

РОЛЬ МЕТАЛЛОВ В СОВРЕМЕННОЙ ТЕХНИКЕ

*Методические указания к практическим занятиям
для студентов бакалавриата направления 18.03.01*

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2019**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
Санкт-Петербургский горный университет

Кафедра химических технологий и переработки энергоносителей

РОЛЬ МЕТАЛЛОВ В СОВРЕМЕННОЙ ТЕХНИКЕ

*Методические указания к практическим занятиям
для студентов бакалавриата направления 18.03.01*

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2019

УДК 66.011, 669 (073)

РОЛЬ МЕТАЛЛОВ В СОВРЕМЕННОЙ ТЕХНИКЕ: Методические указания к практическим занятиям / Санкт-Петербургский горный университет. Сост.: *С.Н. Салтыкова, М.Ю. Назаренко*. СПб, 2019. 79 с.

Приведены теоретический материал и примеры решения задач по основным разделам дисциплины, задачи для работы студентов на практических занятиях и самостоятельные работы.

Предназначены для студентов бакалавриата направления 18.03.01 «Химическая технология» по профилю «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов», а также могут быть полезны для студентов других специальностей.

Научный редактор проф. *Н.К. Кондрашева*

Рецензент проф. *Б.А. Дмитриевский* (НПО «Минерал»)

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на современные успехи химической технологии, постоянно поставляющей новые синтетические материалы, комплекс свойств, отличающих металлы от иных конструкционных материалов, остается уникальным. Поэтому год от года растет востребованность металлов, все разнообразнее становится их применение во всех сферах человеческой деятельности, все стремительнее увеличиваются масштабы металлургического производства.

Мировое производство наиболее широко применяемых цветных металлов – меди и алюминия – измеряется десятками миллионов тонн в год; в то же время редкие металлы получают в количествах, измеряемых сотнями килограммов в год, но они жизненно необходимы для нужд промышленности и науки.

В процессе изучения дисциплины «Роль металлов в современной технике» затрагивается ряд вопросов, который позволяет учащемуся сформировать представление о значении металлов для постоянного развития техники, об основных элементах производства металлов, о способах изменения свойств металлов в соответствии с потребностями современной техники.

В данных методических указаниях для дисциплины «Роль металлов в современной технике» рассматриваются такие темы, как физико–химические свойства металлов; природные минералы; руды и концентраты; процесс обжига; процесс плавления; способы получения металлов; сталь и ее физико – химические свойства; тяжелые и легкие металлы.

Представлены разнообразные практические задания призванные закрепить полученные студентом знания.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №1 ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Из всех известных в настоящее время элементов Периодической системы Д.И. Менделеева около 80 имеют более или менее ярко выраженные металлические свойства.

Металлы – это химические элементы, имеющую кристаллическую решетку особой металлической структуры, для которой характерно одновременное присутствие нейтральных и ионизированных (потерявших электроны) атомов, т.е. кристаллическая решетка металлов состоит из нейтральных атомов и положительно заряженных ионов, находящихся в атмосфере «электронного газа».

Металлы широко распространены в природе и могут встречаться в различном виде: в самородном состоянии (Ag, Au, Pt, Cu), в виде оксидов (Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $(NaK)_2O \times AlO_3$), солей (KCl, $BaSO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$), а также сопутствуют различным минералам (Cd – цинковые руды, Nb, Pt – оловянные и т.д.).

1. Физические свойства

Наличие свободных электронов в металлической структуре обуславливает общие свойства металлов: **высокую электропроводность, теплопроводность, ковкость, металлический блеск и др.** Чем выше в кристаллической решетке металла концентрация свободных электронов, тем ярче у этого металла выражены перечисленные свойства.

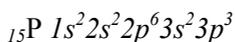
Всем металлам присущи металлический блеск, твердость (самый твердый металл – Cr, самые мягкие металлы – щелочные), пластичность (в ряду Au, Ag, Cu, Sn, Pb, Zn, Fe наблюдается уменьшение пластичности), ковкость, плотность (самый легкий металл – Li, самый тяжелый – Os), тепло – и электропроводность, которые уменьшаются в ряду Ag, Cu, Au, Al, W, Fe.

В зависимости от температуры кипения все металлы подразделяют на тугоплавкие ($T_{кип} > 1000$ °C) и легкоплавкие ($T_{кип} < 1000$ °C). Примером тугоплавких металлов может быть – Au, Cu, Ni, W, легкоплавких – Hg, K, Al, Zn.

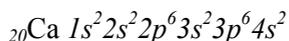
Среди металлов присутствуют s -, p -, d - и f -элементы. Так, s -элементы – это металлы I и II групп Периодической системы (ns^1 , ns^2), p -элементы – металлы, расположенные в группах III – VI (ns^2np^{1-4}). Металлы d -элементы имеют большее число валентных электронов по сравнению с металлами s - и p -элементами. Общая электронная конфигурация валентных электронов металлов d -элементов – $(n-1)d^{1-10}ns^2$. Начиная с 6 периода появляются металлы f -элементы, которые объединены в семейства по 14 элементов (за счет сходных химических свойств) и носят особые названия лантаноидов и актиноидов. Общая электронная конфигурация валентных электронов металлов f -элементов – $(n-2)f^{1-14}(n-1)d^{0-1}ns^2$.

Пример 1. Составьте электронные формулы атомов в основном состоянии для следующих элементов: фосфор (15), кальций (20) и титан (22). В скобках указан порядковый номер элемента.

Решение. Фосфор находится в главной подгруппе пятой группы и в третьем периоде. Общее число электронов у этого атома равно 15, и они расположены на трех электронных слоях. Первые два электронных слоя атома фосфора заполнены полностью (электронная конфигурация атома Ne: $1s^22s^22p^6$), число электронов на третьем слое у фосфора равно номеру группы. Из этих электронов два располагаются на $3s$ -орбитали, а 3 – на $3p$. Таким образом, электронная формула атома фосфора имеет вид:

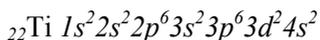


Для составления электронной формулы атома кальция к электронной конфигурации атома Ar ($1s^22s^22p^63s^23p^6$) необходимо добавить два электрона, которые располагаются на $4s$ -орбитали. В результате получаем следующую электронную формулу:



Элемент титан расположен в побочной подгруппе 4 группы элементов и в четвертом периоде. Он относится к переходным элементам четвертого периода, у которых происходит заполнение $3d$ -оболочки, на которой находятся 2 электрона. Общее число электронов у атома титана равно 22. Для составления электронной

формулы титана к электронной формуле кальция необходимо добавить два d -электрона ($3d^2$):



Ответ: ${}_{15}\text{P } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$; ${}_{20}\text{Ca } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$;
 ${}_{22}\text{Ti } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$.

Пример 2. Определите тип (s, p, d, f) следующих элементов: марганец (25), стронций (38), церий (58) и свинец (82). В скобках указан порядковый номер элемента.

Решение. К s -элементам относятся первые два элемента – водород и гелий, а также элементы, находящиеся в главных подгруппах 1-й и 2-й групп элементов (подгруппа лития и подгруппа бериллия). Среди представленных элементов в эту категорию попадает стронций (38). В главных подгруппах третьей-восьмой групп находятся p -элементы. В нашем случае это свинец (82). Вставные декады элементов, образующие побочные подгруппы, относятся к типу d -элементов. Среди рассматриваемых элементов к этому типу относится марганец (25). Наконец, находящиеся в шестом и седьмом периодах вставки из 14 элементов, следующие за лантаном (57) и актинием (89), относятся к f -элементам. Таким образом, f -элементом является церий (58).

Ответ: Стронций (38) – s -элемент; свинец (82) – p -элемент; марганец (25) – d -элемент; церий (58) – f -элемент.

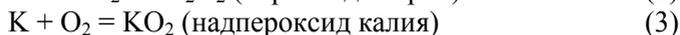
2. Химические свойства

Все металлы, в зависимости от их окислительно-восстановительной активности объединяют в ряд, который называется электрохимическим рядом напряжения металлов (так как металлы в нем расположены в порядке увеличения стандартных электрохимических потенциалов) или рядом активности металлов:

Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Fe, Ni, Sn, Pb, H₂, Cu, Hg, Ag, Pt, Au.

Наиболее химически активные металлы стоят в ряду активности до водорода, причем, чем левее расположен металл, тем он активнее. Металлы, занимающие в ряду активности, место после водорода считаются неактивными.

Металлы способны реагировать с простыми веществами, такими как **кислород** (реакция горения), **галогены**, **азот**, **сера**, **водород**, **фосфором** и **углеродом**. В реакцию взаимодействия с кислородом вступают все металлы (исключение составляют Au, Pt), в результате чего возможно образование трех различных продуктов – пероксидов, оксидов и надпероксидов:



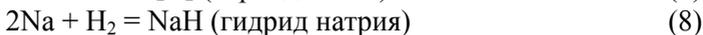
Металлы средней активности (начиная с Al) и неактивные металлы реагируют с кислородом только при нагревании:



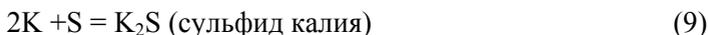
В реакцию взаимодействия с азотом способны вступить только активные металлы, в результате чего образуются азиды, причем при н.у. с азотом реагирует только литий, остальные активные металлы – только при нагревании:



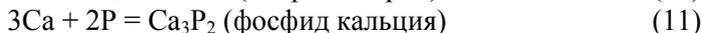
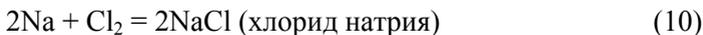
Только активные металлы способны взаимодействовать с углеродом и водородом, причем в случае реакции с водородом – это только щелочные и щелочноземельные металлы:



С серой реагируют все металлы кроме Au и Pt:



Также металлы способны взаимодействовать с галогенами и фосфором:

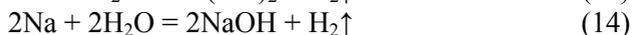
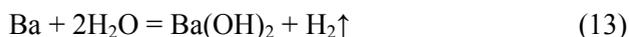


Все реакции взаимодействия с простыми веществами носят **окислительно-восстановительный характер**, металлы в них окисляются, проявляя свойства восстановителей, т.е. демонстрируют способность отдавать электроны:



$\text{Fe} - 2e = \text{Fe}^{2+}$ процесс окисления, железо — восстановитель;
 $\text{S} + 2e = \text{S}^{2-}$ процесс восстановления, сера – окислитель.

Активные металлы (щелочные и некоторые щелочноземельные металлы – Ca, Sr, Ba) способны взаимодействовать с водой с образованием гидроксидов:

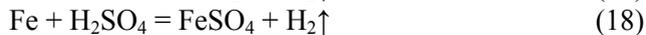
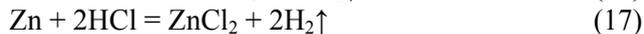
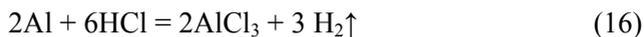


Металлы, характеризующиеся средней активностью (начиная с Al) вступают в реакцию с водой в более жестких условиях (наличие щелочной или кислотной среды и др. условия); при этом образуется соответствующий оксид и выделяется водород:



Неактивные металлы с водой не реагируют. Реакции взаимодействия металлов с водой также относятся к ОВР и металлы в них являются восстановителями.

Металлы, стоящие в ряду активности до водорода способны реагировать с кислотами:



Неактивные металлы взаимодействуют с кислотами при особых условиях.

Пример 3. Осуществите ряд превращений $\text{Mn} \rightarrow \text{MnO} \rightarrow \text{MnCl}_2 \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MnO} \rightarrow \text{Mn}$.

Решение. $2\text{Mn} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MnO}$; $\text{MnO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
 $\text{MnCl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl}$; $\text{Mn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MnO} + \text{H}_2\text{O}$ (при нагревании); $\text{MnO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Mn} + \text{H}_2\text{O}$.

Пример 4. Рассчитать, сколько потребуется воздуха, м^3 , для окисления 100 кг сульфида цинка (сфалерита).

Решение. Сульфид цинка взаимодействует с кислородом по уравнению $2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 = 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2$. Используя величины атомных и молекулярных весов взаимодействующих веществ, находим количество кислорода, кг, необходимое для окисления 100 кг сульфида цинка. Для расчетов рекомендуем запись следующего вида, по которой удобно составлять и решать пропорции:

$$\begin{array}{r} 100 \text{ кг} \quad x \text{ кг} \\ 2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 = 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2; \\ 2 \cdot 97,5 \quad 3 \cdot 32 \\ x = 100 \cdot 3 \cdot 32 / (2 \cdot 97,5) = 49,2 \text{ кг O}_2. \end{array}$$

Так как в воздухе содержится 23 % (по массе) кислорода, то на окисление потребуется воздуха:

$$\begin{array}{r} 23 \% - 49,2 \text{ кг O}_2, \\ 100 \% - y \text{ кг воздуха,} \\ y = 49,2 \cdot 100 / 23 = 213,9 \text{ кг воздуха.} \end{array}$$

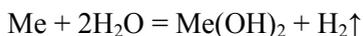
Для определения количества воздуха в 1 м^3 используем закон Авогадро, по которому 1 г/моль любого газа при нормальных условиях ($P = 0,1 \text{ МПа}$ и $T = 298 \text{ К}$) занимает объем $22,4 \text{ л (дм}^3)$ или $1 \text{ кг/моль} - 22,4 \text{ м}^3$. Тогда объем воздуха находим по пропорции (молекулярная масса воздуха равна 29 единицам):

$$\begin{array}{r} 29 \text{ кг воздуха} - 22,4 \text{ м}^3, \\ 213,9 \text{ кг воздуха} - z \text{ м}^3, \\ z = 213,9 \cdot 22,4 / 29 = 165,2 \text{ м}^3. \end{array}$$

Ответ: для окисления 100 кг сфалерита потребуется $165,2 \text{ м}^3$ воздуха.

Пример 5. При взаимодействии 6,0 г металла с водой выделилось 3,36 л водорода (н.у.). Определите этот металл, если он в своих соединениях двухвалентен.

Решение. Т.к. металл двухвалентен, его реакция с водой будет описываться уравнением, которое в общем виде будет выглядеть следующим образом:



Согласно написанному выше уравнению, количества вещества металла и выделяющегося в ходе реакции водорода будут равны: $\nu(\text{Me}) = \nu(\text{H}_2) = 3,36/22,4 = 0,15$ моль. Отсюда, найдем атомную массу металла: $A_r(\text{Me}) = m/\nu = 6,0/0,15 = 40$ г/моль. Следовательно, этот металл – кальций.

Ответ: кальций

3. Контрольные вопросы

1. Дайте определение понятия «металлы»?
2. В каком виде встречаются металлы?
3. Какие физические свойства металлов Вы знаете?
4. Назовите самый тяжелый и самый легкий металл.
5. Приведите примеры тугоплавких металлов.
6. Какой характер носят реакции металлов с галогенами? с водой?

4. Задачи для самостоятельного решения

Задание 1. Составьте электронные формулы следующих элементов: магний (12), хлор (17) и железо (26). В скобках указан порядковый номер элемента.

Задание 2. Определите тип (*s, p, d, f*) следующих элементов: галлий (31), технеций (43), европий (63) и радий (88). В скобках указан порядковый номер элемента.

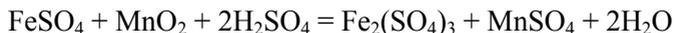
Задание 3. Осуществите ряд превращений
 $\text{Li} \rightarrow \text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} \rightarrow \text{LiF}$.

Задание 4. Назовите химический элемент, электронная формула которого следующая: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$.

Задание 5. Напишите электронные формулы внешних оболочек следующих элементов: $_{14}\text{Si}$, $_{15}\text{P}$, $_{16}\text{S}$, $_{17}\text{Cl}$, $_{34}\text{Se}$, $_{52}\text{Te}$.

Задание 6. При действии на смесь меди и железа массой 20 г избытком соляной кислоты выделилось 5,6 л газа (н.у.). Определить массовые доли металлов в смеси.

Задание 7. При очистке цинковых растворов от железа для окисления ионов Fe^{2+} используют марганцевую руду (пирролюзит) в соответствии с реакцией:



Рассчитать расход пирролюзита (75 % MnO_2) для очистки 100 м^3 раствора, содержащего 2,7 г/л Fe^{2+} . Принять практический избыток пирролюзита двукратным от расчетного; остаточным содержанием железа в растворе пренебречь.

Задание 8. Рассчитать, сколько потребуется воздуха, м^3 , для окисления 1000 кг сульфида свинца (галенита).

Задание 9. Рассчитать, сколько потребуется воздуха, кг, для окисления 100 кг гринокита.

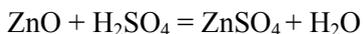
Задание 10. Рассчитать, сколько потребуется воздуха в м^3 , для окисления 350 кг пирита и 120 кг пирротина.

Задание 11. При окислении металла (II) массой 2,18 г кислородом получается оксид металла массой 2,71 г. Какой это металл?

Задание 12. В токе хлора сожгли смесь медных и железных опилок массой 1,76 г; в результате чего получилась смесь хлоридов металлов массой 4,60 г. Рассчитайте массу меди, вступившей в реакцию.

Задание 13. Какая масса алюминия потребуется для получения водорода, необходимого для восстановления оксида меди (II), получающегося при термическом разложении малахита массой 6,66 г?

Задание 14. Для выщелачивания оксида цинка используют отработанный электролит цинкового производства, содержащий 140 г/л H_2SO_4 . Процесс осуществляется в соответствии с реакцией:



Рассчитать расход отработанного электролита (л и кг) для выщелачивания 50 кг оксида цинка. Плотность отработанного электролита принять равной 1130 кг/м^3 .

Задание 15. На восстановление оксида неизвестного металла (III) массой 3,2 г потребовался водород объемом $1,344 \text{ дм}^3$

(н.у.). Металл потом растворили в избытке раствора соляной кислоты, при этом выделился водород объемом 0,896 дм³ (н.у.). Определите металл и напишите уравнения соответствующих реакций.

Задание 16. Завод перерабатывает в сутки 5000 м³ раствора сульфата цинка, содержащего 800 мг/л СГ. Для очистки раствора от хлор-иона используют медный купорос и цинковую пыль. Процесс осуществляется в соответствии с реакцией:

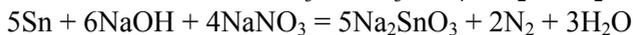
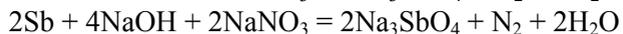
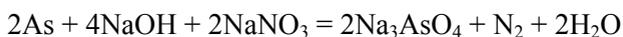


Определить годовую потребность завода в медном купоросе (97 % $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и цинковой пыли. Принять практический расход медного купороса и цинковой пыли на 10 % больше теоретического, остаточным содержанием хлор-иона в растворе пренебречь.

Задание 17. Определите количество вещества, образующегося при сгорании железа массой 140 г в хлоре объемом 112 дм³ (н.у.).

Задание 18. Рассчитайте массу сульфида цинка, образующегося при взаимодействии цинка и серы массами 13 г и 10 г соответственно.

Задание 19. Для щелочного рафинирования черногого свинца от мышьяка, сурьмы и олова используют натриевую селитру и щелочь в соответствии с реакциями:



Рассчитать расход натриевой селитры и щелочи на окисление мышьяка, сурьмы и олова при щелочном рафинировании 100 т черногого свинца, содержащего, %: 1,3 As; 0,85 Sb; 0,42 Sn. Практический расход щелочи (94 % NaOH) в два раза больше теоретически необходимого, а расход NaNO_3 принять равным теоретическому.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №2 РУДЫ. КОНЦЕНТРАТЫ

1. Характеристика руд

Руды и концентраты цветных металлов состоят из минералов, содержащих металлы (свинец, цинк, медь, никель, олово, кадмий, железо), и минералов пустой породы, иногда представляющих ценность для других отраслей промышленности. По виду присутствующих металлосодержащих минералов руды подразделяются на следующие основные группы:

- **сульфидные**, в которых металлы присутствуют в форме сернистых соединений (медные, медно-никелевые, свинцово – цинковые руды и др.);
- **окисленные**, в которых металлы присутствуют в форме различных кислородсодержащих соединений, оксидов металлов, карбонатов, гидроксидов и т.д. (алюминиевые, оловянные, никелевые руды и др.);
- **смешанные**, в которых металлы могут находиться как в сульфидной, так и в окисленной форме (медные руды);
- **самородные**, содержащие металлы в свободном состоянии (руды золота, платины, серебра и меди);
- **хлоридные**, содержащие соли хлороводородной кислоты (руды содержащие магний и ряд других легких и редких металлов).

Руды тяжелых цветных металлов, как правило, очень бедные и содержат металл от нескольких процентов до десятых и даже тысячных долей процента. Вместе с тем руды цветных металлов обычно содержат не один, а 2-3 металла, чаще всего 10-15 и более цветных металлов. Такие руды называются **полиметаллическими**. Руды, содержащие 1 металл, называются **монометаллическими** или **простыми**.

Окисленные минералы пустой породы, состоящие из SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , MgO , BaO в различных, иногда весьма сложных сочетаниях, обычно в условиях плавки в металлургических печах ведут себя так, как если бы они были загружены в печь в виде смеси

свободных компонентов. Поэтому такие минералы считают загруженными в виде смеси свободных окислов (SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , MgO , BaO), что значительно упрощает расчет. Это замечание не относится к таким минералам, которые в процессе нагрева до расплавления претерпевают значительные изменения, так, например, CaCO_3 , MgCO_3 , BaCO_3 выделяют CO_2 а $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ выделяют H_2O и т.п.

Чтобы правильно произвести металлургический расчет, нельзя ограничиваться знанием химического состава исходного сырья и продуктов. Нужно еще знать его минералогический состав и ясно представлять поведение всех минералов в процессе переработки сырья.

Химический состав сырья выражает количественное содержание элементов в сырье или продуктах. Минералогический (или вещественный) состав показывает, в виде каких минералов присутствуют в сырье или продуктах все содержащиеся элементы.

В таблице 1 показаны наиболее часто встречающиеся минералы руд и концентратов тяжелых цветных металлов.

Таблица 1

Наиболее часто встречающиеся минералы руд и концентратов тяжелых металлов

Наименование	Формула	Наименование	Формула
Халькопирит	CuFeS_2	Аргентит	Ag_2S
Халькозин	Cu_2S	Бунзенит	NiO
Ковеллин	CuS	Гарниерит	$(\text{Ni}, \text{Mg})\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Борнит	Cu_5FeS_4	Пентландит	$(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$
Куприт	Cu_2O	Полидимит	Ni_3S_4
Малахит	$\text{CoCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Миллерит	NiS
Хризоколла	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Никелин	NiAs
Пирит	FeS_2	Линнеит	Co_3S_4
Пирротин	Fe_7S_8	Карролит	CuCo_2S_4
Сфалерит	ZnS	Кобальтпирит	$(\text{Fe}, \text{Co})\text{S}_2$
Марманит	$n\text{ZnS} \cdot m\text{FeS}$	Кобальтин	CoAsS
Цинкит	ZnO	Глаукоdot	$(\text{Co}, \text{Fe})\text{AsS}$
Смитсонит	ZnCO_3	Смальтин	CoAs_2
Гринокиит	CdS	Касситерит	SnO_2
Отавит	CdCO_3	Станин	$\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS} \cdot \text{SnS}_2$
Галенит	PbS	Цилиндрит	$\text{Pb}_3\text{Sn}_4\text{Sb}_2\text{S}_{14}$
Церуссит	PbCO_3	Франкеит	$\text{Pb}_5\text{Sn}_2\text{Sb}_3\text{S}_{14}$
Англезит	PbSO_4		

2. Расчет рационального состава концентратов

Знание рационального состава необходимо для анализа распределения элементов по операциям технологической схемы, при определении расхода реагентов или количества получаемых продуктов. На основании рационального состава исходного сырья выбирают экономичную технологию его переработки, производят металлургические расчеты с составлением материальных и тепловых балансов.

Для выполнения расчета рационального состава какого-либо материала нужно знать не только его химический состав, но также иметь информацию о том в виде каких химических соединений и в каком примерно количестве (содержании) в материале находится каждый элемент. Для ответа на последний вопрос проводят специальными методами фазовый (или минералогический) анализ материала.

Обычно рациональный состав рассчитывают на 100 кг (т) с учетом химической стехиометрии присутствующих фаз. Технику расчетов рационального состава рассмотрим на следующих примерах.

Пример 1. Рациональный состав сульфидного свинцового концентрата. Концентрат имеет такой химический состав, %: 70–Pb; 4 – Fe; 4 – Zn; 0,5 – Cu; 16,5 – S; 2,5 – SiO₂; 0,4 – Al₂O₃; 0,6 – CaO; 0,3 – MgO; 0,3 – Sb. Требуется определить рациональный состав этого концентрата, если металлы и их окислы находятся в концентрате в виде следующих соединений: свинец в виде галенита, цинк в виде сфалерита, медь в виде халькопирита, железо в виде пирита, пирротина и халькопирита, сурьма в виде Sb₂S₃, окись кальция и окись магния в виде карбонатов.

Решение. Расчет ведем на 100 кг концентрата. Количество PbS:

$$\begin{array}{l} 207,2 \text{ Pb требуют } 32 \text{ S,} \\ 70,0 \text{ Pb} \quad - \quad x \text{ S,} \end{array}$$

$$x = \frac{32 \cdot 70,0}{207,2} = 10,8 \text{ кг S,}$$

$$\text{PbS} = 70,0 + 10,8 = 80,8 \text{ кг}$$

Количество ZnS:

65,4 Zn требуют 32 S,

4,0 Zn – x S,

$$x = \frac{32 \cdot 4,0}{65,4} = 1,957 \approx 2 \text{ кг S,}$$

$$\text{ZnS} = 4 + 2 = 6 \text{ кг.}$$

Количество CuFeS₂:

63,6 Cu требуют 64 S,

0,5 Cu – x S,

$$x = \frac{64 \cdot 0,5}{63,6} = 0,5 \text{ кг S,}$$

63,6 Cu требуют 55,8 Fe,

0,5 Cu – y S,

$$y = \frac{55,8 \cdot 0,5}{63,6} = 0,4 \text{ кг Fe,}$$

$$\text{CuFeS}_2 = 0,5 + 0,5 + 0,4 = 1,4 \text{ кг.}$$

Количество Sb₂S₃:

243,6 Sb требуют 96 S,

0,3 Sb – x S,

$$x = \frac{96 \cdot 0,3}{243,6} = 0,1 \text{ кг S,}$$

$$\text{Sb}_2\text{S}_3 = 0,3 + 0,1 = 0,4 \text{ кг.}$$

Количество CaCO₃:

51,6 CaO требуют 44 CO₂,

0,6 CaO – x CO₂,

$$x = \frac{44 \cdot 0,6}{51,6} = 0,5 \text{ кг CO}_2,$$

$$\text{CaCO}_3 = 0,6 + 0,5 = 1,1 \text{ кг}$$

Количество MgCO₃:

40,3 MgO требуют 44 CO₂,

0,3 MgO – x CO₂,

$$x = \frac{44 \cdot 0,3}{40,3} = 0,3 \text{ кг CO}_2,$$

$$\text{MgCO}_3 = 0,3 + 0,3 = 0,6 \text{ кг.}$$

Требуется серы для образования PbS, ZnS, CuFeS₂, Sb₂S₃:
 $10,8 + 2,0 + 0,5 + 0,1 = 13,4$ кг.

Остальная сера в количестве $16,5 - 13,4 = 3,1$ кг будет связана с железом в виде пирита и пирротина. Для этих соединений осталось железа: $4,0 - 0,4 = 3,6$ кг.

Примем, что с пиритом связано a кг железа, тогда с пирротином будет связано $(3,6 - a)$ кг железа. Составляем два следующих уравнения:

1) 55,8 Fe требуют 64 S,

a Fe – x S,

$$x = \frac{64 \cdot a}{55,8},$$

2) 7 · 55,8 Fe требуют 8 · 32 S,

$(3,6 - a)$ Fe – y S,

$$y = \frac{8 \cdot 32 \cdot (3,6 - a)}{55,8 \cdot 7} = 3,1 - x.$$

Решая эти два уравнения первой степени с двумя неизвестными, находим, что $a = 1,5$ кг и $x = 1,7$ кг.

Количество пирита $1,5 + 1,7 = 3,2$ кг. Количество пирротина

$$(3,6 - 1,5) + (3,1 - 1,7) = 3,5 \text{ кг.}$$

Данные по рациональному составу свинцового концентрата записываются в таблицу 2. В прочих учете также оксид алюминия и кремния.

Таблица 2

Рациональный состав сульфидного свинцового концентрата

Соединения	Pb	Zn	Cu	Sb	Fe	S	CaO	MgO	CO ₂	Прочие	Всего
PbS	70,0	-	-	-	-	10,8	-	-	-	-	80,8
ZnS	-	4,0	-	-	-	2,0	-	-	-	-	6,0
CuFeS ₂	-	-	0,5	-	0,4	0,5	-	-	-	-	1,4
Sb ₂ S ₃	-	-	-	0,3	-	0,1	-	-	-	-	0,4
CaCO ₃	-	-	-	-	-	-	0,6	-	0,5	-	1,1
MgCO ₃	-	-	-	-	-	-	-	0,3	0,3	-	0,6
FeS ₂	-	-	-	-	1,5	1,7	-	-	-	-	3,2
Fe ₇ S ₈	-	-	-	-	2,1	1,4	-	-	-	-	3,5
Прочие	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	3
Итого	70,0	4,0	0,5	0,3	4,0	16,5	0,6	0,3	0,8	3	100,0

Пример 2. Рациональный состав окисленного свинцового концентрата Б. Концентрат имеет такой химический состав, %: 44 – Pb; 11 – Fe; 2– Zn; 0,8 – S; 5 – SiO₂; 1 – Al₂O₃; 5 – CaO. Требуется определить рациональный состав этого концентрата. Примем, что сера, имеющаяся в концентрате, связана со свинцом в виде англезита; остальной свинец находится в виде церуссита. Другие металлы также находятся в карбонатной форме: цинк в виде смитсонита, а железо - в виде сидерита.

Решение. Расчет ведем на 100 кг концентрата. Количество PbSO₄:

$$\begin{aligned}
 &32 \text{ S требуют } 207,2 \text{ Pb,} \\
 &0,8 \text{ S} \quad - \quad x \text{ Pb,} \\
 &x = \frac{207,2 \cdot 0,8}{32} = 5,2 \text{ кг Pb,}
 \end{aligned}$$

32 S требуют 64 O₂,

0,8 S – y O₂,

$$y = \frac{64 \cdot 0,8}{32} = 1,6 \text{ кг O}_2,$$

$$\text{PbSO}_4 = 0,8 + 5,2 + 1,6 = 7,6 \text{ кг.}$$

Остальной свиней (44 - 5,2 = 38,8 кг) находится в виде церуссита.

Количество PbCO₃:

207,2 Pb требуют 44 CO₂,

38,8 Pb – x CO₂,

$$x = \frac{44 \cdot 38,8}{207,2} = 8,3 \text{ кг CO}_2,$$

207,2 Pb требуют 16 O₂,

38,8 Pb – y O₂,

$$y = \frac{16 \cdot 38,8}{207,2} = 3,0 \text{ кг O}_2,$$

$$\text{PbCO}_3 = 38,8 + 8,3 + 3,0 = 50,1 \text{ кг.}$$

Количество ZnCO₃:

65,4 Zn требуют 44 CO₂,

2,0 Zn – x CO₂,

$$x = \frac{44 \cdot 2}{65,4} = 1,4 \text{ кг CO}_2,$$

65,4 Zn требуют 16 O₂,

2,0 Zn – y O₂,

$$y = \frac{16 \cdot 2}{65,4} = 0,5 \text{ кг O}_2,$$

$$\text{ZnCO}_3 = 2 + 1,4 + 0,5 = 3,9 \text{ кг.}$$

Количество FeCO_3 :

55,8 Fe требуют 44 CO_2 ,

11,0 Fe – x CO_2 ,

$$x = \frac{44 \cdot 11}{55,8} = 8,7 \text{ кг } \text{CO}_2,$$

55,8 Fe требуют 16 O_2 ,

11,0 Fe – y O_2 ,

$$y = \frac{16 \cdot 11}{55,8} = 3,1 \text{ кг } \text{O}_2,$$

$$\text{FeCO}_3 = 11 + 8,7 + 3,1 = 22,8 \text{ кг.}$$

Количество CaCO_3 :

56,1 CaO требуют 44 CO_2 ,

5,0 CaO – x CO_2 ,

$$x = \frac{44 \cdot 5}{56,1} = 4 \text{ кг } \text{CO}_2,$$

$$\text{CaCO}_3 = 5 + 4 = 9 \text{ кг.}$$

Данные по рациональному составу окисленного свинцового концентрата записываются в таблицу 3.

Таблица 3

Рациональный состав окисленного свинцового концентрата

Соединения	Pb	Zn	Fe	CaO	O_2	S	CO_2	SiO_2	Al_2O_3	Прочие	Всего
PbSO_4	5,2	-	-	-	1,6	0,8	-	-	-	-	7,6
PbCO_3	38,8	-	-	-	3,0	-	8,3	-	-	-	50,1
ZnCO_3	-	2,0	-	-	0,5	-	1,4	-	-	-	3,9
FeCO_3	-	-	11,0	-	3,1	-	8,7	-	-	-	22,8
CaCO_3	-	-	-	5,0	-	-	4,0	-	-	-	9,0
SiO_2	-	-	-	-	-	-	-	5,0	-	-	5,0
Al_2O_3	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-	1,0

Продолжение Табл. 3

Соединения	Pb	Zn	Fe	CaO	O ₂	S	CO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Прочие	Всего
Прочие	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,6	0,6
Итого	44,0	2,0	11,0	5,0	8,2	0,8	22,4	5,0	1,0	0,6	100

Пример 3. Рациональный состав медно – пиритного концентрата. Химический состав концентрата, %: 12,0 – Cu; 35,5 – Fe; 0,5 – Zn; 43,0 – S; 0,5 – SiO₂; 0,6 – CaO; 3,0 – Al₂O₃; 0,4 – прочие. По минералогическому составу ориентировочно две трети меди находится в виде халькопирита, а одна треть – в виде ковеллина; цинк – в виде сфалерита и все остальное железо в виде пирита.

Решение. Расчет ведем на 100 кг концентрата.

Подсчитываем содержание халькопирита на 100 кг. Меди в халькопирите: $12,0 \cdot 0,67 = 8,0\%$. 63,6 меди входят в 183,4 халькопирита (по молекулярному весу).

$$8,0 \text{ Cu} - x \text{ CuFeS}_2,$$

$$x = \frac{183,4 \cdot 8,0}{63,6} = 23,05 \text{ кг.}$$

Зная количество и состав халькопирита, рассчитываем сколько серы и железа связано в нем, получаем 7,01 кг железа и 8,04 кг серы.

По расчетам, аналогичным в примерах 1–2 рассчитываем остальные минералы. Полученное содержание общей серы в концентрате может незначительно отличаться от теоретического заданного количества. Это объясняется колебаниями содержания серы в перерабатываемом концентрате и колебаниями в его минералогическом составе, вследствие чего, все получаемые коэффициенты являются средними и относятся к среднему составу концентрата. На практике расчетный состав концентрата приходится всегда несколько варьировать, учитывая данные химического и

минералогического анализ.

Небольшой недостаток серы получается очень часто при аналогичных расчетах и объясняется многими причинами, из которых основные:

- сульфидные концентраты и руды подтверждены медленному окислению и постепенно теряют свою серу при лежании на открытом воздухе, в особенности, если они периодически увлажняются;
- наряду с пиритом, в медных концентратах и рудах очень часто присутствует пирротин, а в некоторых рудах содержание пирротина настолько велико, что его приходится учитывать отдельно.

Если минералогический расчет совпадает с элементарным анализом руды или дает небольшие расхождения по отдельному элементу (до 5,0 %), то он принимается для последующих расчетов.

Результат расчета рационального состава медно – пиритного концентрата приведен в таблице 4.

Таблица 4

Рациональный состав медно – пиритного концентрата

Компоненты	Минералы				Пустая порода	Всего
	CuFeS ₂	CuS	ZnS	FeS ₂		
Cu	8,0	4,0	-	-	-	12,0
Fe	7,01	-	-	28,49	-	35,50
Zn	-	-	0,5	-	-	0,50
S	8,04	2,01	0,24	32,71	-	43,00
SiO ₂	-	-	-	-	5,0	5,0
CaO	-	-	-	-	0,6	0,6
Al ₂ O ₃	-	-	-	-	3,0	3,0
Прочие	-	-	-	-	0,4	0,4
Всего	23,05	6,01	0,74	61,20	9,0	100

3. Контрольные вопросы

1. Из чего состоят руды и концентраты?
2. Какими соединениями представлены минералы пустой породы?
3. На какие группы по виду присутствующих металлосодержащих минералов делятся руды?

4. В какой форме находятся металлы в окисленных рудах? В хлоридных?

5. Назовите формулу халькопирита, куприта, смитсонита, ковеллина?

6. Какие минералы содержащие медь вам известны?

4. Задачи для самостоятельного решения

Задание 1. Рассчитайте рациональный состав медного сульфидного концентрата следующего элементарного состава, %: 25 – Cu; 16,5 – Fe; 23 – S; 21,5 – SiO₂; 6,5 – Al₂O₃; 2,2 – CaO; 1,0 – MgO и 4,3 – прочих. В прочих учтены потери при прокаливании концентрата (в атмосфере азота) в количестве 2,8 %, состоящие из CO₂, получающегося от разложения карбоната кальция и магнезия. Минералогический состав представлен в основном халькопиритом и халькозином в одинаковом количестве и пиритом.

Задание 2. Рассчитайте рациональный состав медной руды следующего химического состава, %: 5,65 – Cu; 20,0 – Fe; 6,2 – Zn; 25,6 – S; 23,3 – SiO₂; 10,2 – Al₂O₃; 4,0 – CaO; 1,0 – BaO; 3,1 – CO₂ и 0,65 – конституционной воды. По минералогическому составу руда состоит из халькопирита, пирита, сфалерита и пустой породы.

Задание 3. Рассчитайте рациональный состав медной пиритной руды следующего химического состава, %: 2,0 – Cu; 40,5 – Fe; 1,8 – Zn; 46,9 – S; 5,5 – SiO₂; 3,0 – Al₂O₃; 0,3 – CaO. По минералогическому составу руда состоит из халькопирита, пирита, сфалерита и пустой породы.

Задание 4. Дан химический состав медного концентрата (%): Cu – 8,25, S – 37,37, Fe – 35,53, Sb – 4,45, пустая порода – 14,4. Основные минералы: халькопирит, пирит, пирротин, антимонит (Sb₂S₃). Рассчитать рациональный (минеральный) состав концентрата. Результаты расчета представить в виде таблицы.

Задание 5. Дан химический состав медного концентрата (%): Cu – 18,6, S – 35,29, Fe – 34,91, Zn – 4,9, пустая порода – 6,3. Основные минералы: халькопирит (CuFeS₂), пирит (FeS₂), пирротин (Fe₇S₈), сфалерит (ZnS). Рассчитать рациональный (минеральный) состав концентрата. Результаты расчета представить в виде таблицы.

Задание 6. Дан химический состав медного концентрата (%): Cu – 17,46, S – 33,18, Fe – 30,59, Pb – 5,37, пустая порода – 13,4. Основные минералы: халькопирит, пирит, пирротин, галенит. Рассчитать рациональный (минеральный) состав концентрата. Результаты расчета представить в виде таблицы.

Задание 7. Химический состав цинкового концентрата, %: 50 – Zn; 1,39 – Pb; 2,31 – Cu; 0,26 – Cd; 7,35 – Fe; 1,1 – SiO₂, 1,2 – CaO; 0,9 – Al₂O₃; S и прочие – принять из расчета. Минералогический состав и соотношение фаз: цинк представлен сфалеритом (ZnS); свинец – галенитом (PbS); медь на 2/3 находится в форме халькопирита (CuFeS₂); остальное количество меди – в виде халькозина (Cu₂S); кадмий – в виде гренокита (CdS); железо (дополнительно) в виде пирита (FeS₂), оксид кальция - в форме известняка (CaCO₃). Рассчитайте рациональный состав данного концентрата.

Задание 8. Рассчитать рациональный состав свинцового концентрата. Химический состав свинцового концентрата принять по табл. 5 согласно номеру варианта. Минералогический состав свинцового концентрата и соотношение фаз: свинец – в форме галенита, цинк – в форме сфалерита, медь в форме халькопирита и ковеллина в соотношении 1:1, все остальное железо – в виде пирита и пирротина в соотношении 2:1. Пустая порода представлена кварцевым песком, известняком и глиноземом. Содержание серы и прочих принять по расчету.

Таблица 5

Химический состав свинцового концентрата							
Вариант	Содержание, %						
	Pb	Zn	Cu	Fe	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃
1	46,0	9,5	3,0	8,5	2,5	3,0	1,5
2	42,0	7,0	2,1	9,5	3,0	2,5	2,0
3	44,0	8,0	2,0	9,4	3,5	3,0	1,5
4	43,0	8,5	2,6	9,0	2,8	2,4	1,8
5	41,0	9,0	2,5	9,5	3,2	2,8	1,2
6	40,0	8,4	2,7	8,8	3,6	3,2	1,8
7	41,8	8,6	3,2	9,1	3,1	1,6	1,8
8	39,0	7,5	3,0	10,0	3,5	2,5	1,7
9	46,0	9,5	3,0	8,5	2,5	3,0	1,5
10	42,0	7,0	2,1	9,5	3,0	2,5	2,0
11	40,0	6,2	3,5	9,0	3,7	3,0	1,5

Химический состав свинцового концентрата

Вариант	Содержание, %						
	Pb	Zn	Cu	Fe	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃
12	41,5	6,7	3,6	9,1	4,0	1,7	1,5
13	41,2	6,7	3,1	9,0	4,1	1,5	1,7
14	40,0	7,0	3,8	8,8	4,6	2,0	1,7
15	40,0	6,0	4,0	8,1	4,5	1,1	1,7
16	40,5	6,5	4,1	8,5	4,6	2,2	1,0
17	41,0	9,0	2,5	9,5	3,2	2,8	1,2
18	40,0	8,4	2,7	8,8	3,6	3,2	1,8
19	44,0	8,0	2,0	9,4	3,5	3,0	1,5
20	43,0	8,5	2,6	9,0	2,8	2,4	1,8
21	41,0	9,0	2,5	9,5	3,2	2,8	1,2
22	40,0	8,4	2,7	8,8	3,6	3,2	1,8
23	39,0	7,5	3,0	10,0	3,5	2,5	1,7
24	45,0	8,0	2,9	8,6	2,8	1,2	2,1
25	41,8	8,6	3,2	9,1	3,1	1,6	1,8
26	40,5	7,2	3,2	7,8	3,2	2,5	1,9
27	40,2	8,4	2,3	8,8	3,6	1,8	2,2
28	41,6	6,6	3,5	9,0	3,8	1,9	2,0
29	46,0	9,5	3,0	8,5	2,5	3,0	1,5
30	42,0	7,0	2,1	9,5	3,0	2,5	2,0

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №3 ПРОЦЕСС ОБЖИГА

1. Виды обжига

Обжиг – процесс термической обработки материалов без их расплавления (или с частичным образованием жидкой фазы). По характеру основной реакции различают четыре вида обжиговых процессов:

1. обжиг с термической диссоциацией;
2. окислительный обжиг;
3. восстановительный обжиг;
4. обжиг основанный на хлорировании.

Обжиг, с термической диссоциацией проводится для декарбонизации сырья; разложение парамагнитного FeS₂ в сильномагнитные гексагональные и моноклинные пирротипы; для

перевода в газовую фазу легколетучих соединений (сульфидов, оксидов) предварительно полученных диссоциаций. При спекательном обжиге происходит образование веществ растворимых в воде, например алюмината натрия.

Окислительный обжиг – взаимодействие сырья с кислородом для полного или частичного удаления серы из обжиговых материалов и перевода сульфидов железа в оксиды, шлакуемых при последующей плавке огарка. Обжиг, при котором сера полностью удаляется из материалов, называют обжигом «намертво». Его применяют в пирометаллургии цинка и свинца, когда из сульфидных концентратов получают огарок, состоящий только из оксидов металлов. В пирометаллургии меди и никеля применяют неполный или частичный окислительный обжиг, при котором часть сульфидов остается неизменной, т.е. не подвергается окислению. Это объясняется тем, что плавку обожженных медных и никелевых руд и концентратов обычно ведут на штейн, что требует наличия в шихте определенного количества серы, так как позволяет получить более богатые металлами штейны и при этом использовать сернистый газ для производства серной кислоты. Окислительным является и агломерирующий или спекающий обжиг сульфидного сырья, хотя главной его задачей является грануляция измельченных материалов, В качестве примера можно привести агломерацию высокосернистого медно-никелевого концентрата, в процессе которой частично удаляется сера и агломерируется тонкоизмельченный концентрат перед руднотермической плавкой. Окислительным является и обжиг окатышей из тонкоизмельченных железорудных концентратов (обычно магнетитовых). Основная его цель – упрочнение окатышей, для чего необходимо окисление магнетита до гематита при этом создаются условия для удаления из окатышей вредных примесей — серы, мышьяка, цветных металлов путем их окисления и возгонки.

Восстановительный обжиг применяют для восстановления свободных и связанных металлических оксидов руды или концентрата до состояния металла или до состояния низших его оксидов. Примером служит магнетизирующий обжиг железных руд, проводимый в восстановительной газовой атмосфере или с добавкой угля для превращения Fe_2O_3 в сильномагнитную Fe_3O_4 с целью

последующего ее магнитного обогащения; восстановление оксидов вольфрама, молибдена и других металлов водородом или углеродом с получением порошкообразных металлов. Получаемые таким образом металлы служат сырьем для развития бескоксовой (получение окатышей) и порошковой металлургии. Особенно широко этот процесс применяют для получения железных порошков. Восстановительный обжиг в умеренно восстановительной среде проводят также для возгонки мышьяка в виде As_4O_6 , когда необходимо предупредить образование нелетучего As_2O_5 . Аналогичный процесс применяют для сульфидизации цветных металлов в окисленных рудах (никель – кобальтовых, медных). Для успешного перевода окислов цветных металлов в их сульфиды необходимо воздействие на оксиды серосодержащих веществ (элементарная сера, пирит, сульфат натрия и др.) в восстановительных условиях, создаваемых газообразными или твердыми восстановителями. К этой группе процессов можно причислить так же процессы восстановления металлов из оксидов, сульфидов, карбонатов, силикатов с последующей отгонкой их в газовую фазу.

Обжиг основанный на хлорировании это процессы взаимодействия Cl_2 , HCl и других хлорсодержащих соединений с оксидами, сульфидами, силикатами, ферритами и другими веществами с образованием не летучих или летучих хлоридов. Обжиговые процессы, основанные на хлорировании имеют несколько разновидностей. Хлорирующий обжиг проводится при невысоких температурах с целью получения растворимых соединений металлов, без их возгонки. Восстановительно-хлорирующий обжиг так же проводится в условиях, не способствующих извлечению в газовую фазу хлоридов посредством восстановления их с водородом. Хлоридовозгоночный обжиг в отсутствии кислорода проводится с образованием летучих хлоридов металлов. Окислительно-хлоридовозгоночный метод проводится в присутствии окислителей (кислород, вода), которые принимают косвенное или прямое участие в образовании летучих хлоридов металлов.

2. Агломерирующий обжиг сульфидных концентратов

Агломерацию используют для подготовки сульфидных и окисленных материалов к металлургическим процессам, требующим кусковых шихт, например плавке в шахтных печах. Агломерацию сульфидных материалов проводят с частичной (медные и медно-никелевые концентраты) и максимальной (свинцовые и цинковые концентраты) десульфуризацией. Шихта, поступающая на агломерирующий обжиг, должна удовлетворять следующим требованиям:

- содержать достаточное количество флюсов для образования при последующей плавке шлака оптимального состава;
- количество сульфидов в шихте должно обеспечивать требуемый тепловой баланс и необходимое остаточное содержание серы в готовом агломерате.

Агломерирующий обжиг сульфидных свинцовых концентратов преследует следующие цели:

- удаление серы путем окисления сульфидного сырья кислородом воздуха. В зависимости от состава сырья степень десульфуризации колеблется от 60 до 85 %;
- окускование мелкого материала и получение пористого, газопроницаемого агломерата, крупностью (20÷100) мм;
- перевод ценных летучих компонентов, присутствующих в концентрате, в газовую фазу с последующим извлечением их из обжиговых газов (сера, мышьяк, сурьма, кадмий и редкие металлы).

Удаление серы осуществляют путем нагревания концентрата в окислительной атмосфере до температуры (1000÷1100) °С. При этом протекают следующие реакции:



Сульфат свинца в агломерате нежелателен, так как в процессе дальнейшей восстановительной плавки он будет переходит в штейн по реакции:



При температуре выше 700 °С образовавшийся сульфат свинца диссоциирует:



При температуре выше 650 °С образуются сложные соединения свинца:



Образование этих соединений свинца желательно, так как силикаты и ферриты свинца более легкоплавки и при обжиге образуют некоторое количество жидкой фазы, что способствует спеканию шихты и получению крупнокускового материала.

Поэтому в шихту добавляют флюсы, которые механически разъединяют зерна сульфидных минералов, способствуя их индивидуальному обжигу, а также улучшают отвод выделяющегося избытка тепла при окислении сульфидов – играют роль терморегуляторов. В качестве флюсов в шихту добавляют известняк, кварц, железную руду, оборотные шлаки.

Получаемый при обжиге агломерат должен обладать следующими качествами:

- высокой прочностью;
- хорошей пористостью (суммарный объем пор – 65÷75 %);
- однородностью по химическому и гранулометрическому составу;
- содержание серы – (1,5÷2,5) %, свинца – (45÷55) %;
- иметь температурный интервал размягчения – (950÷1000) °С.

3. Расчет окислительного обжига

На агломерирующий обжиг поступает однородная смесь необходимых материалов – шихта, которая состоит из свинцового концентрата, флюсов, оборотного агломерата и воды.

Шихта, поступающая на агломерирующий обжиг должна

содержать оптимальное количество серы (6÷8 %), свинца (не более 45÷50 %), кремнезема, известняка и железной руды. Содержание серы в шихте регулируется подачей оборотного агломерата в количестве (100÷300) % от массы свинцового сульфидного концентрата. Количество флюсов должно обеспечивать получение при дальнейшей шахтной восстановительной плавке шлака оптимального состава, содержащего, %: (20÷25) SiO₂, (35÷40) FeO и (8÷16) CaO. Для снижения расхода флюсов и оборотного агломерата в шихту можно вводить (5÷10) % оборотного шлака, полученного при плавке. В результате агломерирующего обжига шихты оптимального состава получается «самоплавкий» агломерат, т. е. такой продукт, при плавке которого в шахтных печах не требуется добавка флюсов

Технику расчетов окислительного обжига рассмотрим на примерах.

Пример 1. Рассчитать количество оборотного агломерата, возвращаемого в шихту обжига и степень десульфуризации при обжиге. Свинцовый концентрат содержит 16,5 % S. В результате обжига получают свинцовый агломерат, содержащий 1,2 % S. Шихта для обжига должна содержать не более 7 % S.

Решение. Расчет проводим на 100 кг свинцового концентрата. В 100 кг концентрата содержится $100 \cdot 0,165 = 16,5$ кг S. За x – обозначим количество оборотного агломерата, загружаемого на 100 кг концентрата. С этим оборотным агломератом поступает серы – $0,012x$. Тогда содержание серы в шихте, состоящей из концентрата и оборотного агломерата, составит $(100 + x) \cdot 0,07$.

Решаем равенство: $16,5 + 0,012x = (100 + x) \cdot 0,07$ и получаем: $x = 163,8$ кг (или 163,8 %).

Степень десульфуризации (степень удаления серы) при обжиге рассчитывается по формуле:

$$D_S = 100 \cdot m_S^e / m_S^u, \% \quad (26)$$

где m_S^e – количество серы, перешедшее в процессе обжига в газовую фазу; m_S^u – количество серы, содержащееся в шихте поступающей на обжиг.

Количество серы, поступающей с шихтой на обжиг, составляет: $m_S^{uu} = (100+163,8) \cdot 0,07 = 18,5$ кг.

Количество серы, перешедшее в газовую фазу при обжиге, находим как разницу между исходным содержанием серы в шихте и серы в полученном агломерате. Т. е.

$$m_S^z = m_S^{uu} - m_S^{азл} = (100+163,8) \cdot 0,07 - (100+163,8) \cdot 0,012 = 15,3 \text{ кг.}$$

Таким образом: $D_S = 100 \cdot m_S^z / m_S^{uu} = 100 \cdot 15,3 / 18,5 = 82,9 \%$.

Ответ: количество оборотного агломерата, подаваемого в шихту аглообжига, составляет 163,8 %, степень десульфуризации при обжиге – 82,9 %.

Пример 2. Степень десульфуризации при агломерирующем обжиге равна 75 %. Шихта состоит из 1 части свинцового сульфидного концентрата, 0,5 части флюсов и 2 частей оборотного свинцового агломерата. Содержание серы в исходном свинцовом концентрате равно 18 %. Определить концентрацию серы в готовом свинцовом агломерате после аглообжига.

Решение. Расчет ведем на 100 кг свинцового концентрата. На 100 кг концентрата в шихту подают 50 кг флюсов и 200 кг оборотного агломерата. За x обозначим содержание серы в готовом агломерате, доли ед. Содержание серы во флюсах принимаем равным 0. Тогда, зная, что степень десульфуризации при обжиге составляет $D_S = 75 \%$, находим содержание серы в готовом агломерате.

$$D_S = 100 \cdot m_S^z / m_S^{uu} = 100 \cdot (m_S^{uu} - m_S^{азл}) / m_S^{uu}, \quad (27)$$

где m_S^{uu} – количество серы в шихте; $m_S^{uu} = 100 \cdot 0,18 + 200x$; $m_S^{азл}$ – количество серы в готовом агломерате, $m_S^{азл} = (100+50+200) \cdot x$.

$$75/100 = ((100 \cdot 0,18 + 200x) - (100 + 50 + 200) \cdot x) / (100 \cdot 0,18 + 200x),$$

$$0,75 = (18 + 200x - 350x) / 18 + 200x,$$

$$0,75(18 + 200x) = 18 - 150x,$$

$$13,5 + 150x = 18 - 150x,$$

$$300x = 4,5,$$

$$x = 0,015 \text{ (или } 1,5 \%).$$

Ответ: концентрация серы в готовом агломерате составляет 1,5 %.

Пример 3. Рассчитать степень десульфуризации при агломерирующем обжиге свинецсодержащей шихты, обеспечивающую при восстановительной плавке агломерата получение штейна, содержащего, %: 12 Cu; 22 S, прочие – до 100 %. Извлечение меди в штейн при плавке 85 %. Остальная медь переходит в шлак и черновой свинец. Состав шихты, поступающей на обжиг, %: 38,0 Pb; 6,4 Zn; 2,6 Cu; 15,0 Fe; 11,0 SiO₂; 5,0 CaO; 8,5 S; 13,6 – прочие. Десульфуризация при шахтной восстановительной плавке составляет 30 %.

Решение. Расчет ведем на 100 кг шихты. В 100 кг шихты содержится 2,6 кг меди и 8,5 кг серы. Медь при агломерирующем обжиге полностью остается в агломерате, а при шахтной восстановительной плавке агломерата на 85 % переходит в штейн, т. е. $2,6 \cdot 0,85 = 2,21$ кг. При содержании меди в штейне 12 % масса получаемого штейна составит:

$$\begin{aligned} 2,21 \text{ кг} &- 12 \% \\ x \text{ кг} &- 100 \%, \quad x = 18,4 \text{ кг} \end{aligned}$$

При содержании серы в штейне 22 %, ее количество составит: $18,4 \cdot 0,22 = 4,05$ кг.

Так как степень десульфуризации при шахтной восстановительной плавке 30 %, следовательно, 70 % серы остается при плавке в штейне, значит, общее количество серы поступившее с агломератом на плавку составляет:

$$\begin{aligned} 4,05 \text{ кг} &- 70 \%, \\ x \text{ кг} &- 100 \%, \quad x = 5,78 \text{ кг} \end{aligned}$$

Если с шихтой на агломерирующий обжиг поступает 8,5 кг серы, а в готовом агломерате ее содержится 5,78 кг, то степень десульфуризации при агломерирующем обжиге составляет: $D_S = 100 \cdot (m_S^{из} - m_S^{a21}) / m_S^{из} = 100 \cdot (8,5 - 5,78) / 8,5 = 32 \%$.

Ответ: степень десульфуризации при агломерирующем обжиге шихты составляет 32 %.

Пример 4. Рассчитать состав свинецсодержащей шихты для получения при агломерирующем обжиге «самоплавкого» агломерата, определить количество флюсов и оборотного агломерата. Для составления шихты используются следующие материалы:

1. Свинцовый концентрат, %: 46,0 Pb; 9,5 Zn; 3,0 Cu; 8,5 Fe; 21,0 S; 3,0 CaO; 2,5 SiO₂; 2,5 Al₂O₃; 4,0 прочие.

2. Кварцевая руда, %: 80 SiO₂; 13,5 FeO; 3,2 Al₂O₃; 1,0 CaO; 2,3 прочие.

3. Железная руда, %: 77,0 FeO; 9,6 SiO₂; 2,0 Al₂O₃; 2,5 CaO; 8,9 прочие.

4. Известняк, %: 50,6 CaO; 5,8 SiO₂; 6,1 FeO; 0,5 Al₂O₃; 37,0 прочие.

5. Обратный шлак, %: 1,6 Pb; 19,5 Zn; 40,1 FeO; 12,0 CaO; 23,9 SiO₂; 2,9 прочие.

Решение. Для определения количества флюсов необходимо рассчитать выход и состав штейна, в который при плавке переходит некоторое количество железа. Обычно штейновую плавку ведут при содержании меди в концентрате более 2 %. Если меди в концентрате менее 2 %, то плавку агломерата ведут без образования штейна и всю медь переводят в черновой свинец. Исходя из практических данных работы свинцовых заводов, принимаем выход штейна от массы концентрата 8,5 %, извлечение меди в штейн – 80 %.

В штейн переходит меди $3,0 \cdot 0,80 = 2,4$ кг. Тогда концентрация меди в штейне составляет: $2,4 \cdot 100 / 8,5 = 28,24$ %. Исходя из практических данных принимаем содержание железа в штейне 27,0 %; серы – 20,0 %; свинца – 15 %; цинка – 5 %. Тогда количество железа, перешедшего в штейн, составляет: $8,5 \cdot 0,27 = 2,29$ кг; серы: $8,5 \cdot 0,20 = 1,7$ кг; свинца: $8,5 \cdot 0,15 = 1,27$ кг; цинка: $8,5 \cdot 0,05 = 0,43$ кг, прочих: $8,5 - 2,4 - 1,7 - 1,27 - 0,43 = 2,7$ кг.

Рассчитываем количество флюсов подаваемых в шихту агломерирующего обжига для получения при плавке шлака следующего состава, %: 24,0 SiO₂; 38,5 FeO; 12,5 CaO; 20,0 ZnO; 1,5 Pb. Извлечение цинка в шлак принимаем 90 %.

Тогда в шлак переходит цинка: $9,5 \cdot 0,90 = 8,55$ кг, оксида цинка в шлаке – $8,55 \cdot 81,4 / 65,4 = 10,64$ кг. Отсюда выход шлака составляет $10,64 \cdot 20 / 100 = 53,2$ кг. В этом количестве шлака

содержится, кг: кремнезема – $53,2 \cdot 0,24 = 12,77$ кг; оксида железа (II) – $53,2 \cdot 0,385 = 20,48$ кг; оксида кальция – $53,2 \cdot 0,125 = 6,65$ кг.

В шлак перейдет полностью кварц и оксид кальция из концентрата и из оборотного шлака, добавляемого в шихту обжига в количестве 5 % от массы концентрата.

Тогда с флюсами потребуется добавить следующее количество шлакообразующих оксидов, кг: кремнезема – $12,77 - 2,5 - (5 \cdot 0,239) = 9,08$ кг; оксида железа (II) – $20,48 - (5 \cdot 0,401) - (8,5 - 2,29) \cdot 71,8/55,8 = 10,49$ кг; оксида кальция – $6,65 - 3 - (5 \cdot 0,12) = 3,05$ кг.

Рассчитываем количество флюсов алгебраическим методом. Обозначим через x – количество кварцевой руды, через y – количество известняка и через z – количество железной руды. Используя данные о составе флюсов, составляем три уравнения: для кремнезема – $0,8x + 0,058y + 0,096z = 9,08$; для оксида железа (II) – $0,135x + 0,061y + 0,77z = 10,49$; для оксида кальция – $0,01x + 0,506y + 0,025z = 3,05$.

Решаем систему трех уравнений с тремя неизвестными получаем, кг: $x = 9,58$ кг; $y = 5,27$ кг; $z = 11,55$ кг. Состав шихты на 100 кг свинцового концентрата без учета расхода оборотного агломерата приведен в табл. 6.

Таблица 6

Состав шихты на 100 кг свинцового концентрата

Материал	Количество	
	кг	%
Свинцовый концентрат	100,00	76,1
Кварцевая руда	9,58	7,3
Железная руда	11,55	8,8
Известняк	5,27	4,0
Оборотный шлак	5,00	3,8
Итого	131,40	100

Содержание серы в шихте без оборотного агломерата составит: $21,0 \cdot 100/131,4 = 15,98$ %.

Для снижения содержание серы в шихте до оптимального (6÷8) % в шихту добавляют оборотный агломерат.

Рассчитываем окончательный состав шихты агломерирующего обжига. Для этого необходимо найти содержание

серы в готовом агломерате. Принимаем, что степень десульфуризации при плавке агломерата в шахтной печи составляет 25 %, поэтому с учетом серы, перешедшей в штейн при плавке, в агломерате можно оставить следующее количество серы, кг: $1,7 \cdot 100 / 75 = 2,27$.

Выход агломерата от массы шихты обжига по производственным данным находится в пределах (88÷93) %. Принимаем в расчетах 92 %, тогда масса агломерата составит, кг: $131,4 \cdot 0,92 = 120,9$. В этом агломерате должно содержаться серы, %: $2,27 \cdot 100 / 120,9 = 1,88$

Обозначим через x – количество оборотного агломерата в 100 кг шихты оптимального состава. Составим уравнение материального баланса обжига по сере:

$$(100 - x) \cdot 0,1598 + 0,0188x = 100 \cdot 0,07,$$

где 0,1598 – содержание серы в шихте без оборотного агломерата, доли ед.; 0,0188 – содержание серы в агломерате, доли ед.; 0,07 – содержание серы в шихте оптимального состава, доли ед.

Решая это уравнение, получаем $x = 63,7$ кг, т. е. в 100 кг шихты оптимального состава содержится 63,7 кг оборотного агломерата. На каждые 36,3 кг свежей шихты необходимо загрузить 63,7 кг оборотного агломерата, что от первоначальной шихты составит $63,7 \cdot 100 / 36,3 = 175$ %.

Выход агломерат от свежей шихты составит $36,3 \cdot 0,92 = 33,4$ кг, а с учетом оборотного агломерата выход агломерата будет равен $63,7 + 33,4 = 97,1$ кг.

В агломерате останется серы $97,1 \cdot 0,0188 = 1,83$ кг. Десульфуризация при обжиге составит $(7 - 1,83) \cdot 100 / 7 = 73,9$ %.

Данные о составе шихты сводим в табл. 7.

Таблица 7

Оптимальный состав шихты агломерирующего обжига свинцового концентрата

Материал	Количество, кг
Свинцовый концентрат	$36,3 \cdot 0,761 = 27,63$
Кварцевая руда	$36,3 \cdot 0,073 = 2,65$
Железная руда	$36,3 \cdot 0,088 = 3,19$

Продолжение табл. 7

Материал	Количество, кг
Известняк	$36,3 \cdot 0,04 = 1,45$
Оборотный шлак	$36,3 \cdot 0,038 = 1,38$
Оборотный агломерат	63,7
Итого	100

В шихту оптимального состава добавляют $(6 \div 10)$ % воды, которая повышает газопроницаемость шихты и выполняет роль терморегулятора в процессе агломерирующего обжига.

Ответ: состав шихты агломерирующего обжига представлен в табл. 7.

4. Контрольные вопросы

1. Дайте определение понятию «обжиг».
2. Назовите виды обжига по характеру основной реакции.
3. В чем заключается особенность обжига с термической диссоциацией?
4. В чем отличие окислительного обжига от восстановительного?
5. Для чего используют агломерацию?
6. Каким требованиям должна удовлетворять шихта, поступающая на агломерирующий обжиг?
7. Основная цель агломерирующего обжига сульфидных свинцовых концентратов?
8. Для чего в шихту добавляют флюсы?
9. Перечислите какими качествами должен обладать агломерат, полученный при обжиге.

5. Задачи для самостоятельного решения

Задание 1. Рассчитать состав свинецсодержащей шихты для получения при агломерирующем обжиге «самоплавкого» агломерата, определить количество флюсов и оборотного агломерата. Для составления шихты используются следующие

материалы: свинцовый концентрат, кварцевая руда, железная руда, известняк, оборотный шлак.

Химический состав свинцового концентрата принять согласно номеру своего варианта по табл. 8.

Оборотный шлак, %: 1,6 Pb; 19,5 Zn; 40,1 FeO; 12,0 CaO; 23,9 SiO₂; 2,9 прочие.

Флюсы: Кварцевая руда, %: 80 SiO₂; 13,5 FeO; 3,2 Al₂O₃; 1,0 CaO; 2,3 прочие. Известняк, %: 50,6 CaO; 5,8 SiO₂; 6,1 FeO; 0,5 Al₂O₃; 37,0 прочие.

Результаты расчетов представить в виде таблицы.

Таблица 8

Химический состав свинцового концентрата							
Вариант	Содержание, %						
	Pb	Zn	Cu	Fe	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃
1	46,0	9,5	3,0	8,5	2,5	3,0	1,5
2	42,0	7,0	2,1	9,5	3,0	2,5	2,0
3	44,0	8,0	2,0	9,4	3,5	3,0	1,5
4	43,0	8,5	2,6	9,0	2,8	2,4	1,8
5	41,0	9,0	2,5	9,5	3,2	2,8	1,2
6	40,0	8,4	2,7	8,8	3,6	3,2	1,8
7	41,8	8,6	3,2	9,1	3,1	1,6	1,8
8	39,0	7,5	3,0	10,0	3,5	2,5	1,7
9	46,0	9,5	3,0	8,5	2,5	3,0	1,5
10	42,0	7,0	2,1	9,5	3,0	2,5	2,0
11	40,0	6,2	3,5	9,0	3,7	3,0	1,5
12	41,5	6,7	3,6	9,1	4,0	1,7	1,5
13	41,2	6,7	3,1	9,0	4,1	1,5	1,7
14	40,0	7,0	3,8	8,8	4,6	2,0	1,7
15	40,0	6,0	4,0	8,1	4,5	1,1	1,7
16	40,5	6,5	4,1	8,5	4,6	2,2	1,0
17	41,0	9,0	2,5	9,5	3,2	2,8	1,2
18	40,0	8,4	2,7	8,8	3,6	3,2	1,8
19	44,0	8,0	2,0	9,4	3,5	3,0	1,5
20	43,0	8,5	2,6	9,0	2,8	2,4	1,8
21	41,0	9,0	2,5	9,5	3,2	2,8	1,2
22	40,0	8,4	2,7	8,8	3,6	3,2	1,8
23	39,0	7,5	3,0	10,0	3,5	2,5	1,7
24	45,0	8,0	2,9	8,6	2,8	1,2	2,1
25	41,8	8,6	3,2	9,1	3,1	1,6	1,8
26	40,5	7,2	3,2	7,8	3,2	2,5	1,9
27	40,2	8,4	2,3	8,8	3,6	1,8	2,2

Вариант	Содержание, %						
	Pb	Zn	Cu	Fe	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃
28	41,6	6,6	3,5	9,0	3,8	1,9	2,0
29	46,0	9,5	3,0	8,5	2,5	3,0	1,5
30	42,0	7,0	2,1	9,5	3,0	2,5	2,0

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №4 ПРОЦЕСС ПЛАВЛЕНИЯ. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

1. Плавка

Плотность вместе с температурой плавления считается физической характеристикой металлов. Под определением **температура плавления металлов** подразумевается тот температурный режим, в котором металл способен перетекать из твердого состояния, а он находится в оптимальном состоянии (помимо ртутного вещества), в жидкое состояние в процессе нагревания. Когда происходит плавление объем металла никаким образом не подвержен каким-либо изменениям. По этой причине на температуру плавления нормальное давление атмосферное не оказывает влияния.

Группы металлов по температуре плавления

- **металлы средней плавкости** – способны плавиться при наличии температурного режима (600÷1600) °С. Из них можно выделить олово, железо, алюминий, медь;
- **легкоплавкие** – здесь температура плавления достигает не более 600 °С;
- **тугоплавкие** – свыше 1600 °С. Это может быть титан, хром, вольфрам и прочее;
- и ртуть, которая является таким материалом, который находится в нормальном атмосферном давлении, и при средней температуре окружающей среды, причем в жидком состоянии. Максимальная температура плавления составляет 39 °С.

В процессе плавления металла для производства изделий из металла (отливок) от температуры плавления напрямую идет

зависимость выбора оборудования, материала для создания формы металлу и многое другое. Необходимо подчеркнуть, что, если происходит легирование его с другими элементами, то температурный режим плавления значительно уменьшается.

Плавка – это металлургический процесс, протекающий при температуре, выше температуры плавления сырья и обеспечивающий физико-химические превращения.

Разновидности плавков:

- рудные;
- рафинировочные.

Плавку проводят в плавильных печах. В результате плавки получают несколько продуктов, которые разделяются по плотности. Продукты плавки:

Черновой металл – это неочищенный металл, содержащий примеси. Классификация примесей: вредные – это примеси, ухудшающие свойства металла (сера, мышьяк, сурьма); ценные металлы-спутники – благородные металлы, медь, кадмий. Поэтому черновой металл обязательно подвергают очистке, с целью удаления вредных примесей и извлечения ценных металлов-спутников.

Шлак – это расплав оксидов металлов. В основном в шлак уходит пустая порода. Химический состав шлака: FeO , SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , частично ZnO .

Штейн – это расплав сульфидов цветных металлов. В основном штейн состоит из Cu_2S , FeS , Ni_2S_3 .

Шпейза (редко) – нежелательный продукт плавки – расплав мышьяковистых и сурьмянистых соединений металла. Шпейза получается, если в руде содержалось более (2÷3) % мышьяка и сурьмы. Шпейза мешает более полному разделению продуктов плавки.

Технику расчетов процесса обжига рассмотрим на примере расчета шахтной восстановительной плавки свинцового агломерата.

2. Процесс шахтной восстановительной плавки свинцового агломерата

Шахтную плавку в цветной металлургии используют для

переработки кусковых материалов (20÷100) мм в производстве меди, никеля, свинца, олова и некоторых других металлов. Наиболее характерные виды шахтной плавки:

- в металлургии меди: пиритная, полупиритная, медно-серная;
- в металлургии никеля – восстановительно-сульфидирующая;
- в металлургии свинца, олова, сурьмы – восстановительная;
- в металлургии титана, магния – хлорирующая.

Шахтные печи работают по принципу противотока: шихта и топливо загружаются сверху и опускаются вниз, а раскаленные газы пронизывают шихту снизу вверх. Передача тепла от газа к материалу осуществляется за счет конвекции. Коэффициент использования тепла в шахтной печи достигает (70÷80) %. Образующиеся в ходе плавки жидкие продукты стекают вниз, проходят фокус печи и собираются во внутреннем горне печи, где отстаиваются и расслаиваются по плотности и их выпускают из печи по мере накопления.

Характер плавки определяется расходом кокса: до (10÷12) % – преобладают окислительные процессы, свыше – восстановительные. Сжигание топлива является основным процессом шахтной плавки, влияющим на состав газовой фазы и удельную производительность печи.

Исходными материалами для плавки являются свинцовый агломерат, кокс и воздух. Агломерат содержит свинец, сопутствующие металлы (медь, цинк, золото, серебро, висмут и т. д.) и все необходимые компоненты для образования шлака.

Цели восстановительной плавки свинцового агломерата:

- получить максимальное количество свинца в виде черного металла, содержащего золото, серебро, медь, висмут, сурьму, мышьяк, олово, теллур;
- ошлаковать пустую породу и перевести в шлак максимальное количество цинка.

Основным восстановителем при плавке свинцового агломерата является оксид углерода.

Отличительной особенностью шахтных печей является наличие шахты, в которую сверху загружают специально подготовленную шихту, а снизу через фурмы вдувают воздух. В

шахте происходит нагрев и расплавление шихты, сопровождаемое химическими реакциями, в результате чего получают черновой металл и шлак, а иногда и штейн.

Шахтная печь свинцовой плавки состоит из следующих основных частей: внутреннего горна с сифонами, шахты с фурмами, колошника с загрузочным устройством, отстойника (рис.1).

Внутренний горн расположен на массивном бетонном фундаменте. Стены горна толщиной (600÷800) мм выложены из огнеупорного кирпича. Кладка горна заключена в плотный стальной сварной кожух, стянутый металлическими тягами. По длине и ширине горн соответствует размерам печи в области фурм.

Горн постоянно заполнен расплавом. В нижней его части собирается свинец, а в верхней – шлак. Свинец из горна выпускают непрерывно через сифон.

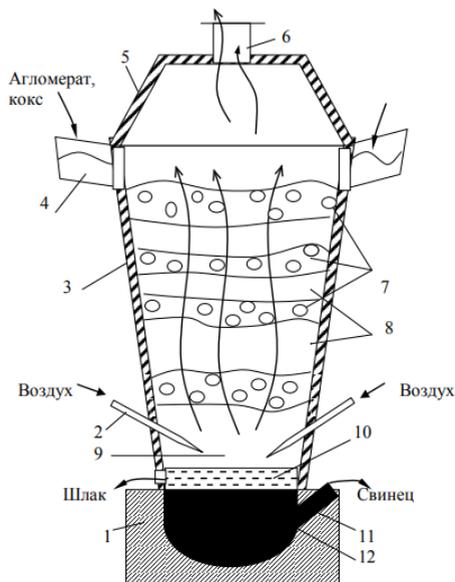


Рис. 1. Схема шахтной печи

1 – горн; 2 – фурмы; 3 – шахта печи; 4 – загрузочные люки; 5 – колошник; 6 – газоход; 7 – агломерат; 8 – кокс; 9 – фокус печи; 10 – шлак; 11 – сифон для выпуска свинца; 12 – свинец

Воздух в печь подают через специальные устройства – фурмы, охлаждаемые водой. Фурменные отверстия в кессоне расположены на высоте (300÷400) мм от нижнего его края. Диаметр отверстий равен (100÷125) мм. Число фурм в печи достигает (30÷40). Воздух подводят к фурмам через кольцевой коллектор, который соединен с фурмами гибкими рукавами. Расход воздуха (дутья) колеблется в пределах 25–50 м³/мин на 1 м² площади сечения печи в области фурм. Давление воздуха, дувяемого в печь, составляет (13÷26) кПа.

Колошник служит для загрузки шихты и отвода газов из печи. Он представляет собой металлический водоохлаждаемый каркас, заполненный огнеупорным кирпичом. Иногда колошник кессонируют.

В шахтную печь загружают крупнокусковой материал. Загрузка идет послойно: слой агломерата, слой кокса, слой агломерата, слой кокса и т. д.

Отходящие из печи газы имеют температуру (250÷400) °С и содержат значительное количество пыли. После пылеочистки их выбрасывают в атмосферу.

Показатели шахтной плавки для различных режимов следующие:

Таблица 9

Показатели шахтной плавки		
Высота сыпи, м	4÷6	2,5÷3
Удельная производительность печи, т/(м ² сут)	45÷70	60÷100
Расход кокса, % от массы шихты	10÷13	7,5÷10
Расход воздуха на 1 т шихты, м ³	900	1440
Содержание свинца в шлаке, %	До 1	2÷3,5
Температура колошниковых газов, °С	100÷200	До 600
Выход пыли, % от массы шихты	0,5÷2	3÷5

3. Методика выполнения расчетов

Для оценки эффективности металлургического производства необходимо знание основных показателей металлургических процессов: выхода продукта, извлечения металла в какой-либо

продукт, степени десульфуризации процессов обжига и плавки сульфидного сырья, расходов реагентов на процесс и т. д.

Выходом продукта (β) металлургической операции называется отношение количества продукта к количеству исходного материала. Рассчитывают выход продукта по формуле:

$$\beta = 100 \cdot m_{\text{прод}} / m_{\text{исх}}, \quad (28)$$

где β – выход продукта, %; $m_{\text{прод}}$ – количество продукта, кг; $m_{\text{исх}}$ – количество исходного материала, кг.

Извлечением металла (элемента) (ε_{Me}) в какой-либо продукт металлургического процесса называют отношение его количества в продукте к количеству данного металла (элемента) в исходном материале. Определяют ε_{Me} по следующему выражению:

$$\varepsilon_{\text{Me}} = 100 \cdot m_{\text{Me(прод)}} / m_{\text{Me(исх)}}, \quad (29)$$

где ε_{Me} – извлечение металла, %; $m_{\text{Me(прод)}}$ – количество металла в продукте, кг; $m_{\text{Me(исх)}}$ – количество металла в исходном материале, кг.

Степенью десульфуризации процессов (D_S) обжига или плавки сульфидного сырья называют степень удаления серы в газовую фазу, ее определяют как отношение количества серы, ушедшей в газовую фазу к ее количеству в исходном сырье:

$$D_S = 100 \cdot (m_{\text{Sисх}} - m_{\text{Sкко}}) / m_{\text{Sисх}}, \quad (30)$$

где D_S – степень десульфуризации, %; $m_{\text{Sисх}}$, $m_{\text{Sкон}}$ – количество серы в исходном и в конечном продукте соответственно, кг (г).

Расчеты материальных балансов направлены на решение основных задач: обеспечение согласования проектируемой операции с предшествующими, поставляющими исходные продукты, и последующими, потребляющими продукты операциями; определение расхода сырья, реагентов и материалов; выявление составов продуктов и отходов производства; получение данных для выбора и расчета оборудования и транспортных средств.

Различают полный материальный баланс и баланс по извлекаемому элементу (соединению). **Полный баланс** составляют

с точным определением количества и состава всех без исключения продуктов, поступающих и выходящих из операции. **Баланс по элементу (соединению)** находят только для одного полезного компонента с расчетом его содержания в продуктах и полупродуктах операции. Расчет предназначен для анализа потерь извлекаемого компонента и определения потребности в сырье.

Пример 1. Определить извлечение свинца в черновой металл, а также количество и состав шлака получаемого при плавке 100 т свинцового агломерата состава, %: 40,0 Pb; 6,0 Zn; 1,5 Cu; 17,5 Fe; 12,5 SiO₂; 8,5 CaO; 3,2 Al₂O₃; 2,0 S; 8,8 прочие. Расход кокса составляет 12 % от массы агломерата, кокс содержит 10 % золы. Состав золы кокса следующий, %: 50 SiO₂; 25 FeO; 25 CaO. Извлечение цинка в шлак – 90 %, меди в черновой свинец – 70 %. Содержание оксида свинца в шлаке – 1,5 %. Пылевынос в расчетах не учитывать.

Решение. При плавке в шлак переходят железо и пустая порода агломерата, зола кокса, а также цинк и некоторое количество свинца и меди.

Медь на 70 % переходит в черновой свинец, тогда в шлаке ее остается $1,5 - 1,5 \cdot 0,7 = 0,45$ т. В шлаке медь содержится в виде оксида Cu₂O, его количество в шлаке составляет $0,45 \cdot 143 / 127 = 0,51$ т, где 143 и 127 – молекулярная масса оксида меди и меди соответственно.

Цинк на 90 % переходит в шлак в виде оксида, тогда оксида цинка в шлаке будет $6 \cdot 0,9 \cdot 81,4 / 65,4 = 6,72$ т, где 81,4 и 65,4 – молекулярная масса оксида цинка и цинка соответственно.

Железо перейдет в шлак полностью из агломерата и из золы кокса в виде оксида FeO. Из 100 т агломерата в шлак перейдет 17,5 т железа (или $17,5 \cdot 71,8 / 55,8 = 22,52$ т FeO, где 71,8 и 55,8 – молекулярная масса оксида железа и железа соответственно).

Определим количество золы поступающей с коксом. При расходе кокса 12 %, на 100 т агломерата потребуется $100 \cdot 0,12 = 12$ т кокса. В коксе 10 % золы, таким образом, с коксом в печь поступает $12 \cdot 0,1 = 1,2$ т золы. В золе кокса содержится 25 % FeO. Тогда с золой кокса в шлак поступает $1,2 \cdot 0,25 = 0,3$ т FeO. Общее количество FeO в шлаке $22,52 + 0,3 = 22,82$ т.

Кремнезема перейдет в шлак из агломерата и золы кокса в количестве $100 \cdot 0,125 + 1,2 \cdot 0,5 = 13,1$ т, где 0,125 и 0,5 – доля кремнезема в агломерате и золе кокса соответственно.

Оксида кальция перейдет в шлак из агломерата и золы кокса в количестве $100 \cdot 0,085 + 1,2 \cdot 0,25 = 8,8$ т, где 0,085 и 0,25 – доля оксида кальция в агломерате и золе кокса соответственно.

Из 100 т агломерата в шлак перейдет 3,2 т Al_2O_3 и 8,8 т прочих.

Обозначим за x – массу образуемого при плавке шлака. Тогда с учетом содержания в шлаке 1,5 % PbO составляем уравнение:

$$x = 0,51 + 6,72 + 22,82 + 13,1 + 8,8 + 3,2 + 8,8 + 0,015 \cdot x$$

$$x = 64,92 \text{ т}$$

Тогда в шлаке $0,015 \cdot 64,92 = 0,97$ т PbO (или $0,97 \cdot 207,2 / 223,2 = 0,9$ т свинца, где 207,2 и 223,2 – молекулярная масса свинца и оксида свинца соответственно).

Состав шлака приведен в табл. 10.

Таблица 10

Состав шлака шахтной восстановительной плавки свинцового агломерата

Компоненты шлака	т	%
SiO_2	13,1	20,2
CaO	8,8	13,5
Al_2O_3	3,2	4,9
FeO	22,82	35,2
ZnO	6,72	10,4
PbO	0,97	1,5
Cu_2O	0,51	0,8
Прочие	8,8	13,5
Итого	64,92	100

С учетом потерь свинца со шлаком определяем извлечение свинца в черновой металл (без учета пылевыноса) по формуле (29) и получаем $\epsilon_{Pb} = 97,75$ %.

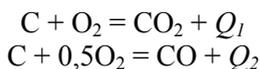
Ответ: количество образующегося при плавке 100 т агломерата шлака – 64,92 т. Извлечение свинца в черновой металл – 97,75 %.

Пример 2. Определить количество агломерата и теоретический расход кокса для получения 100 т рафинированного свинца. Состав агломерата, %: 36,6 Pb; 8,0 Zn; 1,8 Cu; 16,2 Fe; 10,5 SiO₂; 8,7 CaO; 3,0 Al₂O₃; 2,0 S; 13,2 – прочие. Извлечение свинца из агломерата в черновой металл – 94 %; извлечение свинца из чернового металла в рафинированный – 96 %. Кокс содержит 86% C. Пылевынос в расчетах не учитывать.

Решение. Определим количество агломерата, необходимого для получения 100 т рафинированного свинца, с учетом извлечения его в процессе плавки и рафинирования.

Для получения 100 т рафинированного металла необходимо подать $100 / (0,96 \cdot 0,94) = 110,82$ т свинца в агломерате, где 0,96 и 0,94 – это извлечение свинца в процессе рафинирования и плавки соответственно, доли ед. Тогда расход свинцового агломерата, с учетом содержания свинца в нем 36,6 %, составит $110,82 / 0,366 = 302,51$ т.

Кокс в процессе восстановительной плавки играет роль топлива и восстановителя. При взаимодействии кокса с кислородом воздуха протекают реакции:

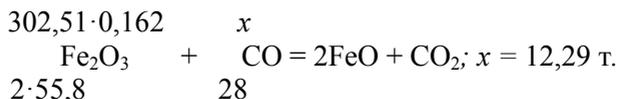


Углерод кокса сгорает по первой реакции на (40÷45) %, а по второй реакции – на (55÷60) %. Такое распределение обеспечивает селективное восстановление оксидных соединений свинца в процессе плавки. Рассчитаем расход восстановителя (CO) на протекание реакций. Используя величины атомных и молекулярных весов взаимодействующих веществ, находим количество CO, т, необходимое для восстановления свинца из 302,51 т агломерата. Для расчетов рекомендуем записать следующего вида, по которой удобно составлять и решать пропорции:

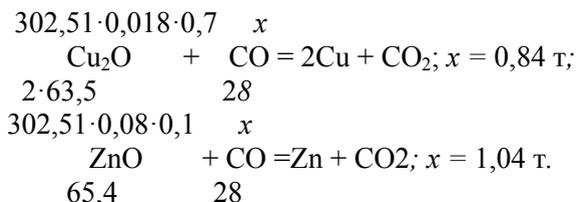
$$\begin{array}{r} 302,51 \cdot 0,366 \\ \text{PbO} \\ 207,2 \end{array} + \begin{array}{r} x \\ \text{CO} \\ 28 \end{array} = \text{Pb} + \text{CO}_2; \quad x = 14,97 \text{ т,}$$

где 0,366 – содержание свинца в агломерате, доли ед.

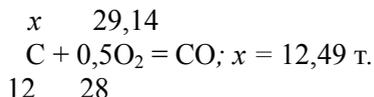
Железо в процессе плавки восстанавливается до FeO и переходит в шлак. На восстановление железа потребуется CO:



Медь и цинк в процессе плавки также частично восстанавливаются. Меди в агломерате менее 2 %, поэтому плавку ведут без получения штейна и медь на 70 % переходит в черновой свинец. Цинк в процессе плавки на 90 % переходит в шлак, следовательно, 10 % цинка восстанавливается и переходит в черновой свинец:



Общий расход CO на протекание реакций составляет: $14,97 + 12,29 + 0,84 + 1,04 = 29,14$ т. Для получения такого количества CO по второй реакции потребуется углерода:



Так как по второй реакции сгорает примерно 60 % подаваемого в печь углерода, то общий расход углерода составляет $12,49/0,6 = 20,81$ т. При содержании углерода в коксе 86 %, расход его составляет $20,81/0,86 = 24,2$ т.

Ответ: на получение 100 т рафинированного свинца потребуется 302,51 т агломерата и 24,2 т кокса.

Пример 3. Рассчитать степень десульфуризации при шахтной восстановительной плавке свинцового агломерата, которая обеспечила бы получение штейна, следующего состава, %: 32 Cu; 22 S, прочие до 100 %. Извлечение меди в штейн при плавке – 85 %.

Остальная медь переходит в шлак и черновой свинец. Состав шихты, поступающей на агломерирующий обжиг, %: 45,0 Pb; 6,4 Zn; 3,2 Cu; 14,5 Fe; 11,0 SiO₂; 5,0 CaO; 7,5 S; 6,4 – прочие. Степень десульфуризации при обжиге составляет 65 %.

Решение. Расчет ведем на 100 кг свинецсодержащей шихты. В 100 кг шихты содержится 3,2 кг меди и 8,5 кг серы. Медь при агломерирующем обжиге полностью остается в агломерате, а при шахтной восстановительной плавке агломерата на 85 % переходит в штейн, т. е. $3,2 \cdot 0,85 = 2,72$ кг. При содержании меди в штейне 32 %, масса получаемого штейна составит:

$$\begin{aligned} 2,72 \text{ кг} &= 32 \%, \\ x \text{ кг} &= 100 \%, \quad x = 8,5 \text{ кг}. \end{aligned}$$

Серы в штейне 22 %, тогда ее количество составит: $8,5 \cdot 0,22 = 1,87$ кг.

Степень десульфуризации при агломерирующем обжиге составляет 65 %, следовательно, при обжиге из шихты, в газовую фазу удаляется $7,5 \cdot 0,65 = 4,88$ кг серы, тогда, на плавку с агломератом поступает серы в количестве, кг: $7,5 - 4,88 = 2,62$. Если с агломератом на плавку поступает 2,62 кг серы, а в получаемом штейне ее содержится 1,87 кг, то степень десульфуризации (30) при плавке составляет:

$$D_S = 100 \cdot (m_{\text{Sагл}} - m_{\text{Sшт}}) / m_{\text{Sагл}} = 100 \cdot (2,62 - 1,87) / 2,62 = 28,6 \%$$

Ответ: степень десульфуризации при восстановительной плавке свинцового агломерата составляет 28,6 %.

4. Контрольные вопросы

1. Дайте определение понятию «температура плавления».
2. Какую температуру плавления имеют легкоплавкие металлы? Тугоплавкие?
3. Как называется металлургический процесс, протекающий при температуре, выше температуры плавления сырья и обеспечивающий физико-химические превращения?
4. Назовите разновидности плавков.

5. Перечислите основные продукты плавки.
6. Что такое черновой металл? Штейн?
7. Перечислите исходный материал для шахтной плавки.
8. Назовите основное отличие шахтных печей от остальных.
9. Для чего необходим колошник в шахтной печи?

5. Задачи для самостоятельного решения

Задание 1. Рассчитать количество и состав шлака, получаемого при плавке 100 т свинцового агломерата состава, %: 45 Pb; 5,5 Zn; 2,5 Cu; 13 Fe; 9,5 SiO₂; 5 CaO; 2 S. В процессе плавки получают штейн состава, %: 16 Pb; 4 Zn; 27 Cu; 29 Fe; 25 S. Выход штейна 8 % от массы агломерата. Расход кокса на плавку 10 %, содержание золы в коксе 12 %. Состав золы, %: 50 SiO₂; 25 CaO; 25 Fe₂O₃.

Задание 2. Рассчитать извлечение свинца в черновой металл при шахтной восстановительной плавке свинцового агломерата следующего состава, %: 10 PbO; 50 PbO·SiO₂; 8 PbO·Fe₂O₃; 4 PbSO₄; 2 PbS; 13 ZnO; 2 ZnS; 2 Cu₂O; 1 Cu₂S; прочие. Принять для расчетов, что свинец из оксида восстанавливается на 100 %, из силиката и феррита – на 96 %. Определить теоретический расход кокса на восстановительные процессы. Кокс содержит 86 % C.

Задание 3. Определить количество и состав отходящих газов при плавке свинцового агломерата в шахтной печи. Состав агломерат, %: 42,0 Pb; 7,5 Zn; 1,5 Cu; 16,5 Fe; 8,0 SiO₂; 4,5 CaO; 1,5 S; 2,2 Al₂O₃; 16,3 прочие. Расход кокса составляет 12 % от массы агломерата. В коксе содержится 90 % C и 10 % зола. При плавке используется воздушное дутье. Избыток дутья составляет 10 %.

Задание 4. Рассчитать степень десульфуризации при восстановительной плавке свинцового агломерата, которая обеспечила бы получение штейна, следующего состава, %: 30 Cu; 20 S, прочие до 100 %. Извлечение меди в штейн при плавке 80 %. Остальная медь переходит в шлак и черновой свинец. Состав шихты, поступающей на агломерирующий обжиг, %: 40,0 Pb; 7,5 Zn; 3,0 Cu; 15,5 Fe; 10,0 SiO₂; 5,5 CaO; 8,0 S; 10,5 – прочие. Степень десульфуризации при обжиге составляет 70 %.

Задание 5. Определить количество агломерата и

теоретический расход кокса для получения 100 т рафинированного свинца. Состав агломерата, %: 40 Pb; 8,0 Zn; 2,8 Cu; 16,0 Fe; 10,0 SiO₂; 8,5 CaO; 2,0 Al₂O₃; 2,0 S; 10,7 – прочие. Извлечение свинца из агломерата в черновой металл – 92 %; извлечение свинца из чернового металла в рафинированный – 96,5 %. Кокс содержит 80 % C. Пылевынос в расчетах не учитывать.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №5 СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

1. Получение металлов

Значительная химическая активность металлов (взаимодействие с кислородом воздуха, другими неметаллами, водой, растворами солей, кислотами) приводит к тому, что в земной коре они встречаются главным образом в виде соединений: оксидов, сульфидов, сульфатов, хлоридов, карбонатов и т. д. В свободном виде встречаются металлы, расположенные в ряду напряжений правее водорода (Ag, Hg, Pt, Au, Cu), хотя гораздо чаще медь и ртуть в природе можно встретить в виде соединений.

Минералы и черные породы, содержащие металлы и их соединения, из которых выделение чистых металлов технически возможно и экономически целесообразно, называют **рудами**.

Металлы получают из руд посредством металлургических процессов. Любой **металлургический процесс** – это процесс восстановления металла с помощью различных восстановителей. Он состоит из трех основных этапов: обогащение руды, восстановление металлов из их соединений, очистка технических металлов.

По характеру протекания восстановительного процесса способы получения металлов делятся на следующие виды:

- **пирометаллургия** – восстановление металлов из руд при высоких температурах с помощью углерода, оксида углерода (II), водорода и др.;
- **гидрометаллургия** – восстановление металлов из солей в растворе;
- **электрометаллургия** – восстановление металлов в процессе электролиза растворов и расплавов солей.

Технику расчетов способов получения металлов рассмотрим на примере получения цинка методом электролиза.

2. Электролиз в металлургии цинка

Выделение цинка из очищенного раствора сульфата цинка с получением готового продукта осуществляют методом электролиза. Для осуществления процесса подводят электрический ток к электродам электролизной ванны: катодам (алюминиевым) и анодам (свинцовым). На катоде идет восстановление ионов Zn^{2+} из раствора до металлического состояния: $Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn^0$. На аноде электрическая энергия расходуется на разложение воды с образованием газообразного кислорода: $H_2O - 2e \rightarrow 0,5O_2 + 2H^+$.

Цинк – один из наиболее электроотрицательных тяжелых металлов. Его стандартный потенциал равен $\varphi_{Zn^{2+}/Zn^0} = -0,76$ В. В силу этого электроосаждение цинка из кислых растворов – один из самых неустойчивых электрохимических процессов. Преимущественное выделение более отрицательного цинка перед водородом ($\varphi_{H^0/H^+} = 0,0$ В) возможно благодаря высокому перенапряжению водорода на цинке (не менее 0,7 В), в то время как перенапряжение разряда ионов цинка составляет всего десятки милливольт. Поэтому в процессе электроосаждения необходимо соблюдать условия, обеспечивающие сохранение высокого перенапряжения водорода. Все факторы, снижающие перенапряжение водорода, способствуют его разряду, коррозии цинка и в конечном итоге приводят к снижению выхода по току и расстройству процесса электроосаждения цинка

Потенциал разряда ионов на катоде выражается уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + (RT/nF) \cdot \ln a - \Delta\varphi, \quad (31)$$

где φ – потенциал восстановления какого-либо иона на катоде, В; φ^0 – стандартный потенциал восстановления какого-либо иона на катоде, В; T – температура электролита; R – универсальная газовая постоянная ($R=8,31$ Дж/моль·К); n – заряд иона; F – число Фарадея ($F= 96487$ Кл/моль); a – активность иона в электролите, моль/л;

$\Delta\phi$ – перенапряжение (поляризация) восстановления иона, В.

На электродах в первую очередь реализуются менее энергоемкие процессы. На катоде сначала восстанавливаются элементы с более электроположительным потенциалом.

При электролизе цинка большие затруднения вызывают катионы металлов-примесей, которые способны восстанавливаться на катоде. Совместное осаждение на катоде цинка и металла-примеси становится термодинамически возможным, когда электродный потенциал металла-примеси более положительный или равен потенциалу цинка: $\phi_{Zn^{2+}/Zn} \leq \phi_{Me^{n+}/Me}$.

Аноды при электролизе цинка изготавливают из свинца с добавкой (0,75÷1) % серебра, для придания им химической устойчивости и механической прочности. При электролитическом выделении цинка из раствора необходимо, чтобы продукты анодного процесса не загрязняли электролит, а сам процесс шел с минимальным расходом энергии, кроме того, вещество, выделяемое на аноде, не должно быть токсичным.

Эффективность использования электроэнергии в процессе электролитического осаждения цинка оценивают по расходу электроэнергии на 1 кг катодного цинка, который вычисляют по уравнению:

$$W_{уд} = U_B \cdot 100 / (q_{Zn} \cdot \eta_T) = 81,97 \cdot (U / \eta_T), \quad (32)$$

где $W_{уд}$ – удельный расход электроэнергии, кВт·ч/кг; U_B – напряжение на ванне, В; η_m – выход по току, %; q_{Zn} – электрохимический эквивалент цинка (1,22 г/А·ч).

Повысить эффективность использования электроэнергии можно путем снижения напряжения на ванне и увеличения выхода по току.

Напряжение на ванне складывается из следующих величин:

$$U_B = (\phi_a + \Delta\phi_a) - (\phi_k + \Delta\phi_k) + \Delta U_{эл} + \Delta U_{шл} + \Delta U_k, \quad (33)$$

где ϕ_a , ϕ_k – электродный потенциал анода и катода, В; $\Delta\phi_a$, $\Delta\phi_k$ – анодная и катодная поляризация, В; $\Delta U_{эл}$ – потеря напряжения в электролите, В; $\Delta U_{шл}$ – потеря напряжения в шламовой корке, В; ΔU_k – падение напряжения в металлических проводниках и

контактах, В.

$$\Delta U_{\text{эл}} = I \cdot R_{\text{эл}} = \rho \cdot l \cdot i, \quad (34)$$

где I – сила тока, А; $R_{\text{эл}}$ – сопротивление электролита, Ом; ρ – удельное сопротивление электролита, Ом·м; l – расстояние между электродами, м; i – плотность электролита, Ом·м; плотность тока, А/м².

Фактор интенсивности (напряжение) при электролизе определяется скачками потенциалов на границе катод-электролит (φ_K), анод – электролит (φ_A), падением напряжения в электролите ($U_{\text{эл}}$), в шламовой корке ($U_{\text{шл}}$), в контактах и металлических проводниках (U_K) и рассчитывается по формуле (33).

Связь между прошедшим через ванну электричеством и количеством вещества, претерпевшим те или иные химические изменения, установлена Фарадеем. Суть закона Фарадея заключается в том, что количество вещества, полученного на электродах, пропорционально затраченному току:

$$Q = I \cdot \tau \cdot q, \quad (35)$$

где Q – количество вещества, г; I – сила ток, А; τ – продолжительность электролиза, ч; q – электрохимический эквивалент, выражающий количество грамм вещества, выделяющегося при прохождении тока силой в 1 А в течение одного часа, г/(А·ч).

По **закону Фарадея**, для выделения 1 г·эquiv. вещества надо затратить 96500К электричества, или 26,8А·ч, 1 г·эquiv. вещества равен A/Z , где A – грамм-атом вещества, выделяющегося на электродах; Z – валентность иона в данном соединении, тогда $q = A/(Z \cdot 26,8)$, г/А·ч ($qZn = 65,4/(2 \cdot 26,8) = 1,22$).

Сила тока может быть рассчитана по формуле:

$$I = i_k \cdot S, \quad (36)$$

где I – сила тока, А; i_k – катодная плотность тока, А/м²; S – поверхность всех катодов в одной ванне, м² ($S = 2 \cdot n \cdot B \cdot h$, где n – количество катодов в одной ванне; B – ширина катода, м;

h – высота погруженной в электролит части катода, м).

По закону Фарадея можно рассчитать теоретическую массу вещества, выделяющегося на электродах. На практике наблюдаются отклонения от этого закона, т. е. практически полученная масса вещества, выделенного на электродах, меньше теоретической.

Такие отклонения связаны с тем, что в процессе электролиза происходит ряд побочных процессов (вторичные реакции, совместный разряд ионов и другие). Причиной отклонения от закона Фарадея может быть также утечка тока, короткие замыкания.

Выход по току (η_T) – является главным показателем электролиза. Рассчитать выход по току можно по отношению:

$$\eta_T = (Q_{\text{прак}} / Q_{\text{теор}}) \cdot 100\%, \quad (37)$$

где $Q_{\text{прак}}$ – количество вещества, практически выделившегося при прохождении заданного количества электричества, г; $Q_{\text{теор}}$ – количество вещества, которое должно было выделиться по закону Фарадея при прохождении того же количества электричества, г

Практический расход электроэнергии на осаждение металла $W_{\text{уд}}$, кВт·ч / т можно рассчитать по формуле (32).

Пример 1. Определение показателей цеха электролиза цинка (выхода по току и удельного расхода электроэнергии). Рассчитать, с какими показателями (выходом по току и удельным расходом электроэнергии) работает цех электролиза, если за месяц работы с одной ванны получено 12 т цинка. Сила тока на ванне 15 кА, напряжение на ванне – 3,7 В. Электрохимический эквивалент цинка равен $q_{\text{Zn}} = 1,22$ г/(А·ч).

Решение. Выход цинка по току определяем по формуле (37):

$$\eta_T = (Q_{\text{прак}} / Q_{\text{теор}}) \cdot 100\%, \text{ по закону Фарадея (35): } m_{\text{теор}} = I \cdot \tau \cdot q_{\text{Zn}},$$

$$\text{тогда: } \eta_T = m_{\text{практ}} \cdot 100 / I \cdot \tau \cdot q_{\text{Zn}} = 12 \cdot 10 \cdot 100 / 15 \cdot 103 \cdot 30 \cdot 24 \cdot 1,22 = 91,1 \%$$

Удельный расход электроэнергии на т цинка, по формуле (32): $W_{\text{уд}} = U_e \cdot 100 / (q_{\text{Zn}} \cdot \eta_T) = 3,7 \cdot 100 / 1,22 \cdot 91,1 = 3,329$ кВт·ч/кг.

Ответ: выход цинка по току – 91,1 %, удельный расход электроэнергии – 3,329 кВт·ч/кг.

Пример 2. Определение годовой производительности

цинкового завода по катодному цинку и удельного расхода электроэнергии. Рассчитать годовую производительность цинкового завода по катодному цинку и удельный расход электроэнергии на тонну цинка, если число электролизных ванн 800 шт, сила тока на ванне 15000 А, выход цинка по току 92 %, напряжение на ванне 3,8 А.

Решение. Массу цинка практически выделившегося на катодах одной ванны можно выразить из формулы (37):

$$\eta_T = m_{\text{практ}} \cdot 100 / m_{\text{теор}}, \text{ тогда}$$

$$m_{\text{практ}} = m_{\text{теор}} \cdot \eta_T / 100.$$

По закону Фарадея (35):

$$m_{\text{теор}} = I \cdot \tau \cdot q_{Zn}, \text{ тогда}$$

$$m_{\text{практ}} = I \cdot \tau \cdot q_{Zn} \cdot \eta_T / 100,$$

где I – сила ток, А; τ – продолжительность электролиза (в данном случае с учетом непрерывной работы электролизного цеха $\tau = 365 \cdot 24 = 8760$ ч) , ч; q – электрохимический эквивалент, выражающий количество грамм вещества, выделяющегося при прохождении тока силой в 1 А в течение одного часа, г/(А·ч).

Электрохимический эквивалент цинка составляет:

$$q = A / (Z \cdot 26,8) = 65,4 / (2 \cdot 26,8) = 1,22,$$

где A – грамм-атом вещества, выделяющегося на электродах; Z – валентность иона в данном соединении.

$$m_{\text{практ}} = I \cdot \tau \cdot q_{Zn} \cdot \eta_T / 100 = 15000 \cdot 8760 \cdot 1,22 \cdot 92 / 100 =$$

$$= 147,5 \cdot 10^6 \text{ г} = 147,5.$$

Удельный расход электроэнергии на 1 т цинка, согласно формуле (32), составляет:

$$W_{\text{уд}} = U_{\text{с}} \cdot 100 / (q_{Zn} \cdot \eta_T) = 3,8 \cdot 100 / (1,22 \cdot 92) = 3,386 \text{ кВт} \cdot \text{ч} / \text{кг} =$$

$$= 3386 \text{ кВт} \cdot \text{ч} / \text{т}.$$

Ответ: годовая производительность цинкового завода по катодному цинку составляет 118000 т, удельный расход

электроэнергии 3386 кВт·ч/т.

Пример 3. Определение необходимого количества электролизных ванн для обеспечения заданной производительности цеха электролиза. Рассчитать количество ванн в цехе электролиза цинка из сульфатного раствора. Производительность цеха 100000 т чушкового цинка в год; катодная плотность тока 350 А/м^2 ; выход цинка по току 95 %; площадь одного катода (с обеих сторон) $1,3 \text{ м}^2$; количество катодов в одной ванне 33 шт. Извлечение цинка в чушковой металл из катодного составляет 96 %.

Решение. Учитывая извлечение цинка в чушковой металл, определяем годовую производительность цеха по катодному металлу: $100000 \cdot 0,96 = 96000 \text{ т}$.

При непрерывной работе цеха электролиза – суточная производительность по катодному цинку составит: $96000/365 = 263 \text{ т}$.

Сила тока (36) составляет:

$$I = i_k \cdot S = 350 \cdot 33 \cdot 1,3 = 15015 \text{ А},$$

где i_k – катодная плотность тока, А/м^2 ; S – поверхность всех катодов в одной ванне, м^2 .

Производительность одной ванны (35), (37) составляет:

$$m_{\text{практ}} = I \cdot \tau \cdot q_{\text{Zn}} \cdot \eta_{\text{T}} / 100 = 15015 \cdot 24 \cdot 1,22 \cdot 95 / 100 = 417657 \text{ г} = 0,418 \text{ т},$$

где I – сила ток, А; τ – продолжительность электролиза (в данном случае, сутки – 24 ч), ч; q – электрохимический эквивалент ($q_{\text{Zn}} = 65,4 / (2 \cdot 26,8) = 1,22 \text{ г/(А} \cdot \text{ч)}$).

Количество товарных ванн, необходимых для обеспечения заданной производительности составляет: $363 / 0,418 = 629$ штук.

Ответ: Для обеспечения заданной производительности потребуется 629 электролизных ванн.

Пример 4. Определение концентрации цинка в отработанном электролите. Рассчитать концентрацию цинка в отработанном электролите, если в цехе расположено 800 электролизных ванн, объем электролита в каждой ванне 4 м^3 , сила тока на ванне 12500 А, выход цинка по току 92 %, исходный

раствор, поступающий на электролиз, содержит, г/л: 125 Zn и 100 H_2SO_4 . Продолжительность осаждения цинка на катодах 24 ч.

Решение. Объем раствора в цехе составляет:

$$V = V_6 \cdot N = 4 \cdot 800 = 3200 \text{ м}^3,$$

где V_6 – объем электролита в одной ванне, m^3 ; N – количество ванн в цехе, шт.

С этим количеством раствора на электролиз поступает цинка (125 г/л или $125 \text{ кг}/m^3$) в количестве: $3200 \cdot 125 = 400000 \text{ кг}$.

Теоретическое количество цинка, выделяющееся из раствора за 24 ч в одной ванне, рассчитываем по закону Фарадея (35) $m_{\text{теор}} = I \cdot t \cdot q_{Zn} = 12500 \cdot 24 \cdot 1,22 = 366000 \text{ г} = 0,366 \text{ т}$, а с учетом выхода по току (37) практическая массы выделившегося на катодах ванны цинка составляет: $m_{\text{практ}} = m_{\text{теор}} \cdot \eta_{\text{т}}/100 = 0,366 \cdot 92/100 = 0,337 \text{ т}$.

Во всех ваннах цеха электролиза выделится цинка в количестве: $0,337 \cdot 800 = 269,4 \text{ т}$.

В растворе после электролиза останется цинка в количестве $400,0 - 269,4 = 130,6 \text{ т}$.

Концентрация цинка в отработанном электролите составляет: $130600/3200 = 40,8 \text{ кг}/m^3$ (г/л).

Ответ: Концентрация цинка в отработанном электролите составляет 40,8 г/л.

3. Контрольные вопросы

1. В каком виде в земной коре находятся металлы?
2. Что называют рудами?
3. Из каких основных этапов состоит металлургический процесс?
4. Перечислите способы получения металлов.
5. В чем сущность пирометаллургии? Электрометаллургии?
6. Назовите уравнение Нернста для выражения потенциала разряда ионов на катоде.
7. Закон Фарадея.
8. Назовите главный показатель электролиза.

4. Задачи для самостоятельного решения

Задание 1. Рассчитать выход цинка по току, если на катодах в течение 1 ч выделилось 18 кг цинка, а остальное количество электричества пошло на выделение водорода. Сила тока на электролизной ванне – 16000 А.

Задание 2. Рассчитать прибыль массы алюминиевого катода за счет осаждения на нем цинка при электролизе раствора сульфата цинка в течение 1 ч, если катодная плотность тока 400 А/м^2 , выход цинка по току 93 %, габариты катода: высота 860 мм, ширина 640 мм.

Задание 3. Рассчитать массу готового катода вынимаемого из электролизной ванны, если масса катодной основы 5 кг, сила тока 15000 А, выход цинка по току 91,5 %, количество катодов в ванне 32 шт, продолжительность наращивания катода 36 ч.

Задание 4. Рассчитать выход по току и удельный расход электроэнергии при электролизе цинка, если за сутки работы с одной ванны получено 340 кг цинка. Сила тока на ванне 12,5 кА, напряжение на ванне – 3,5 В.

Задание 5. Рассчитать годовую производительность цинкового завода по катодному цинку и удельный расход электроэнергии на тонну цинка, если число электролизных ванн 700 шт, сила тока на ванне 13 кА, выход цинка по току 93 %, напряжение на ванне 3,6 А.

Задание 6. Рассчитать концентрацию цинка в отработанном электролите, если в цехе расположено 900 электролизных ванн, объем электролита в каждой ванне $3,75 \text{ м}^3$, сила тока на ванне 15000 А, выход цинка по току 93 %, исходный раствор, поступающий на электролиз, содержит, г/л: 135 Zn и 100 H_2SO_4 . Продолжительность осаждения цинка на катодах 18 ч.

Задание 7. Рассчитать выход цинка по току и удельный расход электроэнергии на 1 т катодного цинка, если на катодах в течение суток выделилось 400 кг цинка, сила тока на электролизной ванне – 15000А, напряжение на ванне 3,5 В.

Задание 8. Рассчитать массу готового катода вынимаемого из электролизной ванны, если масса катодной основы 5 кг, сила тока 12500 А, выход цинка по току 92,5 %, количество катодов в

ванне 33 шт, продолжительность наращивания катода 24 ч.

Задание 9. Рассчитать суточную производительность цинкового завода по катодному цинку и удельный расход электроэнергии на тонну цинка, если число электролизных ванн 650 шт, плотность тока 500 А/м^2 , размеры катода $0,86 \times 0,66 \text{ м}$, в ванне установлено 33 катода, выход цинка по току 91 %, напряжение на ванне 3,8 А.

Задание 10. Рассчитать количество ванн в цехе электролиза цинка из сульфатного раствора. Производительность цеха 80000 т чушкового цинка в год; катодная плотность тока 450 А/м^2 ; выход цинка по току 92 %; размеры катода $0,8 \times 0,6$; количество катодов в одной ванне 31 шт. Извлечение цинка в чушковой металл из катодного составляет 96,5 %.

Задание 11. Рассчитать концентрацию цинка в отработанном электролите, если в цехе расположено 600 электролизных ванн, объем электролита в каждой ванне $2,75 \text{ м}^3$, сила тока на ванне 10000 А, выход цинка по току 92 %, исходный раствор, поступающий на электролиз, содержит, г/л: 150 Zn и 100 H_2SO_4 . Продолжительность осаждения цинка на катодах 20 ч.

Задание 12. Рассчитать продолжительность наращивания цинка на катоде, если массу готового катода вынимаемого из электролизной ванны составляет 17 кг, масса катодной основы 5 кг, сила тока 17000 А, выход цинка по току 92 %, количество катодов в ванне 33 шт.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №6

СТАЛЬ. ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛИ

Самым важнейшим из сплавов железа является его сплав с углеродом. Углерод придает прочность сплавам железа. Эти сплавы образуют большую группу чугунов и сталей. Сталями называют сплавы железа с углеродом, содержание которого не превышает 2,14 %. Сталь – важнейший конструкционный материал для машиностроения, транспорта и т.д.

1. Теоретические основы сталеплавильных процессов

Сталь получают из чугуна, лома или металлизированного сырья в сталеплавильных печах. Существует три основных способа выплавки жидкой стали:

- мартеновский;
- кислородноконвертерный;
- электросталеплавильный.

Мартеновский способ выплавки устарел и является экономически и экологически невыгодным. Способы выплавки стали в кислородном конвертере и в современной сверхмощной дуговой сталеплавильной печи являются альтернативными способами. Сегодня в них при одинаковой емкости продолжительность плавления примерно одинакова и составляет до 50 мин. Получают и в конвертерах, и в современных сверхмощных дуговых сталеплавильных печах не готовую сталь, а полупродукт, соответствующий стали по содержанию углерода и фосфора. Затем этот полупродукт доводится до готовности (заданного химического состава) в агрегатах комплексной обработки стали (АКОС). Далее готовую сталь разливают на машинах непрерывного литья заготовок (МНЛЗ) и получают стальные слитки.

Для производства стали в сталеплавильные печи загружают шихтовые материалы, состоящие из двух основных частей:

- металлосодержащая часть (лом, чугун, ферросплавы, металлизированное сырье);
- неметаллическая часть (флюсы – известь, известняк, плавиковый шпат, боксит; окислители – железная руда, кислород; карбюризаторы – электродный бой, отсев кокса).

Передельный чугун является одной из главных частей металлической шихты, он составляет в конвертерном производстве (75÷80) %, в электросталеплавильном – до 10 % (на современных печах до 30 %); его примерный химический состав: С – до 4,9 %; Si – 0,5...1,2 %; Mn – 0,2...1,0 %; S < 0,05 %; P < 0,2 %. Стальной лом, загружаемый в сталеплавильные печи, включает: отходы металлургических заводов (отходы, обрезь прокатная и т.д.) – 50 %, отходы машиностроительных заводов (стружка, отходы штамповки)

– 20 %, отслужившие срок металлоизделия (металлоконструкции, рельсы) – 30 %. Лом подготавливают на заводах, базах вторчермета, производят его разбивку, резку, пакетирование, сортировку по маркам (легируемые отходы), отделение цветных металлов и т.д.

Металлизированные материалы (окатыши и ГБЖ) получают восстановлением железа из богатых концентратов (степень металлизации более 90 %).

Ферросплавы – сплавы различных элементов с железом и другими элементами – предназначены для легирования, раскисления, модифицирования и рафинирования. Часть раскисляющих и легирующих материалов представляют собой металл в чистом виде без содержания железа и других элементов (Al, Ni, Cr), остальные – в сплаве с железом (Fe-Si, Fe-Mn и т.п.) и с другими элементами (Si-Ca). Получают ферросплавы в доменных и электрических (руднотермических, рафинировочных и индукционных) печах, плавильных горнах.

Флюсующие добавки: *известняк* ($\text{CaCO}_3 > 93\%$; $\text{S} < 0,01\%$); известь, получаемую путем обжига известняка, применяют сразу после обжига, так как при взаимодействии CaO с водой образуется $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (гашеная известь); *боксит* (состав: $\text{Al}_2\text{O}_3 - 20...60\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 15...45\%$; $\text{SiO}_2 < 2\%$) применяется для снижения температуры плавления основных оксидов шлака; *плавиковый шпат* состоит из $\text{CaF}_2 > 90\%$ (флюорит), снижает вязкость шлака.

Окислители – агломерат железорудный, железорудные окатыши, окалина – предназначены для окисления примесей чугуна (C, Mn, Si, P); должны содержать по возможности большее количество оксидов железа и меньшее количество серы, фосфора, кремния.

Газообразные окислители – воздух, технический кислород, водяной пар.

Карбюризаторы – это электродный бой, отсеб кокса, углеродистые аноды, катоды и т.д., предназначенные для науглероживания металла при недостаточном количестве чугуна.

Сталь получают путем осуществления ряда технологических операций, множества сложных физико-химических и физических процессов, проводимых в определенной последовательности или определенном сочетании, направленных на достижение конечной

цели плавки.

Конечная цель плавки в любом сталеплавильном агрегате сводится к получению жидкой стали заданных химического состава (марки) и температуры при минимальных затратах трудовых, материально-сырьевых и топливно-энергетических ресурсов.

Наиболее трудной задачей является получение заданного химического состава готовой стали, так как необходимо осуществлять большое число сложных физико-химических и физических процессов. Большинство из них трудно управляемы, а некоторые вообще не поддаются точному регулированию.

По характеру современную плавку на металлургических заводах принято подразделять на две основные части, проводимые последовательно и часто в разных рабочих объемах:

- **рафинирование металла** (основная задача сводится к удалению избыточных углерода и фосфора, проводится в сталеплавильной печи);
- **раскисление-легирование металла** (удаление избыточных кислорода, серы и растворенных газов (водорода и азота) из стали, легирование и модифицирование, доведение химического состава стали до заданных маркой значений).

Такое деление связано с тем, что процессы рафинирования и раскисления несовместимы. Рафинирование в основном проводят путем окисления примесей (в металл вводится кислород). **Раскисление** – это удаление из металла избыточного растворенного кислорода.

Нагрев металла до заданной температуры является второй по трудности задачей при выплавке стали. Важно обеспечить синхронное проведение нагрева металла и окислительного рафинирования, поскольку на конечной стадии рафинирования из металла удаляется только углерод. В этот период плавки главная задача сводится к синхронизации процессов обезуглероживания и нагрева металла.

2. Свойства стали

К **физическим свойствам** стали относятся плотность (удельный вес), теплоемкость, теплопроводность,

электропроводность и др.

Удельный вес стали – это вес 1 см³ стали в граммах. Он изменяется в зависимости от химического состава стали и в среднем принят равным 7,86 Г/см³ [7,86103 кГ/м³].

Теплоемкостью называется количество тепла, необходимое для нагревания 1 Г металла на 1 °С. Она влияет на проникновение тепла от поверхности заготовки к сердцевине.

Теплопроводностью называется свойство материалов передавать тепло от одной нагретой части к другой, менее нагретой.

К **механическим свойствам** стали относятся: прочность, твердость, вязкость, пластичность, упругость и выносливость.

Прочностью называется способность металла сопротивляться разрушению (сохранять связь между частицами) при воздействии внешних сил.

Твердостью называется способность металла сопротивляться вдавливанию (проникновению) в него других, более твердых тел.

Вязкость (ударная) – это способность металла оказывать сопротивление ударным нагрузкам, не разрушаясь.

Пластичностью называется способность металла изменять без разрушения свою форму под воздействием внешних сил и сохранять принятую новую форму после прекращения действия внешних сил.

Упругостью называется свойство материала изменять форму под действием внешних сил и возвращаться к первоначальной форме после прекращения действия внешних сил.

Выносливостью называется способность металла выдерживать, не разрушаясь, различные эксплуатационные многократные нагрузки, в том числе и знакопеременные, т. е. нагрузки, непрерывно меняющиеся по величине и направлению.

К **химическим свойствам** стали относятся: окисляемость; коррозионная стойкость; жаростойкость; жаропрочность.

Окисляемость – способность вещества соединяться с кислородом. Окисляемость усиливается с повышением температуры металла. Низкоуглеродистые стали под действием влажного воздуха или воды окисляются с образованием ржавчины – оксидов железа.

Коррозионная стойкость – способность металла не окисляться и не вступать в химические реакции с окружающими веществами.

Жаростойкость – способность стали не окисляться при высокой температуре и не образовывать окалины;

Жаропрочность – способность стали сохранять свои прочностные свойства при высокой температуре.

3. Расчет теплопроводности

1. Уравнение теплопроводности для установившегося теплового потока через однослойную стенку:

$$q = \frac{Q}{F} = \frac{t_2 - t_x}{r} = \frac{\lambda}{\delta} \cdot (t_2 - t_x), \quad (38)$$

где q – удельный тепловой поток (удельная тепловая нагрузка), Вт/м²; Q – тепловой поток (расход теплоты), Вт; F – площадь поверхности стенки, м²; t_2 и t_x – температура горячей и холодной поверхности стенки, К или °С; $r = \delta/\lambda$ – термическое сопротивление стенки, (м²·К/Вт); δ – толщина стенки, м; λ – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К).

Уравнение теплопроводности для установившегося теплового потока через многослойную плоскую стенку:

$$q = \frac{Q}{F} = \frac{t_2 - t_x}{\sum r} = \frac{t_2 - t_x}{\frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2} + \dots} \quad (39)$$

2. Для цилиндрической многослойной стенки средняя площадь поверхности определяется по формуле:

$$F_{cp} = \pi d_{cp} L = \frac{\pi(d_2 - d_1)L}{\ln \frac{d_2}{d_1}} \quad (40)$$

где d_1 и d_2 – внутренний и наружный диаметры; L – длина цилиндра, м.

Уравнение теплопроводности для установившегося теплового потока через однослойную цилиндрическую стенку:

$$Q = \frac{\lambda}{\delta} (t_2 - t_x) F_{cp} = \frac{2\pi\lambda(t_2 - t_x)L}{\ln \frac{d_2}{d_1}} \quad (41)$$

где $\delta = (d_2 - d_1)/2$.

Если $\frac{d_2}{d_1} < 2$, то вместо вычисления по формуле (40) можно с достаточной точностью принимать для средней площади поверхности однослойной цилиндрической стенки величину:

$$F_{cp} = \pi(d_1 + d_2)L/2 \quad (42)$$

Уравнение теплопроводности для установившегося теплового потока через многослойную цилиндрическую стенку:

$$Q = \frac{2\pi L(t_2 - t_x)}{\sum \frac{1}{\lambda} \ln \frac{d_n}{d_g}} = \frac{2\pi L(t_2 - t_x)}{\frac{1}{\lambda_1} \ln \frac{d_2}{d_1} + \frac{1}{\lambda_2} \ln \frac{d_3}{d_2} + \dots} \quad (43)$$

где d_n и d_g – внутренний и наружный диаметры каждого цилиндрического слоя.

3. Если отсутствуют экспериментальные данные коэффициент теплопроводности жидкости λ при температуре ~ 30 С может быть рассчитан по формуле:

$$\lambda_{30} = A c p^3 \sqrt{\frac{\rho}{M}} \quad (44)$$

где c – удельная теплоемкость жидкости, Дж/(кг·К); ρ – плотность жидкости, кг/м³; M – молярная масса жидкости, кг/ моль; A – коэффициент, зависящий от степени ассоциации жидкости, м³·кмоль^{-1/3}·с⁻¹

Для ассоциированных жидкостей, например, воды $A=3,58 \cdot 10^{-8}$, для неассоциированных (например, бензола) $A=4,22 \cdot 10^{-8}$.

Коэффициент теплопроводности водного раствора при температуре t определяется по формуле:

$$\lambda_{p_t} = \lambda_{p_{30}} \frac{\lambda_{B_t}}{\lambda_{B_{30}}} \quad (45)$$

где λ_p и λ_B – коэффициенты теплопроводности раствора и воды.

4. Коэффициент теплопроводности газа при невысоких давлениях может быть вычислен по формуле:

$$\lambda = B c_\sigma \mu \quad (46)$$

где μ – кинематический коэффициент вязкости газа, Па·с; $B=0,25x(9k-5)$; $k = c_p / c_\sigma$ – показатель адиабаты; c_p и c_σ – удельная теплоемкость при постоянном давлении и при постоянном объеме, соответственно, Дж/(кг·К).

Для газов отношение c_p / c_σ является величиной приблизительно постоянной, то следовательно для одноатомных газов $B=2,5$, для двухатомных $B=1,9$, для трехатомных $B=1,72$.

Для расчета коэффициента теплопроводности смеси газов правило аддитивности в общем случае неприменимо.

Пример 1. Плоская стенка выполнена из материала с коэффициентом теплопроводности $\lambda = 20$ Вт/(м·К). Толщина стенки $\delta = 10$ мм. На одной стороне стенки температура $t_{c1} = 100$ °С, на другой 90 °С. Найти плотность теплового потока через стенку и температуру в середине стенки.

Решение. Определяем тепловой поток по формуле:

$$q = \frac{20(100 - 90)}{10 \cdot 10^{-3}} = 20000 \text{ Вт/м}^2$$

Так как при $\lambda = const$ температура в стенке изменяется по линейному закону, то в середине стенки:

$$t_{\text{сер}} = \frac{1}{2}(t_{c_1} + t_{c_2}) = \frac{1}{2}(100 + 90) = 95 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Ответ: Плотность теплового потока – 20000 Вт/м², температура в середине стенки 95 °С.

Пример 2. Определить количества тепла, передаваемого через 1 м² стенки варочной мешалки, если толщина слоя этой стенки $\delta_1 = 20$ мм, коэффициент теплопроводности материала стенки (стали) $\lambda_1 = 40$ Вт/(м·К) и с внутренней стороны мешалки стенка покрыта слоем отложений толщиной $\delta_2 = 1$ мм с коэффициентом теплопроводности $\lambda_2 = 0,6$ Вт/(м·К). Температура теплоносителя в рубашке мешалки (наружной поверхности стенки) $t_1 = 240$ °С и внутренней поверхности стенки мешалки $t_3 = 200$ °С.

Решение.

$$q = \frac{t_1 - t_3}{\frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2}} = \frac{240 - 200}{\frac{0,02}{40} + \frac{0,001}{0,6}} = \frac{40}{0,00217} = 18400 \text{ Вт/м}^2$$

Ответ: количества тепла, передаваемого через 1 м² стенки варочной мешалки 18400 Вт/м².

Пример 3. Определить количество тепла, теряемого на 1 м длины трубопровода на выходе из печи вакуумной секции АВТ, если температура мазута в трубопроводе равна 430 °С, диаметр трубопровода 216x200 мм, толщина первого слоя изоляции 40 мм и второго 25 мм. При этом температура внешней поверхности изоляции равна 45 °С. Коэффициенты теплопроводности трубы и изоляции соответственно равны: $\lambda_1 = 40$, $\lambda_2 = 0,054$ и $\lambda_3 = 0,025$ Вт/(м·К)..

Решение.

1) по условию задачи $t_1 = 430$ °С, $t_4 = 45$ °С, $d_1 = 200$ мм, $d_2 = 216$ мм, $d_3 = 396$ мм и $d_4 = 346$ мм.

2) Потери тепла на 1 м длины составят:

$$q_i = \frac{Q}{l}$$

$$q = \frac{2,73}{\frac{1}{\lambda_1} \lg \frac{d_2}{d_1} + \frac{1}{\lambda_2} \lg \frac{d_3}{d_2} + \frac{1}{\lambda_3} \lg \frac{d_4}{d_3}} \text{ Вт/м}^2;$$

$$q = \frac{2,73}{\frac{1}{40} \lg \frac{216}{200} + \frac{1}{0,054} \lg \frac{296}{216} + \frac{1}{0,025} \lg \frac{346}{296}} \cdot x$$

$$x(430 - 45) = 211 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{ч}$$

Зная величину тепла с 1 м длины трубы, а также конструкцию, материал изоляции, температуру внутри трубопровода и на внешней поверхности изоляции можно определить промежуточные температуры на поверхностях раздела отдельных слоев по уравнениям:

$$t_2 = t_1 - \frac{q_l \cdot 1}{2,73\lambda_2} \lg \frac{d_2}{d_1};$$

$$t_2 = t_1 - \frac{q_l \cdot 1}{2,73\lambda_2} \lg \frac{d_3}{d_2} = t_4 + \frac{q_l}{2,73\lambda_3} \lg \frac{d_4}{d_3}.$$

4. Контрольные вопросы

1. Что является сырьем для получения стали?
2. Назовите три основных способа выплавки жидкой стали
3. Что такое передельный чугун?
4. Для чего предназначены ферросплавы?
5. Приведите пример флюсующей добавки.
6. Что такое карбюризаторы?
7. В чем заключается основная задача рафинирования металлов?
8. Перечислите физические свойства стали.
9. Чем отличаются между собой жаростойкость и жаропрочность?
10. Что происходит с окисляемостью металла при

увеличении его температуры?

5. Задачи для самостоятельного решения

Задание 1. В теплообменнике горячий и холодный теплоносители разделены латунной стенкой ($\delta=2$ мм, $\lambda=100$ Вт/(м·К)), перепад температур в которой $t_{c_1}-t_{c_2}=5$ °С. Вычислить плотность теплового потока через стенку. Определить толщину стальной ($\lambda=45$ Вт/(м·К)) и медной ($\lambda=370$ Вт/(м·К)) стенок, чтобы при том же перепаде температур плотность теплового потока осталась неизменной.

Задание 2. Чему равен поток через стенку из красного кирпича высотой 4 м, шириной 5 м и толщиной 500 мм? На одной поверхности стены температура 19 °С, на другой 2 °С.

Задание 3. Вычислить плотность теплового потока через оконное стекло толщиной $\delta=3$ мм, если температуры его поверхностей $t_{c_1}=1$ °С и $t_{c_2}=-1$ °С. Известно, что плотность, теплоемкость и коэффициент температуропроводности стекла составляют соответственно $\rho=3.4 \times 10^{-7}$.

Задание 4. Паропровод длиной 40 м, диаметром $51 \times 2,5$ мм покрыт слоем изоляции толщиной 30 мм; температура наружной поверхности изоляции $t_2=45$ °С, внутренней $t_1=175$ °С. Определить количество теплоты, теряемое паропроводом в 1 ч. Коэффициент теплопроводности изоляции 0,116 Вт/(м·К).

Задание 5. В многоходовом кожухотрубчатом теплообменнике, имеющем четыре хода в трубном пространстве и один ход в межтрубном, толуол охлаждается водой от 106 °С до 30 °С. Вода, проходящая по трубам, нагревается от 10 °С до 34 °С. Определить среднюю разность температур в теплообменнике.

Задание 6. Определить коэффициент теплопередачи в спиральном теплообменнике по следующим данным: поверхность теплообмена 48 м²; в аппарате подогревается 85,5 т/ч воды от 77 °С до 95 °С; нагревание производится насыщенным паром при $P_{наб}=23$ кПа.

Задание 7. В кожухотрубчатом теплообменнике по трубам

диаметром 46x3 мм проходит со скоростью 0,7 м/с вода, которая нагревается. Определить коэффициент теплоотдачи, если средняя температура поверхности стенки, соприкасающейся с водой, 90 °С, а средняя температура воды 46 °С.

Задание 8. Определить коэффициент теплоотдачи для воздуха, охлаждаемого под абсолютным давлением 0,2 МПа от 90 °С до 30 °С в межтрубном пространстве кожухотрубчатого теплообменника с поперечными перегородками. Трубы диаметром 25x2 мм расположены по ходу газа в шахматном порядке. Скорость воздуха в вырезе перегородки (в самом узком сечении пучка труб) 8 м/с.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №7 СПЛАВЫ. ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ

1. Понятие о сплавах и методы их получения

Под **сплавом** понимают вещество, полученное сплавлением двух или более элементов. Возможны другие способы приготовления сплавов: спекания, электролиз, возгонка. В этом случае вещества называются **псевдосплавами**.

Сплав, приготовленный преимущественно из металлических элементов и обладающий металлическими свойствами, называется **металлическим сплавом**. Сплавы обладают более разнообразным комплексом свойств, которые изменяются в зависимости от состава и метода обработки.

Рассмотрим основные понятия в теории сплавов:

- **система** – группа тел выделяемых для наблюдения и изучения. В металловедении системами являются металлы и металлические сплавы. Чистый металл является простой однокомпонентной системой, сплав – сложной системой, состоящей из двух и более компонентов;
- **компоненты** – вещества, образующие систему. В качестве компонентов выступают чистые вещества и химические соединения, если они не диссоциируют на составные части в исследуемом интервале температур;

- **фаза** – однородная часть системы, отделенная от других частей системы поверхностью раздела, при переходе через которую структура и свойства резко меняются;
- **вариантность**, C (число степеней свободы) – это число внутренних и внешних факторов (температура, давление, концентрация), которые можно изменять без изменения количества фаз в системе.

Если вариантность $C = 1$ (**моновариантная система**), то возможно изменение одного из факторов в некоторых пределах, без изменения числа фаз. Если вариантность $C = 0$ (**нонвариантная система**), то внешние факторы изменять нельзя без изменения числа фаз в системе.

Существует математическая связь между числом компонентов (K), числом фаз (Φ) и вариантностью системы (C). Это **правило фаз** или **закон Гиббса**:

$$C = K - \Phi + 2 \quad (47)$$

Если принять, что все превращения происходят при постоянном давлении, то число переменных уменьшится:

$$C = K - \Phi + 1 \quad (48)$$

где C – число степеней свободы, K – число компонентов, Φ – число фаз, 1 – учитывает возможность изменения температуры.

Строение металлического сплава зависит от того, в какие взаимодействия вступают компоненты, составляющие сплав. Почти все металлы в жидком состоянии растворяются друг в друге в любых соотношениях. При образовании сплавов в процессе их затвердевании возможно различное взаимодействие компонентов.

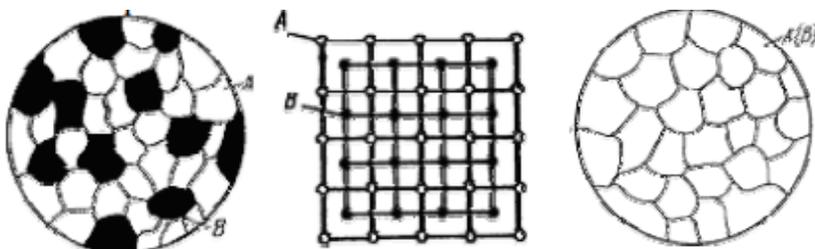
В зависимости от характера взаимодействия компонентов различают сплавы:

- 1) механические смеси;
- 2) химические соединения;
- 3) твердые растворы.

Сплавы **механические смеси** образуются, когда компоненты не способны к взаимному растворению в твердом состоянии и не вступают в химическую реакцию с образованием соединения.

Образуются между элементами значительно различающимися по строению и свойствам, когда сила взаимодействия между однородными атомами больше чем между разнородными. Сплав состоит из кристаллов входящих в него компонентов (рис. 2. а). В сплавах сохраняются кристаллические решетки компонентов.

Сплавы **химические соединения** образуются элементами, значительно различающимися по строению и свойствам, если сила взаимодействия между разнородными атомами больше, чем между однородными. Особенности этих сплавов:



а) механические смеси б) химические соединения в) твердые растворы

Рис. 2. Характер взаимодействия компонентов в сплавах
 А – первый компонент; В – второй компонент

1.Постоянство состава, то есть сплав образуется при определенном соотношении компонентов, химическое соединение обозначается A_n/B_m ;

2.Образуется специфическая, отличающаяся от решеток элементов, составляющих химическое соединение, кристаллическая решетка с правильным упорядоченным расположением атомов (рис. 2. б);

3.Ярко выраженные индивидуальные свойства

4.Постоянство температуры кристаллизации, как у чистых компонентов.

Сплавы **твердые растворы** – это твердые фазы, в которых соотношения между компонентами могут изменяться. Являются кристаллическими веществами.

Характерной особенностью твердых растворов является наличие в их кристаллической решетке разнородных атомов, при сохранении типа решетки растворителя.

Твердый раствор состоит из однородных зерен (рис. 2.в). По степеням растворимости компонентов различают твердые растворы:

- с неограниченной растворимостью компонентов;
- с ограниченной растворимостью компонентов.

При неограниченной растворимости компонентов кристаллическая решетка компонента растворителя, по мере увеличения концентрации растворенного компонента, плавно переходит в кристаллическую решетку растворенного компонента.

При ограниченной растворимости компонентов возможна концентрация растворенного вещества до определенного предела, При дальнейшем увеличении концентрации однородный твердый раствор распадается с образованием двухфазной смеси.

Пример 1. Имеются два сплава. Первый сплав содержит 10% никеля, второй 30% никеля. Из этих двух сплавов получили третий сплав массой 200 кг, содержащий 25 % никеля. Насколько кг масса первого сплава меньше массы второго?

Решение. Пусть масса первого сплава x кг, а масса второго y кг. Масса третьего сплава $x + y$ и по условию задачи $x + y = 200$. Первый сплав содержит $0,1x$ кг чистого вещества, а второй $0,3y$ кг. Третий сплав содержит $0,25 \times 200 = 50$ кг. Значит, $0,1x + 0,3y = 50$. Получили систему из двух линейных уравнений. Решением системы является пара чисел $x=50$ и $y=150$. Итак, масса первого сплава на $150 - 50 = 100$ кг меньше.

Ответ: масса первого сплава на 100 кг меньше второго.

Пример 2. Первый сплав содержит 10 % меди, второй – 40 % меди. Масса второго сплава больше массы первого на 3 кг. Из этих двух сплавов получили третий сплав, содержащий 30 % меди. Найдите массу третьего сплава. Ответ дайте в килограммах.

Решение. Пусть масса первого сплава x кг, тогда масса второго сплава $(x + 3)$ кг. Масса третьего сплава $x + x + 3 = 2x + 3$. Масса чистого вещества в первом сплаве $0,1x$ кг, во втором – $0,4 \times (x+3)$, значит всего чистого вещества $0,1x + 0,4(x+3)$. Так как

третий сплав содержит 30 % меди, т.е. $0,3(2x + 3)$, то имеем уравнение $0,3(2x + 3) = 0,1 + 0,4(x+3)$, откуда $x = 3$. Масса третьего сплава равна $2 \times 3 + 3 = 9$ кг.

Ответ: Масса третьего сплава – 9 кг.

2. Диаграмма состояния

Диаграмма состояния представляет собой графическое изображение состояния любого сплава изучаемой системы в зависимости от концентрации и температуры (рис. 3).

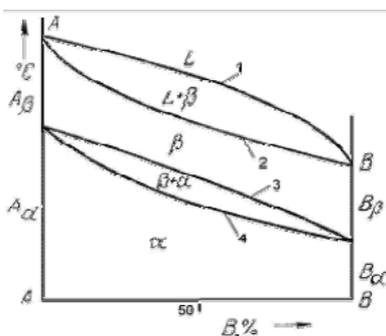


Рис. 3. Диаграмма состояния

Диаграммы состояния показывают устойчивые состояния, т.е. состояния, которые при данных условиях обладают минимум свободной энергии, и поэтому ее также называют диаграммой равновесия, так как она показывает, какие при данных условиях существуют равновесные фазы.

Построение диаграмм состояния наиболее часто осуществляется при помощи термического анализа.

В результате получают серию кривых охлаждения, на которых при температурах фазовых превращений наблюдаются точки перегиба и температурные остановки.

Температуры, соответствующие фазовым превращениям, называют **критическими точками**. Некоторые критические точки имеют названия, например точки, отвечающие началу кристаллизации, называют **точками ликвидус**, а концу кристаллизации – **точками солидус**.

По кривым охлаждения строят диаграмму состояния в координатах: по оси абсцисс – концентрация компонентов, по оси ординат – температура.

Шкала концентраций показывает содержание компонента *B*. Основными линиями являются линии ликвидус 1 и солидус 2, а также линии соответствующие фазовым превращениям в твердом состоянии 3, 4.

По диаграмме состояния можно определить температуры фазовых превращений, изменение фазового состава, приблизительно, свойства сплава, виды обработки, которые можно применять для сплава.

3. Контрольные вопросы

1. Что называется сплавом?
2. Что такое псевдосплавы?
3. Какие системы называются моновариативными?
4. В каком случае образуются сплавы, называемые механическими смесями?
5. Перечислите особенности сплавов – химические соединения.
6. В чем заключается характерная особенность сплавов – твердые растворы?
7. Что показывают диаграммы состояния?
8. Что называют критическими точками?
9. В чем разница между точкой ликвидуса и точкой солидуса?

4. Задачи для самостоятельного решения

Задание 1. Сколько килограммов олова нужно добавить к куску бронзы массой 4 кг и содержащему 15 % олова, чтобы повысить содержание в нем олова до 25 % от общей массы?

Задание 2. Сплав меди и олова массой 10 кг содержит 70 % олова. К этому сплаву добавили 8 кг меди. Сколько нужно добавить килограмм олова, чтобы его концентрация стала в 3 раза больше, чем концентрация меди?

Задание 3. Имеется кусок сплава меди с оловом общей массой 12 кг, содержащий 45 % меди. Сколько чистого олова надо прибавить к этому куску сплава, чтобы получившийся новый сплав содержал 40 % меди?

Задание 4. Имелось два сплава меди с разным процентным содержанием меди в каждом. Число, выражающее в процентах содержание меди в первом сплаве, на 40 меньше числа, выражающего в процентах содержание меди во втором сплаве. Затем оба эти сплава сплавляли вместе, после чего содержание меди составило 36 %. Определить процентное содержание меди в первом и во втором сплавах, если известно, что в первом сплаве меди было 6 кг, а во втором – 12 кг.

Задание 5. Кусок сплава меди и цинка массой 36 кг содержит 45 % меди. Какую массу меди нужно добавить к этому куску, чтобы полученный новый сплав содержал 60 % меди?

Задание 6. Имеется лом стали двух сортов с содержанием никеля 5 % и 40 %. Сколько нужно взять металла каждого из этих сортов, чтобы получить 140 т стали с содержанием 30 % никеля?

Задание 7. Сплав меди и цинка массой 10,00 г обработали разбавленным раствором серной кислоты. К полученному раствору прилили раствор нитрата бария, полученный осадок отфильтровали, высушили и взвесили, его масса равна 23,30 г. Вычислите массовую долю меди в исходном сплаве.

Задание 8. Сплав магния и алюминия массой 26,31 г растворили в соляной кислоте. При этом выделилось 31,024 л бесцветного газа. Определите массовые доли металлов в сплаве.

Задание 9. 2 г сплава меди с алюминием обработали раствором щелочи. Остаток растворили в разбавленной азотной кислоте, образовавшуюся при этом смесь выделили и прокалили. Масса остатка после прокаливания составила 0,8 г. Определите объем израсходованного 40 %-го раствора гидроксида натрия (плотность 1,22 г/мл) и содержание металлов в сплаве.

Задание 10. Два слитка, один из которых содержит 35 % серебра, а другой 65 %, сплавляют и получают слиток массой 30 г, содержащий 47 % серебра. Какова масса каждого из этих слитков?

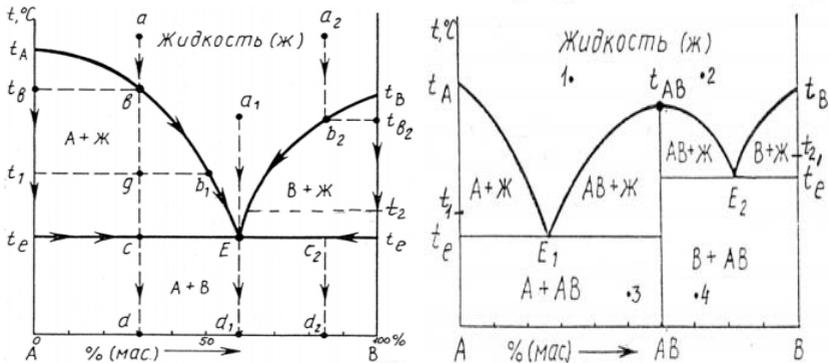
Задание 11. От двух кусков сплава одинаковой массы, но с различным содержанием меди, отрезали по куску равной массы.

Каждый из отрезанных кусков сплавили с остатком другого куска, после чего процентное содержание меди в обоих кусках стало одинаковым. Во сколько раз отрезанный кусок меньше целого?

Задание 12. Сплав состоит из двух металлов, входящих в отношении 1:2, а другой содержит те же металлы в отношении 3:4. Сколько частей каждого сплава нужно взять, чтобы получить третий сплав, содержащий те же металлы в отношении 15:22?

Задание 13. Определите количество золота и серебра, которые соединяются в обручальном кольце массой 3,75 г с пробой 585°.

Задание 14. Для расплавов, соответствующих точкам a и a_2 , (рис. 4. а) определить: 1) их концентрации; 2) температуры начала и окончания кристаллизации; 3) количество жидкой и твердой фаз при охлаждении расплавов до температуры t_1 .



а) б)
Рис. 4. Диаграммы состояния

Задание 15. Для составов, соответствующих точкам d и d_2 (рис. 4.а) , определить: 1) их содержание; 2) температуры начала и окончания кристаллизации; 3) количество жидкой и твердой фаз при нагреве составов до температуры t_2 .

Задание 16. Для расплавов (см. рис. 4.б.), соответствующих точкам 1 и 2, определить: 1) их концентрацию; 2) температуры

начала и окончания кристаллизации; 3) что образуется и в каком количестве при охлаждении расплавов до температур t_1 и t_2 .

Задание 17. Для составов (см. рис. 4.б.), соответствующих точкам 3 и 4, определить: 1) их содержание; 2) что образуется и в каком количестве при нагревании составов до температур t_1 и t_2 . 3) температуры начала и окончания плавления.

Задание 18. Для расплавов (см. рис. 4.б), соответствующих точкам a , a_1 , a_2 и a_3 , определить: 1) их концентрацию; 2) температуры начала и окончания кристаллизации; 3) что образуется и в каком количестве при охлаждении расплавов до температур t_1 и t_2 .

РЕКОМЕНДУЕМЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Вершинина Е.П.* Металлургия тяжелых цветных металлов: учебное пособие / Е.П. Вершинина, Э.М. Гильдебрант, Н.В. Марченко. – Красноярск: ИПК СФУ, 2009. – 388 с.
2. *Елисеев Е.И.* Расчеты металлургических процессов производства меди: учебное пособие / Е.И. Елисеев, А.И. Вольхин, Г.Г. Михайлов, Б.Н. Смирнов. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012. – 221 с.
3. *Зайцев В.Я.* Металлургия свинца и цинка / В.Я. Зайцев, Е.В. Маргулис. – М.: Металлургия, 1985. – 263 с.
4. *Марченко Н.В.* Металлургия тяжелых металлов [Электронный ресурс]: практикум / Н.В. Марченко, Е.П. Вершинина, Э.М. Гильдебрант. – Красноярск: ИПК СФУ, 2009. – 162 с.
5. *Наркевич И.П.* Утилизация и ликвидация отходов в технологии неорганических веществ / И.П. Наркевич, В.В. Печковский. – М.: Химия, 1984. – 150 с.
6. *Самарянова Л.Б.* Технологические расчеты в производстве глинозема / Л.Б. Самарянова, А.И. Лайнер. – М.: Металлургия, 1988. – 257 с.
7. *Тарасов А.В.* Общая металлургия / А.В. Тарасов, Н.И. Уткин. – М.: Металлургия, 1997. – 592 с.

СОДЕРЖАНИЕ

1	Введение.....	3
2	Практическое занятие №1. Физико-химические свойства металлов.....	4
3	Практическое занятие №2. Руды и концентраты	13
4	Практическое занятие №3. Процесс обжига.....	25
5	Практическое занятие №4. Процесс плавления. Диаграммы состояния.....	38
6	Практическое занятие №5. Способы получения металлов.....	50
7	Практическое занятие №6. Сталь. Физико-химические свойства стали.....	59
8	Практическое занятие №7. Сплавы. Процесс получения.....	70
9	Рекомендуемый библиографический список	79

РОЛЬ МЕТАЛЛОВ В СОВРЕМЕННОЙ ТЕХНИКЕ

*Методические указания к практическим занятиям
для студентов бакалавриата направления 18.03.01*

Сост.: *С.Н. Салтыкова, М.Ю. Назаренко*

Печатается с оригинал-макета, подготовленного кафедрой
химических технологий и переработки энергоносителей

Ответственный за выпуск *М.Ю. Назаренко*

Лицензия ИД № 06517 от 09.01.2002

Подписано к печати 24.04.2019. Формат 60×84/16.
Усл. печ. л. 4,6. Усл.кр.-отт. 4,6. Уч.-изд.л. 4,1. Тираж 100 экз. Заказ 395. С 147.

Санкт-Петербургский горный университет
РИЦ Санкт-Петербургского горного университета
Адрес университета и РИЦ: 199106 Санкт-Петербург, 21-я линия, 2