн. тонн меди, цинка и свинца.

Отсутствие предприятий по переработке бедных шлаков в цветной металлургии связано с тем, что предложенные способы их переработки не носят комплексный характер. Как правило, эти методы позволяют извлечь только основные компоненты (металлы). Переработка бедных шлаков в цветной металлургии может стать эффективной и экологически оправданной, если наряду с извлечением цветных металлов из нерудной составляющей получать какую либо товарную продукцию. Имея ввиду что производство цветных металлов в Казахстане имеет тенденцию постоянного роста, комплексная переработка образующихся бедных шлаков является актуальной для Казахстана.

Фосфогипс. При производстве экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Каратау выход фосфогипса (считая на сухой дигидрат) составляет до 1,45т. В последнее время ежегодное мировое производство фосфогипса составляет 150-200 млн. т, из которого только 20-28 млн.т. используется в сельском хозяйстве, производстве цемента, серной кислоты, гипсовых вяжущих, сульфата аммония. В Казахстане ориентировочное количество фосфогипса, находящегося в отвалах Таразского филиала ТОО «Казфосфат - Минеральные удобрения» составляет 5 млн.т. Несмотря на достаточно большое количество разработок по получению из фосфогипса различной продукции, фосфогипс ТОО «Казфосфата» в настоящее время не перерабатывается. Подобная ситуация связана с отсутствием комплексной, безотходной технологии, предусматривающей извлечение и перевод в продукцию не только Ca, S, но и Fe, Si, РЗЭ обладающей необходимой экономической целесообразностью. Имея в виду высокую эффективность электротермического разложения фосфогипса, перспективной технологией может стать электроплавка фосфогипса с получением ферросплавов, карбида кальция, и переводом SO_2 в технологические газы - сырья для производства H_2SO_4.

Хвосты обогащения полиметаллических руд. В большинстве случаев старые промышленные предприятия организованы таким образом, что примерно от 70 до 90 % исходного сырья и материалов переходят в отходы - остатки сырья, материалов, полуфабрикатов, образовавшихся при производстве продукции и утративших полностью или частично исходные потребительские свойства. Таким образом, в процессе эксплуатации недр и его переработки образуются в огромном количестве отходы. На настоящее время в результате

нерациональной организации производства на каждого жителя планеты приходится более 20 тонн отходов. В Кентауском регионе находится 8 зарегистрированных отвалов и хвосто-золохранилищ. Это Кантагинское, Баялдырское, Байжансайское-1, Байжансайское-2, Байжансайское-3, Ачисайское, отвал клинкера, золохранилище, где накоплено 147935,36 тыс. тонн отходов которые оказывают негативное действие на окружающую природную среду вследствие рассеивания пыли ветром. Возможность стабилизации и последующего улучшения сложившейся неблагоприятной экологической ситуации при необходимости увеличения объемов производства заключается в создании и развитии малоотходных и безотходных технологических процессов с переработкой образованных отходов. С истощением естественных природных ресурсов, промышленные техногенные образования, в том, числе хвосты от обогащения полиметаллических руд Кентауского региона, в котором в достаточном количестве имеются цветные металлы (свинец, цинк в окисленной форме, которые в процессе флотации перешли в хвосты обогащения), соизмеримом с вновь разрабатываемыми полиметаллическими месторождениями (до 3 %), должны стать вторичными источниками извлечения из них цинка и свинца. Однако, в процессе их извлечения не должно иметь место последующее образование отходов. Предлагаемая нами электротермическая технология дает возможность переработать хвосты обогащения с переводом цветных металлов в возгоны с последующей их конденсацией и дистилляцией, а на основе минеральных составляющих, включающих Ca, Ba, Al, Si, Mg, Fe возможно получение комплексных ферросплавов для раскисления и модифицирования стали и чугуна, с меньшим расходом, лучшей кинетикой раскисления, увеличенной раскисляющей способностью элементов, входящих в сплав, со снижением расхода тепла на его растворение и улучшением качества обрабатываемого металла. Образующийся при этом шлак является экологически чистым материалом для строительной индустрии.

Контрольные вопросы:

1 Перечислите природное сырье

2 Перечислите техногенное сырье.

3 Необогатимые медьсодержащие руды.

4 Ачисайские карбонатные цинксодержащие руды.

5 Отходы добычи Ленгерских углей.
6 Некондиционные марганецсодержащие руды.
7 Карбонатные и оксидные урановые руды.
8 Продуктивные растворы уранового производства.
9 Тетрахлорид урана.
10 Сырье для получения высококачественного кремния.
11 Некондиционные хромсодержащие руды.
12 Отходы обогащения шунгитовых пород.
13 Бедные шлаки цветной металлургии.
14 Фосфогипс.
15 Хвосты обогащения полиметаллических руд.

Список использованных источников

1 Е.Н. Черных. История древнейшей металлургии Восточной Европы- М.: «Наука», 1966

2 Происхождение человека//Всемирная история. Энциклопедия: в 10-ти т./Ред. И.Лурье, М.Полтавский.- М.: Государственное издательство политической литературы, 1955 - с. 133-144

3 http:// www.metallurgy.at.ua

4 http://www.rusmet.ru

5 http://www.arcelormittal.kz

6 http://www.metall.kz

7 Черноусов П.И. История науки и образования. Раздел: Зарождение металлургического производства. Учебное пособие, 57с. МИСиС

8 Черноусов П.И. История науки и образования. Раздел: Металлургия Древнего Мира. Учебное пособие, 59с. МИСиС

9 Черноусов П.И. История науки и образования. Раздел: Металлургия Средневековья. Учебное пособие, 72с. МИСиС.

10 Сисоян Г.А. Электрическая дуга в электрической печи. -М.: Металлургия.1974 -303с.

11 Свенчанский А.Д., Смелянский М.Я. Электрические промышленные печи.- М.: Энергия, часть 2. 1970 -222с.

12 Лесков Г.И. Электрическая сварочная дуга. –М.: Машиностроение. 1970 -335с.

13 Воскобойников В.Г. Общая металлургия.- М. Металлургия. 2007. -463с.

14 Струнский А.Д. Руднотермические плавильные печи. –М.: Металлургия. 1972 -368с.

15 Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов. –М.: Металлургия. 1985 -344с.

16 Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов. –М.: Расчеты по теории металлургических процессов. –М.: Металлургия. 1988.-288с.

17 Владимиров Л.П. Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций. –М.: Металлургия. 1970. -521с.

18 Вольский А.Н., Сергеевская Е.М. Теория металлургических процессов. –М.: Металлургия. 1968. -344с.

19 Теория металлургических процессов / Рыжонков Д.И., Арсентьев П.П., Яковлев В.В. и др. –М.: Металлургия. 1989. -392с.

20 Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Теория пирометаллургических процессов. М.: Металлургия. 1973. – 504с.

21 Строганов Л.П., Рысс М.А.. Производство стали и ферросплавов. Учебник. М.: Металлургия, 1989,- 504 с.

22 Кудрин В.А. Металлургия стали: Учебник для Вузов. Металлургия, 1981.- 488 с.

23 Явойский В. И., Кряковский Ю.В., Григорьев В.П. и др. Металлургия стали: Учебник для Вузов /М.: Металлургия, 1993.- 584 с.

24 Григорян В.А., Белянчиков А.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. М.: Металлургия, 1989

25 Каблуковский А.Ф. Производство электростали и ферросплавов. М.: Академкнига, 2003. 511 с.

26 Снурников А.П. Комплексное использование сырья в цветной металлургии. Металлургия, М.:1977г.

27 Нагибин В.Д. и др. Комплексное использование сырья - источник повышения эффективности производства. Цветметинформация, М.:1973г.

28 Авдохин В.М. Основы обогащения полезных ископаемых. Т.1. Обогатительные процессы. М.:2008г.-417с.

29 Шевко В.М., Айткулов Д.К. Физико-химические закономерности получения и хлорирования оксихлоридов цветных металлов. –Чимкент. ЮКГУ. 2003. -116с.

30 Резниченко В.А., Липихина М.С., Морозов А.А. и др. Комплексное использование руд и концентратов.- М.: Наука, 1989.- 172с.

31 Лакерник М.М. Электротермия в металлургии тяжелых цветных металлов //Цветная металлургия. Научные поиски, перспективы. (Памяти Д.М. Чижикова), - М.: Наука 1976. -С. 219-234.

32 Шишкин Ю.И., Торговец А.К., Григорова О.А. Теория и технология конвертерных процессов. Алматы: Гылым, 2006. 192 с.

33 Торговец А.К., Артыкбаев О.А. Конструкции агрегатов и оборудование непрерывной разливки стали. Алматы: Гылым, 2002. 144 с.

34 Лакерник М.М. Электротермия в металлургии меди, цинка и свинца. – М.: Металлургия, 1964. –283 с.

35 Битанова Г.А., Бишимбаев В.К., Шевко В.М. Кинетические закономерности хлоридовозгонки цветных металлов из оксидной системы в присутствии хлоруглеводородов //Доклады нац. акад. наук РК. - 2005. №2. - С. 22-26.

36 Егер Г. Электроплавка в цветной металлургии. -М.: Металлургия, 1958.- 302с.

37 Кожахметов С.М., Наталина В.А. и др. Совместная плавка медно- цинковых концентратов и клинкера цинкового производства автогенным способом // КИМС, 1985, № 6. С.32-35.

38 Нус Г.С., Парецкий В.М., Развитие электротермических процессов в металлургии тяжелых цветных металлов //Электрометаллургия, 2009, №2, С. 8-14.

39 Уткин *Н.И.* Цветная металлурги»: Учебник для техникумов — М.: Металлургия, 1990. - 448 с.

40 История черной металлургии Урала. 90-е 2003г XX века: В. В. Запарий — Санкт-Петербург, Наука, 2003 г.- 264 с.

41 Металлургия: В. И. Коротич, С. С. Набойченко, А. И. Сотников, С. В. Грачев, Е - Санкт-Петербург, УГТУ (Уральский государственный технический университет), 2001 г.- 398 с.

42 Саркулов Ж.Х., Токаева З.М., Альжанова Х.А. и др. Опытно-промышленные испытания процесса гидротермальной сульфидизации свинцово-цинкоаой руды Жайремского месторождения. //IV Всес.сов. по химии и технологии халькогенов и халькогенидов: Тез. докл. -

Караганда, 1990. - С.269.

43 Салас А.О., Теляков Н.М. и др. Разработка комбинированной переработки необогащаемой свинцово-цинковой руды. //Физико-химия и технология свинца. Материалы 3 респ. конф.- Алма-Ата. Наука. 1984. - Т.2. - С.50-52.

44 Конструкции и проектирование агрегатов сталеплавильного производства/ В.П.Григорьев, Ю.М.Ненкин, А.В.Егоров, Л.Е.Никольский - М.: "МИСИС", 1995. - 513 с.

45 Е.Ф. Вегман, Б.Л. Жеребин, А.Н. Лохвиснее и др Металлурги» чугуна.-М.: Металлургии, 1989. - 512 с.

46 Якушев А.М. Основы проектирования и оборудования сталеплавильных и доменных цехов. - М.: Металлургия, 1992. - 421 с.

47 Губинский В.И. Металлургические печи: Учебное пособие. – Днепропетровск: НМетАУ, 2006. – 83 с.

48 Расчёты нагревательных печей / С.И. Аверин и др. / Под ред. Н.Ю. Тайца – К.: Техніка, 1969. – 540 с.

49 Свинолобов Н.П., Бровкин В.Л. Печи черной металлургии: Учебное пособие для вузов.- Днепропетровск: Пороги, 2002. – 154 с.

50 Румянцев В.Д., Ольшанский В.М. Теплотехника: Учебное пособие / Под ред. В.И. Губинского. – Днепропетровск: Пороги, 2002. – 325 с.

51 http://www.metall.kz

52 Лившищ Б.Г. Металлография – М.: Металлургия, 1990г., с.236

53 Шаскольская М.П. Кристаллография- М.: «Высшая шкала»,1978г., с.376

54 Миловский А.В. Минералогия и петрография – М.: «Недра», 1973г., с.367

55 Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем – М.: Металлургия, 1978г., с.654

56 Новиков И.И., Розин К.М. Кристаллография и дефекты кристаллической решетки -М.: Металлургия, 1990г., с.232

57 Технология металлов. Кнорозов Б.В., Усова Л.Ф., Третъяков А.В. М.: «Металлургия», 1998. - 904 с.

58 Машины и оборудование машиностроительных предприятий. Ансеров Ю.М., Салтыков В.А., Семин В.Г. Л.: «Политехника», 1991. -365 с.

59 Богомолова Н. А., Гордиенко Л. К. Металлография и общая технология металлов: Учеб. пособие для техн. училищ. - М.: Высш. шк.,

1983.

60 http://metallurgy.ru

61 Алшанов Р.А. Казахстан на мировом минерально-сырьевом рынке: Проблемы и их решение. – Алматы, 2004. –220с.

62 Шелудяков Л.Н., Касьянов Э.А. Комплексная переработка шлаков цветной металлургии. –Алма– Ата.: Наука, 1990. – 168с.

63 Нурмуханбетов Ж.У., Толымбетов М.Ж. Ким В.А. Исследование свойств спецкокса как восстановителя для выплавки кремнистых сплавов // Сб. науч. трудов Кар.ГТУ. - Караганда, 2006. – № 1. –С. 26–28.

64 Нуркеев С.С., Коспанов М.М., Ушурбакиев З.В. Получение ферросилиция и шлаков с заданными свойствами на основе минеральной части Экибастузских углей //Комплексное использование минерального сырья.-1990.- № 11. – С. 61–63.

65 Капсалямов Б.А., Шевко В.М., КолесниковА.С., Калашников Е.Я., Картбаев С.К. Опытно- промышленные испытания получения ферросилиция из клинкеров вельцевания Ачисайской цинковой руды//Новости науки Казахстана.-2006.-№ 3(90). - С. 36–39.

КОЛЕСНИКОВ АЛЕКСАНДР СЕРГЕЕВИЧ

ВВЕДЕНИЕ В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКУЮ СПЕЦИАЛЬНОСТЬ

Редактор: Колесников А.С.

Издательство ЮКГУ им М. Ауезова
Подписано в печать «___»_____2013г.
Формат 60х84 1/16. Офсетная печать. Усл. п.л. 10,5
Тираж 550 экз. Заказ №_____

© Издание Южно-Казахстанского государственного университета им. М. Ауезова

Издательский центр ЮКГУ им М. Ауезова, г. Шымкент, пр. Тауке хана, 5