

Г.А. Колобов, В.Н. Бредихин
Н.А. Маняк, А.И. Шевелев

МЕТАЛЛУРГИЯ
ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Донецк - 2007

УДК 669.331/334
ББК 30.69
М54

М54 **Металлургия цветных металлов:** / Колобов Г.А., Бредихин В.Н., Маняк Н.А., Шевелев А.И. ДонНТУ – Д.: Издательский дом «Кальмиус», 2007. – с.

ISBN 966-8388-21-6

Авторы: Колобов Г.А., Бредихин В.Н., Маняк Н.А. – (Предисловие; введение; Гл. 1,2,3,4,5,7); Шевелев А.И. - (Гл.6)

Приведена классификация цветных металлов, описаны свойства и области применения важнейших из них. Дано толкование основных терминов, понятий и законов физической химии. Рассмотрены пиро-, гидро- и электрохимические процессы с примерами из металлургической практики. Представлены основные и вспомогательные материалы цветной металлургии: руды, минералы, вторичное сырье, флюсы, окислители, восстановители, топливо, огнеупорные и теплоизоляционные материалы при переработки рудного и вторичного сырья с целью получения цветных металлов и их сплавов.

Книга предназначена для инженерно-технических работников, специализирующихся в области разработки технологии и оборудования металлургических процессов при производстве цветных металлов. Может быть полезна для аспирантов и студентов вузов по специальности металлургия цветных металлов.

Таблиц 130, илл. 90, библи. 189.

ББК 30.69

Non-ferrous Metallurgy: /Kolobov G.A., Bredykhin V.N., Manyak N.A., Shevelev A.I. Don NTU. – Donetsk: Publishing house «Kalmius», 2007. – p.

ISBN 966-8388-21-6

The classification of non-ferrous metals is given, the properties and fields of application of the most important metals are described. The interpretation of main terms, notions and laws of physical chemistry is given. Pyro-, hydro- and electro technical processes accompanied with examples from metallurgical practice are considered. The main and auxiliary materials of non-ferrous metallurgy: ore, minerals, secondary raw materials, fluxes, oxidizing agents, reducing agents, fuel, refractory and heat-insulating materials used in processing ore and secondary materials to produce non-ferrous metals and alloys are presented.

The book is intended for engineers, specialized in the field of developing the technology and equipment of metallurgical processes for production of non-ferrous metals and alloys. It may be useful for post-graduate students and students of universities specialized in non-ferrous metallurgy.

Tables 130, illust 90, bibl 189.

Рецензенты:

Рабинович А.В., докт. техн. наук, проф., заф. Кафедрой МЦМ (НМет АУ);

Рябцев А.Д., докт. техн. наук, проф., профессор кафедры «Электрометаллургия», (ДонНТУ)

Рекомендована к печати учёным советом Донецкого национального технического университета.

ISBN 966-8388-21-6

© Колобов Г.А., Бредихин В.Н.,
Маняк Н.А., Шевелев А.И., 2007
© ЧП «ИД «Кальмиус», 2007

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	7
ВВЕДЕНИЕ.....	9
ГЛАВА 1. МЕТАЛЛЫ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА.....	14
1.1.Строение атомов металлов и неметаллов.....	16
1.2. Валентные состояния металлов.....	22
1.3. Физические свойства металлов.....	27
1.4. Виды элементарных кристаллических ячеек металлов.....	33
1.5. Химические свойства металлов.....	42
1.6. Вытеснение металла металлом из растворов или расплавов их солей.....	44
1.7. « Иды» и другие соединения металлов.....	47
1.8. Гидроксиды металлов.....	49
1.9. Синтез новых элементов.....	52
ГЛАВА 2. КЛАССИФИКАЦИЯ, СВОЙСТВА И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	57
2.1. Классификация цветных металлов.....	60
2.2. Руды и минералы цветных металлов.....	63
2.3. Вторичное сырье цветных металлов.....	64
2.4. Источники образования и ресурсы вторичных цветных металлов.....	71
2.5. Сырьевая база цветных металлов.....	73
2.6. Ресурсы, свойства и области применения цветных металлов.....	75
2.6.1. Алюминий.....	75
2.6.2. Магний.....	124
2.6.3. Титан.....	131
2.6.4. Медь.....	145
2.6.5. Цинк.....	154
2.6.6. Свинец.....	159
2.6.7. Олово.....	173
2.6.8. Никель.....	185
2.6.9. Вольфрам.....	196
2.6.10. Редкоземельные металлы.....	206
2.6.11. Тантал.....	211
2.6.12. Ниобий.....	214
2.6.13. Рений.....	220
2.6.14. Благородные металлы.....	228
2.7. Состояние цветной металлургии в СНГ.....	247
ГЛАВА 3. МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ.....	256

3.1. Обжиг.....	256
3.1.1. Кальцинирующий обжиг.....	256
3.1.2. Окислительный обжиг сульфидных руд и концентратов.....	257
3.1.3. Восстановительный обжиг.....	259
3.1.4. Хлорирующий обжиг.....	259
3.1.5. Фторирующий обжиг.....	260
3.2. Металлургические плавки.....	260
3.2.1. Рудные плавки.....	260
3.2.2. Восстановительная плавка.....	260
3.2.3. Окислительная концентрационная (сульфидная) плавка.....	261
3.2.4. Металлотермическая плавка.....	262
3.3. Рафинировочные плавки.....	263
3.3.1. Ликвационное рафинирование.....	264
3.3.2. Дистилляционное рафинирование.....	264
3.3.3. Окислительное рафинирование.....	265
3.3.4. Хлорное рафинирование.....	267
3.3.5. Сульфидирующее рафинирование.....	268
3.3.6. Карбонильное рафинирование.....	269
3.3.7. Кристаллофизическое рафинирование.....	269
3.4. Промышленные способы обжига и плавки.....	271
ГЛАВА 4. ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ.....	274
4.1. Выщелачивание.....	275
4.2. Выделение металлов из растворов.....	278
4.2.1. Кристаллизация.....	278
4.2.2. Гидролиз.....	282
4.2.3. Осаждение сульфидов металлов.....	284
4.2.4. Цементация.....	286
4.2.5. Осаждение металлов восстановлением водородом.....	290
4.2.6. Экстракция.....	294
4.2.7. Ионообменная технология.....	298
4.3. Вспомогательные процессы.....	307
4.3.1. Перемешивание.....	307
4.3.2. Выпаривание.....	309
4.3.3. Разделение пульпы.....	310
4.3.4. Промывка осадков.....	314
4.3.5. Сушка.....	314
ГЛАВА 5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ.....	316
5.1. Электролитическое осаждение (электролиз с нерастворимым анодом).....	318
5.1.1. Электроосаждение из водных растворов.....	319

5.1.2. Электроосаждение из расплавленных сред.....	319
5.2. Электролитическое рафинирование (электролиз с растворимым анодом).....	322
5.2.1. Электрорафинирование в водных растворах.....	323
5.2.2. Электрорафинирование в расплавленных средах.....	325
ГЛАВА 6. ВТОРИЧНАЯ ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ. ПОДГОТОВИТЕЛЬНЫЕ И ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ	330
6.1. Подготовка лома и отходов цветных металлов к металлургическому переделу.....	331
6.1.1. Сортировка.....	331
6.1.2. Разделка.....	334
6.1.3. Сепарация.....	336
6.1.4. Компактирование.....	346
6.1.5. Сушка и обезжиривание.....	346
6.2. Особенности металлургического передела вторичных цветных металлов.....	347
6.2.1. Плавка вторичных цветных металлов.....	347
6.2.2. Разливка и обработка сплавов.....	351
6.2.3. Производство алюминиевых сплавов из вторичного сырья...	354
6.3. Новые технологии получения изделий из лома и отходов цветных металлов методами ОМД.....	355
6.3.1. Применение вторичных деформируемых сплавов.....	355
6.3.2. Обработка давлением труднодеформируемых сплавов.....	356
6.3.3. Повышение механической пластичности вторичных алюминиевых сплавов термообработкой с последующим деформированием....	358
6.3.4. Гидропрессование малопластичных сплавов.....	359
6.3.5. Применение винтовой экструзии.....	364
6.3.6. Переработка порошковых отходов.....	368
6.3.7. Производство прутков и проволоки из литых заготовок цинка.....	372
6.3.8. Производство специальных профилей из сплавов свинца.....	374
ГЛАВА 7. ОСНОВНЫЕ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПРОЦЕССЫ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ.....	377
7.1. Шихта и металлургическое топливо.....	377
7.2. Огнеупорные и теплоизоляционные материалы.....	379
7.3. Обогащение руд цветных металлов.....	386
7.3.1. Гравитационные методы.....	390
7.3.2. Флотация.....	390
7.3.3. Электромагнитные методы.....	391
7.3.4. Электрические методы.....	393
7.3.5. Специальные методы.....	394
ГЛАВА 8. ТЕРМИНЫ И ПОНЯТИЯ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ.....	399

8.1. Основные понятия.....	399
8.2. Законы термодинамики.....	402
8.3. Растворы, электролиты и электролиз.....	412
ПОНЯТИЯ, ТЕРМИНЫ, ОПРЕДЕЛЕНИЯ.....	421
ЛИТЕРАТУРА.....	437

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящая книга написана как краткий обобщающий материал по технологии и оборудованию используемых при производстве цветных металлов из руды и вторичного сырья.

В книге представлены классификация цветных металлов, металлургические процессы, в т.ч. подготовительные, пиро-, гидрометаллургические. Рассмотрены передовые методы производства продукции повышенной готовности из первичных и вторичных металлов и их сплавов.

Как известно, теоретической основой металлургии является физическая химия, поэтому в книге в сжатой форме представлены основные понятия физической химии, в первую очередь, термодинамика растворов. Сущность и характер металлургических процессов рассмотрены с использованием таких понятий как: физико-химическая система, раствор, электролит, фаза, компонент, равновесие, кинетика, химическое сродство, основные функции состояния системы (внутренняя энергия, энтропия, энтальпия, энергия Гиббса, энергия Гельмгольца), законы термодинамики, электронный потенциал, поляризация и др.

Руды цветных металлов содержат большое количество элементов т.е. руды, как правило, многокомпонентные и с малым содержанием металлов. Технология переработки (обогащение и металлургический передел) таких руд сложна, многоступенчата, требует широкого кооперирования различных переделов как внутри отрасли, так и с химической промышленностью, чёрной металлургией и с другими отраслями.

Современные отрасли промышленности не могут успешно развиваться без использования цветных металлов в различных видах и сочетаниях. Объёмы производства и потребления цветных металлов неразрывно связано с научно-техническим прогрессом, как отдельных областей, так и всего общества в целом.

В основе крупнейших научно-технических и промышленных революций всегда лежали материалы, и в первую очередь, металлы. Сталь обеспечила бурное развитие железных дорог, медь создала условия для стремительного роста электротехники, алюминий и титан подняли авиацию и ракетно-космическую технологию на небывалую высоту, а кремний, индий, германий и галлий совершили революцию в производстве полупроводников для информационных и телекоммуникационных технологий.

Сегодня практически исчезли границы между традиционными и «новыми» материалами: композитами, сплавами, наноматериалами. И это неудивительно, ведь «старые» материалы – постоянно совершенствуются, стремясь соответствовать требованиям времени.

В этом безжалостном соревновании действует лишь одно правило: «материал должен максимально соответствовать предъявляемым требованиям

по качеству и цене. При снижении цен на новые материалы их выход на рынок происходит в следующей последовательности: космическая техника, гражданская авиация, автомобилестроение, производство товаров народного потребления.

Физическая форма использования цветных металлов весьма разнообразна: непосредственно в виде первичных металлов, а также в виде продукции повышенной готовности – проката, сплавов, лигатур, порошков, химических соединений. В промышленности крупнотоннажными цветными металлами являются: алюминий, медь, никель, свинец, цинк, олово. Из них наиболее рециклируемыми металлами (многократно раз используемые по циклу “металл-лом-металл”) являются алюминий, медь, свинец.

Политика в области охраны окружающей среды в наибольшей степени сказывается на развитии металлургии. Снижение массы автомобилей, в первую очередь, связано с применением лёгких сплавов – алюминия, магния, титана, что влечёт за собой снижение выбросов газов.

В двадцать первом веке высокотехнологические металлы займут доминирующее положение. Однако для этого необходимо постоянно вести научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы и сохранить существующие темпы научно-технического прогресса.

ВВЕДЕНИЕ

Металлургия – область науки и техники, а также отрасль промышленности, охватывающие процессы получения металлов из руды или другого сырья, процессы, сообщаемые металлическим сплавам определенные свойства путём изменения их химического состава и структуры, а также процессы придания металлу определённой физической формы. Современный технический прогресс в машиностроении, авиации, энергетике, электронике, химии, атомной, ракетно – космической техники невозможен без расширения областей применения цветных металлов, вовлечения существующих и создания новых металлических сплавов, обладающих более высокими технологическими свойствами.

Цветная металлургия – отрасль металлургии, охватывающая производство цветных металлов и их сплавов, начиная от добычи и переработки сырья и кончая получением готовой продукции – металлов, сплавов, а также полупроводниковых и наноструктурных (ультрадисперсных) материалов.

Металлургия, как ремесло, как способ получения некоторых металлов, известна с древних времён, однако, как наука, металлургия начала складываться в середине XVIII века на основе успехов химии, после открытия М.В.Ломоносовым в 1748г. *закона сохранения массы при химических реакциях*. Последовавшие за тем фундаментальные работы в области собственно металлургии и физической химии сделали возможным не только расширение ассортимента металлов, получаемых и применяемых в технике, но и разработку физико-химических основ целого ряда принципиально новых металлургических процессов, позволяющих получать практически все металлы Периодической системы Д.И.Менделеева.

К металлургии вообще и цветной, в частности, относятся: процессы обработки руд с целью их подготовки к извлечению металлов (дробление, сепарация, окускование и др.), процессы извлечения металлов из руд и других материалов; очистка металлов от нежелательных примесей (рафинирование); производство металлов и сплавов в виде заготовок; термическая, химико-термическая и термомеханическая обработка металлов; обработка металлов давлением и литьё; покрытие в декоративных или защитных целях поверхности изделий из металлов слоями другого металла и диффузионное внедрение в поверхностные слои металлических изделий других металлов и неметаллов. Металлургия включает в себя также *металловедение*.

Металловедение – наука, изучающая строение и свойства металлов и устанавливающая связь между их составом, строением и свойствами.

Что же такое *металл*? В химии под металлами понимают определённую группу элементов, расположенную в левой части Периодической таблицы Д.И.Менделеева. Атомы элементов этой группы характеризуются наличием

внешних, так называемых валентных электронов, непрочно связанных с ядром и обладающих большой свободой движения. Теория металлического состояния рассматривает металл как вещество, состоящее из положительно заряженных ионов Me^{n+} , окружённых отрицательно заряженными частицами -электронами, слабо связанными с ядром. Эти электроны непрерывно перемещаются и принадлежат не одному какому-то ядру, а всей совокупности атомов. Таким образом, характерной особенностью атомно-кристаллического строения металлов является следующее. В определенных местах кристаллической решётки располагаются положительно заряженные ионы, а наружные свободные электроны создают внутри металла "электронный газ", который беспорядочно движется во всех направлениях. Лёгкое перемещение электронов внутри металла и малая их связь с атомами обуславливают наличие у металлов типичных металлических свойств. При химическом взаимодействии между металлами и неметаллами внешние электроны от атомов металла переходят к атомам неметалла. Атом металла превращается при этом в положительный ион, а атом неметалла – в отрицательный.

В технике под металлами понимают вещества, обладающие высокими значениями электро- и теплопроводности, отрицательным температурным коэффициентом электропроводности, способностью хорошо отражать световые волны (что обуславливает их характерный "металлический" блеск и непрозрачность), пластичностью. Определение, данное М.В.Ломоносовым: *"Металлы - суть светлые тела, которые ковать можно"*, не потеряло своего значения и теперь.

Из 114 элементов периодической системы 91 – металлы, из них 87 – цветные. Общее количество металлов в земной коре, составляет около 1/4 её массы, в том числе некоторые из них содержатся в следующих количествах, % (по массе): алюминий 8,1; кальций 3,6; натрий 2,6; магний 2,4; титан 0,57; ванадий 0,02; медь 0,01; никель 0,008; цинк 0,005; олово 0,004; кобальт 0,003; свинец 0,0016; ниобий 0,001; рений $0,05 \cdot 10^{-3}$; хром $8,3 \cdot 10^{-3}$; молибден $3 \cdot 10^{-4}$; гафний $3,2 \cdot 10^{-4}$; серебро, золото $5 \cdot 10^{-7}$.

Масштабы производства металлов не совпадают с их распространённостью в природе и составляют (приводится порядок чисел), тыс.т/год: алюминий $20 \cdot 10^3$, медь $14 \cdot 10^3$; цинк, свинец, олово $(3 \div 5) \cdot 10^3$; никель, магний 10^2 ; цирконий $1,16 \cdot 10^3$; титан 10^3 ; молибден 121; вольфрам 30; сурьма, кадмий, литий, уран, кобальт, $(1 \div 7) \cdot 10^4$; серебро, золото, ртуть, бериллий, висмут $(1 \div 10)$; цирконий (концентрат) 1160; рений $0,05 \cdot 10^{-3}$; ниобий $0,021 \cdot 10^{-3}$; тантал $0,7 \cdot 10^{-3}$; галлий, платина, палладий, индий $(1 \div 50) \cdot 10^{-6}$. Алюминий, медь, цинк, свинец, олово, никель, магний, титан, молибден, вольфрам, кобальт составляют по стоимости более 80%, а по массе - 99% выпускаемой в мире продукции цветных металлов. Необходимо отметить, что цветная металлургия, как отрасль промышленности, производит не только цветные металлы и сплавы, но и серную кислоту, элементарную серу, соду, минеральные удобрения, стройматериалы и другую важную продукцию.

Развитие новых материалов на основе цветных металлов происходит стремительными темпами: композиты с керамической матрицей (СМС),

гибридные материалы, наноматериалы. Своим успехом они обязаны не столько научно-техническому прогрессу, сколько социально-экономическим факторам, поскольку миром правит экономика.

После непродолжительного периода стагнации в мире наметился рост производства и потребления цветных металлов. Это связано с оживлением деятельности в нефтяной и газовой промышленности и возросшими требованиями по переработке лома и отходов.

Политика в области охраны окружающей среды в наибольшей степени сказывается на развитии металлургии. В 20-х годах двадцать первого столетия высокотехнологические металлы займут доминирующее положение.

Данный механизм применим к любой технической новинке, он, прежде всего, касается высокотехнологичных металлов, доля которых в цене конечного продукта может быть весьма значительна. Например, в сверхсплаве CMX5-10, используемом для производства лопастей турбореактивных авиационных двигателей, содержится 6% рения (*Re*), стоимость которого составляет 80% общей стоимости турбины. Однако без этого металла создание мощных турбореактивных двигателей невозможно.

Необходимо тщательно и постоянно отслеживать ситуацию, чтобы избежать кризисов, способных проявиться в краткосрочной, среднесрочной и долгосрочной перспективе.

В качестве примера краткосрочного кризиса можно привести ситуацию, связанную с использованием индия (*In*) при производстве плоских жидкокристаллических (ЖК) экранов. В связи с тем, что в обозримом будущем весь парк компьютеров и телевизоров перейдет на ЖК-экраны, а имеющиеся возможности металлургии не в силах удовлетворить ожидаемый спрос, цена на индий уже поднялась с 70 до 700 долларов за килограмм.

В среднесрочной перспективе то же произойдет с германием (*Ge*), который используется в инфракрасных приборах ночного видения, устройствах высокочастотной электроники с кремний-германиевым (*SiGe*) чипом, мобильных телефонов, сетях Интернета, глобальной системы позиционирования GPS и т.д.

В долгосрочной перспективе (20 лет) возникнет значительная потребность в галлии (*Ga*), в частности для производства светоизлучающих диодов белого цвета, призванных заменить обычные лампы накаливания в рамках политики энергосбережения и охраны окружающей среды.

Огромным потенциалом развития обладает титан (*Ti*). Сегодня мировое производство титана составляет 75 тыс. т в год. Будущее титана во многом зависит от его цены, которая в настоящий момент слишком высока из-за отсутствия новых технологий производства этого металла.

Бурный рост производства цветных металлов значительно обеднил сырьевую базу отрасли. Ухудшается качество руд, снижается содержание в них ценных компонентов, горные работы приходится вести на всё больших глубинах и для их освоения требуются огромные капитальные затраты. В этих условиях важное значение приобретает *вторичная металлургия цветных металлов* – подотрасль цветной металлургии, производящая заготовку,

первичную обработку и металлургическую переработку вторичного сырья - отходы производства и отходы потребления (лом), содержащие цветные металлы и их сплавы. Доля металлов, полученных из вторичного сырья, в общем объёме производства алюминия, меди, цинка, свинца и олова составляет порядка 30%. Термин "вторичный" указывает лишь на происхождение, а не на качество металла, т.е. первичные и вторичные металлы следует различать не по их качеству, а по источникам сырья.

Обозначения величин, приведенных в книге, даны в соответствии с международными стандартами и рекомендациями (приводятся в порядке упоминания в тексте):

металл – *Me*
число степеней свободы – *c*
число компонентов – *κ*
число параметров – *n*
число фаз – *m*
внутренняя энергия – *U*
энтропия – *S*
энтальпия – *H*
энергия Гиббса – *G*
энергия Гельмгольца – *A*
термодинамическая (абсолютная) температура – *T*
объём – *V*
давление – *p*
теплота, тепловой эффект реакции – *Q*
работа – *W*
теплоемкость – *c*
температура в градусах Цельсия – *t*
константа равновесия – *K*, *K_p*, *K_c*
концентрация – *C*, *c*
универсальная газовая постоянная – *R*
константа скорости реакции – *k*
энергия активации – *E*
мольно-объемная концентрация, молярность – *M*
эквивалентная концентрация, нормальность – *n*
мольно-массовая концентрация, моляльность – *m*
водородный показатель – *pH*
активность – *a*
коэффициент активности – *γ*
ионное произведение воды – *K_w*
мольная доля – *N*
химический потенциал – *μ*
постоянная Генри – *z*
степень диссоциации – *α*
электродный потенциал – *E*
число Фарадея – *F*
напряжение разложения – *E_p*
сила тока – *I*
электрическое сопротивление – *r*
коэффициент распределения (при зонной плавке) – *K*
произведение растворимости – *L*
коэффициент распределения (при экстракции, ионном обмене) – *D*
извлечение (степень экстракции) – *η*

полнота извлечения (при ионном обмене) – α
 коэффициент разделения (при экстракции) – β
 коэффициент разделения (селективности) при ионном обмене – T
 критерий Рейнольдса – Re
 число Архимеда – Ar
 продолжительность – τ
 электрохимический эквивалент – k
 количество электричества – q
 химический эквивалент – $k \cdot F$
 выход по току – B_T
 выход по энергии – B_E
 электрическая энергия – W
 плотность тока – D
 степень дробления – i
 магнитная восприимчивость – χ

Текст книги набран двумя шрифтами. Основной текст, напечатанный корпусом. Чтение и изучение только материала, напечатанного корпусом, не нарушает цельности изложения. Петитом набрана часть текста, содержащая развитие и дополнение некоторых положений основного текста, а также материалы справочного характера.

ГЛАВА 1

МЕТАЛЛЫ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Основой современной науки о химических элементах является Периодический закон Д.И.Менделеева, открытый им в 1869г, а отражением закона является Периодическая система химических элементов. В формулировке Д.И. Менделеева Периодический закон гласил: ***“Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов”***.

Своим открытием Д.И.Менделеев впервые показал, что многообразие существующих в окружающем нас материальном мире элементов является не случайный набор, а единая система, *периодическая* по своим свойствам.

Революционные открытия в XIX веке и, особенно, в XX веке, такие как открытие электрона, радиоактивности, изотопов, строение атома не только не поколебали Периодическую систему Д.И. Менделеева, но способствовали глубинному раскрытию её физического смысла.

С познанием законов микромира стало ясно, что периодичность в химических свойствах элементов обусловлена квантовой периодичностью. Теория строения атома Н. Бора, принцип Паули, работы Э. Шредингера, П.Дирака и др. легли в основу квантохимической интерпретации Периодического закона и Периодической системы элементов.

В современной трактовке Периодический закон устанавливает, что свойства химических элементов определяются электронным строением их атомов и закономерно изменяются с изменением заряда ядра атома (порядкового номера элемента) и формулируется следующим образом:

“Свойства элементов и образуемых ими простых веществ находятся в периодической зависимости от заряда ядра атомов элементов”.

Периодический закон Д.И. Менделеева, получивший в настоящее время квантохимическое обоснование, служит основой для фундаментальных и прикладных исследований в металлургии, химии, физике, астрономии, медицине и в других науках. Все новые открытия в области познания строения материи гармонично укладываются в здание, первоначально построенное великим учёным Д.И.Менделеевым, укрепляют его фундамент. Это предвидел и сам Д.И.Менделеев, когда писал ***“...периодическому закону будущее не грозит разрушением, а только надстройки и развитие обещает...”***. Так произошло, когда были открыты предсказанные Д.И.Менделеевым ^{21}Sc , ^{31}Ga , ^{32}Ge , ^{86}At , когда были открыты благородные газы, объединены редкоземельные элементы в семейство лантаноидов.

Дальнейшее развитие и подтверждение общности периодичности закона явилось открытие семейства актиноидов и особенно получение искусственных радиоактивных элементов семейства актиноидов и трансактиноидов.

С момента открытия Периодической системы химических элементов было предложено много вариантов её изображения. Наибольшее распространение получили: длиннопериодическая форма; короткопериодическая форма, предложенная Д.И.Менделеевым и пирамидальная форма (представлены на форзаце).

В Периодической системе Д.И.Менделеева элементы распределены по группам, а в пределах групп - по подгруппам. Различают три категории подгрупп: **главные, побочные и лантаноидно - актиноидные**. Выявить любую из этих подгрупп легко: символы элементов каждой подгруппы расположены по вертикали.

Каждую подгруппу называют по её верхнему элементу. Так, вертикальный столбец элементов *Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra* составляет подгруппу бериллия, главную во II группе, более же короткий вертикальный столбец элементов *Zn, Cd, Hg* — подгруппу цинка, побочную во II группе. В качестве примера лантаноидно-актиноидных подгрупп можно привести: церий *Ce*, торий *Th*, гадолиний *Gd*, кюрий *Cm* и т. д.

Главных подгрупп восемь. Это подгруппы лития *Li*, бериллия *Be*, бора *B*, углерода *C*, азота *N*, кислорода *O*, фтора *F* и неона *Ne*. К подгруппе лития условно добавляют водород *H*, а к подгруппе неона - гелий *He*. Следует иметь в виду, что в некоторых вариантах таблиц водород включают в подгруппу фтора; а в ряде случаев в подгруппу лития или в подгруппу фтора.

Побочных подгрупп десять. Это подгруппы меди *Cu*, цинка *Zn*, скандия *Sc*, титана *Ti*, ванадия *V*, хрома *Cr*, марганца *Mn*, железа *Fe*, кобальта *Co*, никеля *Ni*. Счёт побочных подгрупп следует начинать с подгруппы скандия (побочной подгруппы III группы) и заканчивать подгруппой цинка (побочной подгруппой II группы). Необходимость именно такой последовательности отсчёта будет пояснена ниже.

Лантаноидно-актиноидных подгрупп четырнадцать. Среди учёных нет ещё единого мнения о полной аналогии лантаноидов и актиноидов. Так, например, некоторые учёные склонны размещать торий, протактиний и уран в качестве нижних элементов побочных подгрупп IV-V-VI групп в основной таблице, а остальные актиноиды, вынесенные вниз, рассматривают как особую серию трансурановых элементов.

На долю металлов, которые являются важнейшими материалами в технике, в Периодической системе приходится около 80% от общего числа ныне известных элементов. Однако однозначно отнести элемент к категории металлической или неметаллической (металлоидной) природе, в принципе, неправильно: в каждом элементе в той или иной степени сосуществуют металлические и неметаллические свойства. Поэтому лишь при преобладании тех или иных свойств можно относить элемент к одной из этих категорий. При рассмотрении свойств металлов в обобщённом виде можно наметить условную

границу между элементами металлической и неметаллической природы. После этих определений можно наметить условную границу между металлами и неметаллами.

Все без исключения элементы побочных подгрупп, а также лантаноидно-актиноидных подгрупп относятся к категории металлических. Остается рассмотреть главные подгруппы. Элементы первых двух из них - подгрупп лития и бериллия - металлы. В третьей, главной подгруппе лишь верхний элемент (бор) - неметалл, остальные четыре - металлы. В четвёртой главной подгруппе два верхних элемента (углерод и кремний) - неметаллы, остальные три - металлы. В пятой главной подгруппе три верхних элемента (азот, фосфор, мышьяк) - неметаллы, остальные два - металлы. В шестой главной подгруппе к металлам относится один нижний элемент (полоний). В седьмой и восьмой главных подгруппах металлические элементы отсутствуют. В общей сложности мы насчитываем (условно) 82 элемента металлической природы. «Пограничные» элементы, например бериллий *Be*, алюминий *Al*, германий *Ge*, сурьма *Sb*, полоний *Po*, нельзя считать полноценными металлами. Полноценными неметаллами нельзя считать и их пограничных соседей: бор *B*, кремний *Si*, мышьяк *As*, теллур *Te*, аstat *At*. Такие элементы, которые совмещают в себе металлические и неметаллические свойства, можно называть амфотерными (хотя это название и не соответствует точному смыслу термина).

1.1. СТРОЕНИЕ АТОМОВ МЕТАЛЛОВ И НЕМЕТАЛЛОВ

Элементы металлической и неметаллической природы [1] отличаются строением атомов. Так, атомы большинства металлов имеют во внешнем квантовом (электронном) слое, или, как часто говорят, на внешнем энергетическом уровне, малое число электронов: 1, 2, 3. Лишь германий *Ge*, олово *Sn* и свинец *Pb* имеют во внешнем слое по 4 электрона, сурьма *Sb* и висмут *Bi* имеют во внешнем слое по 5 электронов и только полоний *Po* - 6 электронов. Большой радиус атомов этих шести элементов, расположенных в больших периодах, компенсирует здесь большое число внешних электронов и приводит к типичной для металлов лёгкости их отрыва.

Атомы неметаллов во внешнем слое имеют 4, 5, 6, 7, 8 электронов. Исключение: водород *H* (1 электрон), гелий *He* (2 электрона) и бор *B* (3 электрона). Инертные газы - неметаллы и они составляют главную подгруппу VIII группы.

В химических реакциях атомы обычно приобретают более устойчивую электронную конфигурацию внешнего квантового слоя (конфигурация с 8 электронами). Отсюда следует, что практически **единственная функция элементов - металлов** заключается в отдаче электронов, т.е. **восстановительная** способность (по отношению к реагирующим с ними элементам). Для неметаллов возможна двойная функция: добор электронов во внешний слой до соответствующей устойчивой конфигурации с 2 или 8 электронами (**окислительная** способность) или, подобно металлам, отдача

электронов, т.е. **восстановительная** способность, гораздо менее характерная для неметаллов. Поясним сказанное примерами.

Атом кальция имеет следующее строение электронной оболочки: $\oplus 2|8|8|2$. Практически единственной функцией этого атома является отдача 2 электронов (восстановительная способность) и переход в состояние иона Ca^{2+} со строением электронной оболочки $\oplus 2|8|8$. Образовав этот ион, атом кальция изменил свою электронную оболочку до **инертноподобной**: такую оболочку имеет инертный газ аргон. Очевидно, атомам всех элементов металлической природы свойствен переход в ионное состояние того или иного положительного заряда по схеме:



Элементу с неметаллическими свойствами и имеющему строение оболочки $\oplus 2|8|6$ - атому серы, свойственны две функции. Переход 2 электронов на внешний слой с образованием иона серы S^{2-} со строением электронной оболочки $\oplus 2|8|8$ или отдача (сразу или по стадиям) 6 электронов с образованием иона серы S^{6+} со строением оболочки $\oplus 2|8$. В любом случае, атом серы изменяет свою оболочку, доводя её до инертноподобной (такие оболочки имеют инертные газы аргон и неон). Однако первая функция для элементов - неметаллов значительно типичнее, чем вторая.

Мерой восстановительной способности атома того или иного элемента является **энергия ионизации**. Эта энергия, которая затрачивается на отрыв от атома одного электрона с внешнего слоя и выражается она в килокалориях на грамм-атом (ккал/г-атом). Чем меньше энергия ионизации, тем больше восстановительная способность данного атома, и наоборот. Эта константа от элемента к элементу закономерно уменьшается сверху вниз по подгруппе с возрастанием числа электронных слоев у нижерасположенных элементов и увеличивается слева направо по периоду с возрастанием заряда ядра у элементов расположенных справа. Разумеется, в этих закономерностях наблюдаются и исключения.

Очень малую энергию ионизации имеет цезий и ещё меньшую франций, самый металлический из всех ныне известных элементов. Максимальную энергию ионизации из металлов (240,5 ккал/г-атом) имеет ртуть, максимальную из неметаллов (не считая инертных газов), а именно 415 ккал/г-атом, - фтор, самый неметаллический из всех элементов.

Вместо параметра энергии ионизации иногда используют сходную по смыслу характеристику - **ионизационный потенциал**, который выражается в **электрон-Вольтах на атом (эВ/атом)**. Электрон-Вольт (эВ) - одна из единиц кинетической энергии. Это энергия, приобретённая электроном в электрическом поле с разностью потенциалов в 1В и которая равна 23,06 ккал/г•атом.

Так как энергия ионизации и ионизационный потенциал выражаются в разных единицах кинетической энергии и относятся к разному числу атомов, то

для перевода значения энергии ионизации в значение ионизационного потенциала надо первую величину разделить на коэффициент 23,06 и тогда, ионизационный потенциал цезия равен $89 : 23,06 = 3,88$ эВ/атом.

Руководствуясь Периодической системой элементов Д.И. Менделеева, можно узнать строение электронной оболочки любого элемента, потому что основные её понятия по мере развития представлений о строении атомов постепенно приобретали свой внутренний «физический» смысл. Так, порядковый (атомный) номер любого элемента численно равен положительному заряду ядра. Номер группы равен числу валентных электронов (электронов, участвующих в образовании химических связей) у атомов элементов данной группы. Номер периода совпал с числом квантовых (электронных) слоев в атоме любого элемента этого периода. Следовательно, установив на основе Периодической системы координаты элемента: номер группы, номер периода и порядковый номер элемента, мы многое узнаем о данном элементе. Возьмем, например, кальций (№ 20, IV период, II группа). В его атоме 20 электронов, распределенных на четырёх слоях, при этом только 2 электрона являются валентными. Другой пример цирконий (№ 40, V период, IV группа). В его атоме 40 электронов, распределённых уже на пяти слоях, из них четыре валентных. Но кальций и цирконий находятся в подгруппах разных категорий: кальций - в главной подгруппе II группы, цирконий - в побочной подгруппе IV группы. Какой же физический смысл имеет то обстоятельство, что одни элементы находятся в главной подгруппе, а другие - в побочной, третьи - в семейства лантаноидов и актиноидов? Физический смысл этого различия сводится к следующему.

Каждый новый электрон любого элемента главной подгруппы пополняет внешний слой атома и тогда валентными у такого элемента могут быть лишь электроны внешнего слоя. Очередной электрон любого элемента побочных подгрупп пополняет предвнешний слой атома. Валентными у такого элемента могут быть электроны внешнего и частично предвнешнего слоя. Очередной электрон у элемента лантаноида или актиноида пополняет предпредвнешний слой атома (т.е. третий снаружи) и валентными у них могут быть электроны внешнего частично предвнешнего и предпредвнешнего слоёв. Иными словами, элементам каждой из трёх категорий подгрупп свойствен свой особый порядок заполнения электронной оболочки. Вот почему так важно знать, в какой из этих трёх категорий подгрупп находится интересующий нас элемент.

Возвращаясь к приведенным выше примерам кальция и циркония, можем утверждать, что очередной (20-й) электрон кальция, т.е. тот электрон, который отличает кальций от предшествующего ему калия, достраивает внешний (четвёртый) слой и валентные у кальция только электроны внешнего (четвёртого) слоя. Очередной (40-й) электрон циркония пополнил предвнешний слой, т.е. четвёртый, и валентные у циркония электроны внешнего (пятого) и частично предвнешнего (четвёртого) слоя.

Поскольку такого рода выводы можно сделать о любом элементе Периодической системы (будут изменяться только координатные характеристики), то можно познать электронную оболочку любого элемента, переходя последовательно в порядке их нумерации от одного к другому и определяя по их положению в системе. Следует помнить, что электронная оболочка каждого последующего элемента включает в себя электронную оболочку предыдущего, а также то, что в первом слое может быть максимум 2, во втором - максимум 8, в третьем - максимум 18, в четвёртом - максимум 32 электрона (максимальное число электронов в любом слое равно $2n^2$, где n - номер данного слоя). Выведем указанным приёмом электронные формулы кальция и циркония.

Первые два электрона (первых двух элементов Периодической системы) у водорода и гелия достраивают первый слой до максимума. У элементов II периода (восемь элементов от лития до неона) уже два квантовых слоя, так как эти элементы находятся в главных подгруппах. Их очередные электроны один за другим заполняют внешний слой до максимума. Далее следуют подряд 8 элементов от натрия до аргона включительно. Это элементы III периода, у них уже три квантовых слоя; а так как все эти элементы находятся также в главных подгруппах, то и их очередные электроны один за другим в числе 8 заполняют внешний слой, т.е. третий. Первые восемнадцать элементов показали следующее распределение электронов: $\oplus 2|8|8$.

Далее следуют элементы калий и кальций. Это уже элементы IV периода, у их атомов по четыре квантовых слоя; а так как оба они находятся в главных подгруппах, то их очередные электроны заполняют внешний, т.е. четвёртый, слой. Итак, у первых двадцати элементов 20 электронов распределяются по слоям следующим образом: $\oplus |8|8|2|^{\downarrow}$.

Электронная формула кальция показывает, что первый и второй квантовые слои заполнены до максимума, третий содержит пока 8 электронов и тем не менее началось формирование четвёртого слоя. *Стрелка* указывает, куда поступил очередной (20) электрон кальция; подчеркнуты валентные электроны; число их соответствует номеру той группы, где находится кальций.

Чтобы вывести электронную формулу циркония, последуем тому же принципу рассуждения. Можно начинать этот вывод не с первых элементов Периодической системы, а исходя из уже выведенной электронной формулы кальция, т.е. рассматривать следующие за ним элементы. Из Периодической системы видно, что 10 следующих за кальцием элементов IV периода, начиная со скандия и кончая цинком, все находятся в побочных подгруппах. Это значит, что 10 электронов заполняют предвнешний (третий) слой, доводя его до максимума (18 электронов): $\oplus 2|8|8+10|2$.

Из сказанного ясно, почему счёт побочных подгрупп следует начинать с подгруппы скандия (III гр.). У атомов этой подгруппы начинается «запоздавая» достройка электронами предвнешнего слоя, которая заканчивается у атомов подгруппы цинка (II гр.).

Далее следуют подряд шесть элементов IV периода, начиная от галлия и кончая криптоном. Все они находятся в главных-подгруппах; следовательно, их очередные электроны пополняют внешний, т.е. четвёртый слой, в котором накопится в общей сложности 8 электронов. На этом пополнение четвертого слоя временно остановится. В самом деле, следующие за криптоном следуют рубидий и стронций - элементы V периода, и оболочки их состоят из пяти слоев. Следовательно, очередные 2 электрона этих элементов достраивают внешний, т.е. пятый слой. Итак, у первых 38 элементов наблюдается следующее распределение электронов, $\oplus 2|8|18|8|2$.

Как видим, происходит заполнение пятого квантового слоя, хотя четвёртый слой заполнен ещё не до предела. Следующие два элемента V периода - иттрий и цирконий, находящиеся в побочных подгруппах,— заполняют свой предвнешний, т.е. четвёртый слой (электронная формула циркония, $\oplus 2|8|18|8+2^{\perp}|2$). Выведенная формула показывает, что очередной (40-й) электрон, отличающий данный элемент от предшествующего, достраивает предвнешний слой и валентными являются электроны внешнего и (частично) 3 предвнешнего слоев. В этом основное (важное) отличие в строении атомов элементов побочных подгрупп.

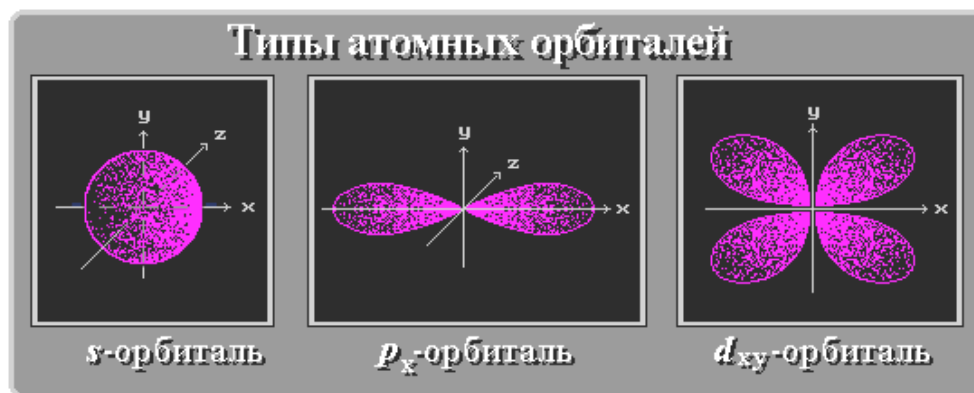
У атомов элементов побочных подгрупп происходит «запоздалое» заполнение очередными электронами предвнешнего квантового слоя с 8 до максимума в предвнешнем слое -18 электронами, т.е. происходит переход от незаполненного слоя к заполненному. Поэтому элементы побочных подгрупп называют ещё переходными элементами.

Продолжая и дальше рассмотрение элементов, мы без труда выведем электронные формулы и для элементов третьей категории - лантаноидов и актиноидов. Например, для церия, первого из лантаноидов, она имеет вид, $\oplus 2|8|18|18+1^{\perp}|8+1|2$. Для лютеция, последнего из лантаноидов, формула будет, $\oplus 2|8|18|18+14^{\perp}|8+1|2$. Аналогично у урана, третьего из актиноидов, электронная формула имеет вид, $\oplus 2|8|18|32|18+3^{\perp}|8+1|2$.

В соответствии со сказанным выше о различии в порядке заполнения электронной оболочки элементов, очередной электрон каждого из лантаноидов и актиноидов заполняет предпредвнешний слой. Не достигшие максимального значения валентные электроны могут находиться в трёх слоях. Число валентных электронов у лантаноидов не выше 4, а у актиноидов — не выше 6. Различие объясняется тем, что у актиноидов предпредвнешний слой находится дальше от ядра, чем такой же слой у лантаноидов. Так как и у лантаноидов и у актиноидов совершается переход электронов от недостроенного предпредвнешнего слоя к достроенному, то и эти элементы также иногда называют переходными.

Следует обратить особое внимание на электронные формулы элементов, полученные на основе положения этих элементов в Периодической системе, и на принципиальное различие в порядке заполнения электронной оболочки главных, побочных и лантаноидно-актиноидных подгрупп.

Дальнейшее изучение электронных оболочек атомов показало, что в пределах квантовых слоев (уровней) электроны распределяются ещё и по подслоям (подуровням), которые обозначаются буквами *s*, *p*, *d*, *f*, как показано ниже.



Электроны разных подслоев (подуровней) отличаются друг от друга формой своего облака. В зависимости от того какой из подуровней достраивается очередным электроном данного элемента, все элементы классифицируют на 4 электронных семейства. К *s*-семейству принадлежат элементы первых двух главных подгрупп, а также водород и гелий; к *p*-семейству принадлежат элементы остальных шести главных подгрупп; элементы всех побочных подгрупп принадлежат к *d*-семейству, а лантаноиды и актиноиды - к *f*-семейству. Следовательно, при более детальном рассмотрении элементов получают не три категории подгрупп, как было сказано в начале, а четыре, в которых число подгрупп составляет арифметическую прогрессию: 2 - 6 - 10 - 14.

У некоторых элементов наблюдается явление провала электрона, т.е. «ускоренная» достройка предвнешнего (или предпредвнешнего) слоя за счёт перехода одного из электронов с внешнего (или с предвнешнего) слоя. Например, распределение электронов у хрома, согласно общей закономерности, должно быть: $\oplus 2|8|8+4|2$ фактически же $\oplus 2|8|8 + \underline{5}|1$; у церия - $\oplus 2|8|18|18+1|8+1|2$, фактически $\oplus 2|8|18|18+\underline{2}|8|2$. На общем числе валентных электронов это явление не отражается, и отмеченная выше закономерность этим не умаляется; ведь наличие в любом правиле исключений из него не снижает значения правила. Однако это явление приводит к тому, что у атомов элементов подгруппы меди преждевременно достигается максимум (18 электронов) в предвнешнем слое за счёт уменьшения числа внешних электронов с 2 до 1. У элементов же подгруппы цинка восстанавливается то число внешних электронов (2), которые имеются у элементов главной, подгруппы II группы. Вот почему подгруппа цинка стоит несколько особняком среди побочных подгрупп и по своему физическому смыслу сродни главной подгруппе.

Известно, что любая подгруппа элементов, в том числе и элементов металлического характера, представляет собой вертикальный ряд элементов-

аналогов по их электронной структуре. Эта аналогия заключается не только в сходстве внешних слоёв и в одинаковом, как правило, числе валентных электронов, но и в одинаковом месте вхождения в оболочку очередного электрона элемента подгруппы. Приведём в качестве примера одну из главных и одну из побочных подгрупп.

а) Главная подгруппа II группы:

№ 4 бериллий	$\oplus 2 \underline{2}^{\downarrow}$
№ 12 магний	$\oplus 2 8 \underline{2}^{\downarrow}$
№ 20 кальций	$\oplus 2 8 8 \underline{2}^{\downarrow}$
№ 38 стронций	$\oplus 2 8 18 2 \underline{2}^{\downarrow}$
№ 56 барий	$\oplus 2 8 18 18 2 \underline{2}^{\downarrow}$
№ 88 радий	$\oplus 2 8 18 32 18 2 \underline{2}^{\downarrow}$

б) Побочная подгруппа III группы:

№ 21 скандий	$\oplus 2 8 8 + \underline{1}^{\downarrow} \underline{2}$
№ 39 иттрий	$\oplus 2 8 18 8 + \underline{1}^{\downarrow} \underline{2}$
№ 57 лантан	$\oplus 2 8 18 18 8 + \underline{1}^{\downarrow} \underline{2}$
№ 89 актиний	$\oplus 2 8 18 32 18 8 + \underline{1}^{\downarrow} \underline{2}$

Эта аналогия в электронной структуре и определяет химическое сходство элементов каждой подгруппы. Что же касается физических свойств (плотность, температура кипения и др.), то в некоторых подгруппах они меняются сверху вниз, например, в подгруппах лития и фтора. В других такая закономерность отсутствует. Объясняется это тем, что **физические свойства присущи простым веществам, элемент же - это вид атомов**. Следует помнить, что одно дело — атом серы или железа (элементы); другое дело - простые вещества тех же названий, в которых атомы в той или иной степени взаимосвязаны и деформированы.

1.2. ВАЛЕНТНЫЕ СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛОВ

Рассматривая валентность у элементов главных подгрупп, можно заметить закономерность, которая относится как к элементам-металлам, так и элементам-неметаллам. Она заключается в том, что элементы нечётных групп проявляют, как правило, нечётные валентности (от 1 до валентности, равной номеру группы); элементы же чётных групп, как правило, чётные (от 2 до валентности, равной номеру группы). Но есть, разумеется, и исключения, табл.1.1.

Таблица 1.1. Значения валентности элементов от номера подгруппы

Номера групп	I	II	III	IV	V	VI	VII
Проявляемая элементами валентность	1	2	1,3	2,4	1,3,5	2,4,6	1,3,5,7

Учитывая эту закономерность, легко написать формулы оксидов и гидроксидов для интересующих нас металлов: $\text{Э}_2\text{O}$ и ЭOH — I гр.; ЭO и Э(OH)_2 — II гр.; $\text{Э}_2\text{O}$ и ЭOH , $\text{Э}_2\text{O}_3$ и Э(OH)_3 — III гр.; ЭO и Э(OH)_2 , ЭO_2 и Э(OH)_4 — IV гр. и т. д. (Э — любой элемент). Разумеется, некоторые из этих оксидов и гидроксидов могут быть неустойчивыми и потому или не получены, или не имеют практического значения; другие устойчивы и практически важны. Например, для алюминия (III гр.) оксид Al_2O и гидроксид Al(OH) неизвестны, но уже для таллия, элемента той же группы, известны: Tl_2O и TlOH наряду с Tl_2O_3 и Tl(OH)_3 .

Для элементов побочных подгрупп эта закономерность нетипична. Обычно они проявляют самые различные валентности, у большинства от 2 до валентности, равной номеру группы. В интервалах этих валентностей могут быть и пробелы, т.е. ещё неизвестные или принципиально невозможные валентные состояния. Например, у хрома наблюдаются валентности 2, 3, 4, 6 и имеются соответственно оксиды: CrO , Cr_2O_3 , CrO_2 и CrO_3 . Марганец проявляет валентности 2, 3, 4, 6, 7, образуя оксиды: MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , MnO_3 , Mn_2O_7 . Конечно, среди таких наборов валентных состояний данного элемента одни более типичны для него, другие — менее. Элементом побочных подгрупп VIII группы также свойственны переменные валентности от 2 и выше. Однако у большинства из них высшие валентности не достигают номера группы. Так, для железа известны валентные состояния 2, 3, 6, для никеля — 2, 3, 4. Только у рутения и осмия высшие валентности равны номеру группы (высшие оксиды: RuO_4 и OsO_4). Элементы I группы представляют исключение из общей закономерности, отмеченной для элементов побочных подгрупп. Их «набор» валентностей колеблется от 1 до 3, но высшая валентность (3) здесь превышает номер группы. Так, медь образует оксиды: Cu_2O , CuO и Cu_2O_3 (неустойчив) и соответственно гидроксиды: CuOH , Cu(OH)_2 . У серебра имеется оксид Ag_2O , AgO и гидроксид AgOH . Золото образует оксиды: Au_2O и Au_2O_3 и гидроксиды: AuOH и Au(OH)_3 .

Побочные элементы II группы всегда двухвалентны: оксиды и гидроксиды цинка — ZnO , Zn(OH)_2 , кадмия — CdO и Cd(OH)_2 , ртути — HgO и Hg(OH)_2 . В соединениях фактически одновалентной ртути, например Hg_2O , Hg_2Cl_2 , этот элемент двухвалентен, что отражается в структурных формулах:



Интересные закономерности в изменении валентных состояний можно проследить, рассматривая элементы-металлы побочных подгрупп сверху вниз по периодам (табл. 1.2).

Из табл.1.2. видно, что у первых пяти элементов побочных подгрупп IV периода высшие валентности возрастают в соответствии с номерами групп; у последующих пяти элементов того же периода высшие валентности снижаются и не соответствуют уже номерам групп (кроме цинка). Одновременно наблюдается тенденция к повышению устойчивости низших валентностей.

Таблица 1.2. Изменение валентного состояния у металлов побочных групп

Группы	Элементы IV периода	Наборы валентных состояний				
III	<i>Sc</i>		(2)	<u>3</u>		\
IV	<i>Ti</i>		2	(3)		\
V	<i>V</i>		(2)	3	(4)	<u>5</u> \
VI	<i>Cr</i>		(2)	3	4	<u>6</u> ↓
VII	<i>Mn</i>		2	3	4	<u>6</u> (7)
VIII	{ <i>Fe</i>		2	<u>3</u>		(6) /
	{ <i>Co</i>		<u>2</u>	3		(5?) /
	{ <i>Ni</i>		<u>2</u>	(3)	(4)	/
I	<i>Cu</i>	1	<u>2</u>	(3)		↓
II	<i>Zn</i>		<u>2</u>			

Так, у марганца оксид Mn_2O_7 неустойчив, а наиболее типичным является оксид MnO_2 . У железа оксид FeO_3 не получен, этот оксид «проявляется» только в солях соответствующей ему железной кислоты H_2FeO_4 , а наиболее типичен - оксид Fe_2O_3 . У кобальта, никеля и меди типичны лишь низшие оксиды (CoO , NiO , CuO). Эта тенденция ослабевает у нижних аналогов этих элементов, что видно из следующих сопоставлений в табл.1.3.

Таблица 1.3. Типичные оксиды металлов побочных групп

VII группа	VIII группа	I группа
↑ Mn_2O_7 (неустойчив)	↑ FeO_4 (не получен; неустойчив)	↑ Cu_2O_3 (неустойчив)
↓ Re_2O , (устойчив)	↓ OsO_4 (устойчив)	↓ Au_2O_3 (устойчив)

Объясняется это тем, что по мере увеличения числа электронных слоёв разность в значениях энергии электронов на смежных слоях всё уменьшается. Этим облегчается «возбудимость» электронов, т.е. переход их на более далекие от ядра слои и превращение их из не валентных в валентные.

У лантаноидов могут быть валентны оба электрона внешнего (6-го) слоя, 1 электрон из предвнешнего (5-го) слоя и у некоторых - 1 электрон из предпредвнешнего. Следовательно, их максимальная типичная валентность- 3 (у некоторых - 4).

У аналогичных по строению атомов актиноидов могут быть валентные оба электрона из внешнего (7-го) слоя, 1 электрон из предвнешнего (6-го) слоя и уже от 1 до 3 электронов из предпредвнешнего (5-го) слоя. Следовательно, их максимальная (наблюдаемая, только у урана, нептуния и плутония) максимальная валентность - 6, минимальная – 3, а у некоторых даже - 2.

При детальном рассмотрении изменения валентных состояний у лантаноидов и актиноидов, наряду с отмеченным выше отличием, обнаруживается и более глубокое сходство, выражающееся в наличии у тех и других так называемой внутренней периодичности (табл.1.4).

Таблица 1.4. Изменения валентного состояния у лантаноидов и актиноидов

La	№ 58						№ 64							№ 71
	<i>Ce</i>	<i>Pr</i>	<i>Nd</i>	<i>Pm</i>	<i>Sm</i>	<i>Eu</i>	<i>Gd</i>	<i>Tb</i>	<i>Dy</i>	<i>Ho</i>	<i>Er</i>	<i>Tu</i>	<i>Yb</i>	<i>Lu</i>
<u>3</u>					(2)	2							2	
<u>3</u>	3	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	3	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>
	<u>4</u>	4						4	4?					
<i>Ac</i>	№90						№96							№103
	<i>Th</i>	<i>Pa</i>	<i>U</i>	<i>Np</i>	<i>Pu</i>	<i>Am</i>	<i>Cm</i>							<i>Lw</i>
	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)								
3	(3)	(3)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3?
	4	4	<u>4</u>	4	<u>4</u>	4		4						
		5	(5)	<u>5</u>	(5)	(5)								
		<u>6</u>	(6)	(6)	(6)	(6)	мало исследованы							

В каждом из рядов наблюдается тенденция к повторению валентных состояний, начиная с восьмого от начала ряда элемента. Так, тербий (№ 65) повторяет набор валентных состояний церия (№ 58), иттербий (№ 70) - европия (№ 63). Лютеций (№ 71) только трехвалентен, как и гадолиний (№ 64). Среди актиноидов (полные валентные состояния последних шести из них еще не изучены) берклий (№ 97) повторяет валентные состояния тория (№ 90).

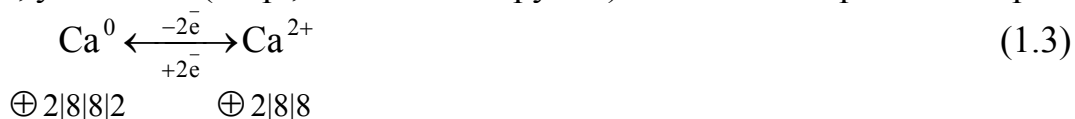
Впрочем, явление внутренней периодичности, совершенно бесспорное для лантаноидов, в принципе, не исключается и для актиноидов, но оно мало изучено.

На основе приведенных наборов валентных состояний можно утверждать, что высший устойчивый оксид церия - CeO_2 , урана - UO_3 , плутония - PuO_2 и т.д. Очевидно, помещение лантаноидов в одну клетку с трёхвалентным лантаном, как это имело место в прежних таблицах Периодической системы, ныне уже неправильно. Что же касается актиноидов, то помещение их в одну клетку с трёхвалентным актинием было бы вопиющей несправедливостью по отношению к ним. Вот почему рекомендуемый сейчас термин «актиноиды» (буквально «подобные актинию») вместо ранее принятого «актиниды» противоречит смыслу термина. Термин «лантаноиды» (буквально «подобные лантану») вместо прежнего «лантаниды» в этом смысле более правомочен.

Эти элементы более сходны с лантаном, чем актиноиды с актинием. Термины «лантаниды» и «актиниды» (буквально «потомки лантана, актиния») ныне избегают, так как окончание «иды» обозначает, что это относится к соединениям металлов с неметаллами.

Следовательно, свойства любого металла определяются в изменениях валентных состояний от металлического электронейтрального состояния до положительной валентности (заряда), отвечающей, как правило (но, разумеется, с исключениями), номеру группы Периодической системы.

Так, у кальция (II гр., главная подгруппа) возможны переходы в пределах:



У марганца (VII гр., побочная подгруппа) возможны переходы в пределах:



У любого же неметалла свойства определяются в более широких границах изменения валентных состояний: от предельно возможной отрицательной валентности, через электронейтральное состояние (отвечающее простому веществу) до предельного положительного заряда, отвечающей (с исключениями) номеру группы. Так, у серы (VI гр.) возможны переходы в пределах:



Правило, что сумма высших положительных и отрицательных валентностей элемента равна восьми, на элементы-металлы не распространяется, т.к. у металлов нет отрицательных валентных состояний. Наблюдаемое в главных подгруппах закономерное увеличение размеров атомов элементов сверху вниз по подгруппам (в связи с увеличением числа квантовых слоёв элементов, расположенных в разных периодах) в отношении побочных подгрупп несколько нарушается. От верхнего элемента к среднему радиус атомов в побочных подгруппах увеличивается в соответствии с общей закономерностью; у среднего же и нижнего элементов (хотя они и находятся в разных периодах и имеют неодинаковое число квантовых слоев) радиусы атомов близки. Причина нарушения состоит в том, что после первого побочного элемента VI периода (лантана) следуют 14 элементов-лантаноидов, лишь для удобства вынесенных в низ таблицы. У последних, в связи с поступлением их очередных электронов в более близкий к ядру предпредвнешний слой, радиусы атомов постепенно уменьшаются. Это

лантаноидное сжатие отразится на последующих нижних элементах побочным подгрупп, начиная с гафния, и скомпенсирует возрастание числа квантовых слоев у них (шесть слоёв) по сравнению с их аналогами по V периоду (пять слоёв). В результате и характер нижних элементов побочных подгрупп «подтягивается» к характеру их верхних соседей по V периоду. Верхние же элементы побочных подгрупп IV периода окажутся по своим свойствам в значительном отрыве от свойств нижних пар. Сказанное иллюстрируется табл.1.5, в которой стрелками показано увеличение размера атомов.

Таблица 1.5. Характер изменения размера атомов по периодам

Периоды	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II
IV	<i>Sc</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe Co Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>
V	↓ <i>Y</i>	↓ <i>Zr</i>]	↓ <i>Nb</i>]	↓ <i>Mo</i>]	↓ <i>Tc</i>]	↓ ↓ ↓ <i>Ru Rh Pd</i>]	↓ <i>Ag</i>]	↓ <i>Cd</i>]
VI	<i>La</i> ¹⁾	<i>Hf</i>]	<i>Ta</i>]	<i>W</i>]	<i>Re</i>]	<i>Os Tr Pt</i>]	<i>Au</i>]	<i>Hg</i>]
VII	<i>Ac</i> ²⁾	<i>Ku</i>						

¹ Вклинившиеся лантаноиды.

² Вклинившиеся актиноиды.

Подобно тому, как следующий за лантаноидами гафний (№72) располагается в основной таблице в VI периоде в побочной подгруппе IV группы, точно так же синтезированный элемент № 104, следующий непосредственно за актиноидами, должен занять место в основной таблице в VII периоде в побочной подгруппе IV группы (под гафнием).

1.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Все твёрдые металлические вещества имеют кристаллическое строение с упорядоченным расположением их структурных частиц. В зависимости от природы этих частиц, т.е. являются ли они молекулами, атомами или ионами, кристаллические решётки принято классифицировать как: молекулярные, атомные, ионные (координационные). Однако существуют ещё металлические решётки у металлов. Что же представляют собой структурные единицы решёток этого четвёртого типа, какова их природа?

• **Электроотрицательность** - способность атома удерживать внешние (валентные) электроны. Она определяется степенью притяжения этих электронов к положительно заряженному ядру. Это свойство проявляется в химических связях, рис.1.1, как смещение электронов связи в сторону более электроотрицательного атома.

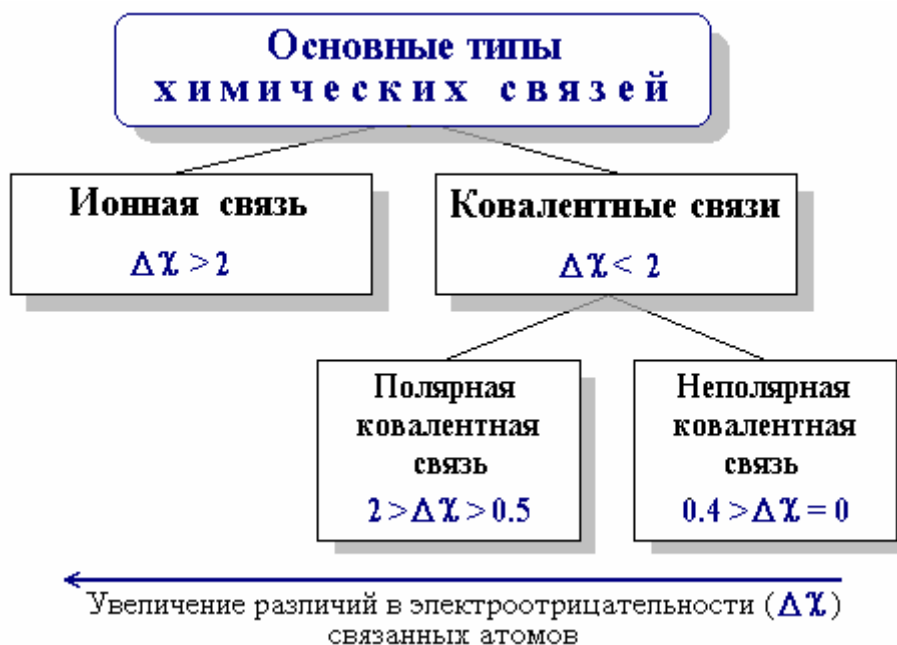


Рис.1.1. Типы химических связей

Электроотрицательность атомов, участвующих в образовании химической связи, - один из главных факторов, который определяет не только тип, но и свойства этой связи, и тем самым влияет на характер взаимодействия между атомами при протекании химической реакции. В шкале относительных электроотрицательностей элементов Л.Полинга (рассчитанных на основании зависимости энергий связей от различий в электроотрицательностях связываемых атомов) металлы и элементы-органогены располагаются в следующий ряд:

элементы	<i>K</i>	<i>Na</i>	<i>Li</i>	<i>Mg</i>	<i>H</i>	<i>S</i>	<i>C</i>	<i>J</i>	<i>Br</i>	<i>Cl</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>F</i>
электроотрицательность, χ	0,8	0,9	1,0	1,2	2,1	2,5	2,5	2,5	2,8	3,0	3,0	3,5	4,0

Электроотрицательность элементов растёт слева направо вдоль периода и снизу вверх в группах Периодической системы Д.И.Менделеева. Принято считать, что в «узлах» металлической решётки находятся положительные ионы металлов, окруженные электронами. Эти объединенные электроны более или менее свободно перемещаются между ионами, не теряя в то же время связи с ними; поэтому выйти за пределы решётки при обычных условиях они не могут. Их называют полусвободными электронами или «электронным газом». Отсюда и присущие для металлов свойства: электро- и теплопроводность, способность отражать световые лучи (блеск металлов) и радиоволны (основа радиолокации), серовато-серебристый (у некоторых золотистый) цвет, пластичность, ковкость, механическая прочность. Электроны, подходя при своём перемещении к тому или иному иону, образуют с ним на мгновение атом, однако последний снова распадается на ион и электроны. Через мгновение такой же непрочный атом возникает в другом

месте решётки и снова распадается и т.д., атомы как бы обмениваются своими электронами. Поэтому структурные частицы металла представляют собой по существу то ионы, то атомы, или, так сказать, в среднем ион-атомы. Их условно изображают символом $M^{n+} \cdot n\bar{e}$, где точка - знак связи, n - заряд иона (рис.1.2.а).

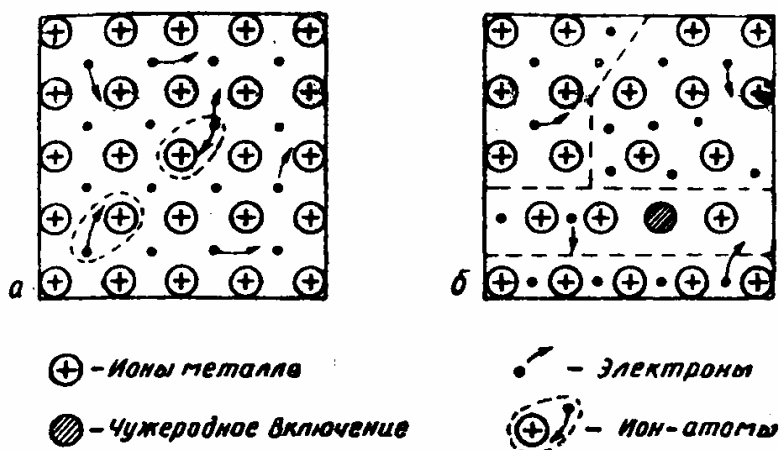


Рис.1.2. Схематическое изображение металлического типа решётки
а — идеальная; б — искажённая

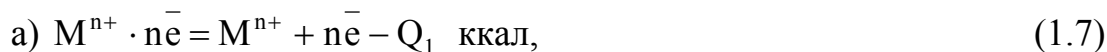
Природа металлической связи, удерживающей эти структурные частицы в узлах решётки, особая. Эту связь нельзя назвать ковалентной связью (прочно связывающей атомы при помощи общей электронной пары), не назовёшь её и электровалентной, прочно связывающей частицы противоположных зарядов. Наблюдается эта связь только в твёрдом металле. Электронные пары металлов состоят, как и у инертных газов, из одноатомных молекул, связанных друг с другом только слабыми силами межмолекулярного взаимодействия.

Принято считать, что в металле имеется равновесие между ион - атомами, ионами и электронами, которое можно изобразить так:



Процесс образования металлической связи между ионами и электронами сопровождается выделением теплоты; обратный процесс расщепления ион - атомов поглощением теплоты. У разных металлов тепловой эффект и прочностные связи — различны.

Рассмотрим упрощенно процесс соединения металла с неметаллом по стадиям:



В итоге имеем:

$$M^0 + D^0 = M^n + D^{n-} + (Q_2 + Q_3 - Q_1) \text{ ккал}, \quad (1.10)$$

где, D^0 — неметалл; D^{n-} — отрицательный ион; $M^{n+}D^{n-}$ — химическое соединение; $M^{n+} \cdot n\bar{e}$ ($=M^0$) — металл. Чтобы образовалось химическое соединение, в котором металл находится уже в форме иона M^{n+} , требуется:

- а) разрыв металлической связи с образованием ионов и электронов;
- б) присоединение электронов к атому неметалла с образованием отрицательного иона;

в) объединение разных зарядов ионов и образование электронейтральной молекулы. Стадия а) требует затраты энергии, стадии б) и в) протекают с выделением энергии. Если энергия $Q_2 + Q_3 > Q_1$, то металл может самопроизвольно перейти в ионное состояние, образовав химическое соединение. Этим отличаются химически активные металлы, например щелочные. Металлическое состояние их энергетически неустойчивое и в природе они встречаются в виде различных соединений. Если же энергия $Q_2 + Q_3 < Q_1$, то перехода металла в состояние химического соединения обычно не происходит, т.е. металлическое состояние для него предпочтительнее. Такие неактивные металлы встречаются в природе в свободном состоянии.

Энергия теплового движения электронов в металле недостаточна для того, чтобы они могли самопроизвольно выйти за пределы металлической решетки. Но при приложении к металлу достаточной энергии электроны покидают металлическую решётку и металл приобретает избыточный положительный заряд. Так, например, при сильном нагревании металлов наблюдается термоэлектронная эмиссия (испускание электронов под воздействием температуры) — процесс, используемый в кинескопах телевизоров, радиолампах и других электровакуумных приборах.

Выход электронов наблюдается и при воздействии на металл потоком света. Это явление называют **фотоэлектрическим эффектом**, которое было открыто в 1887г. Г.Герцем и детально изучено русским учёным А.Г.Столетовым. Наиболее активные металлы (щелочные) проявляют этот эффект даже при воздействии на них светом видимого спектра. Менее активные металлы испускают электроны только под действием света ультрафиолетового спектра, обладающего более высокой энергетикой. На фотоэлектрическом эффекте основаны **фотоэлементы** — приборы, которые превращают световую энергию в электрическую, рис. 1.3.

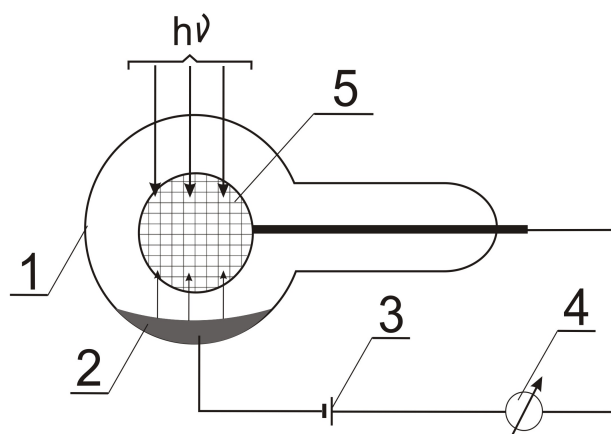


Рис. 1.3. Схема работы фотоэлемента

1– стеклянный сосуд с инертным газом; 2– катод (слой цезия);
3 - источник тока; 4 – гальванометр; 5 – платиновый сетчатый анод;
↓↓↓ $h\nu$ - кванты света; ↑↑↑ - фотоэлектроны.

При контакте или спае (сварки) двух различных металлов в точке контакта (спае) создаётся контактная разность потенциалов. Её возникновение объясняется тем, что «давление» (концентрация) «электронного газа» в разных металлах различная. Величина этой разности потенциалов называется *термоэлектродвижущей силой (ТЭДС)*, а её величина зависит от температуры спаев. Разумеется, течение электронов (электроток) возможна лишь в замкнутой цепи, составленной из двух металлических (разных) проводников и только при условии разности температур двух спаев. На этом явлении основана работа *термопар*, приборов для измерения температуры, рис.1.4.

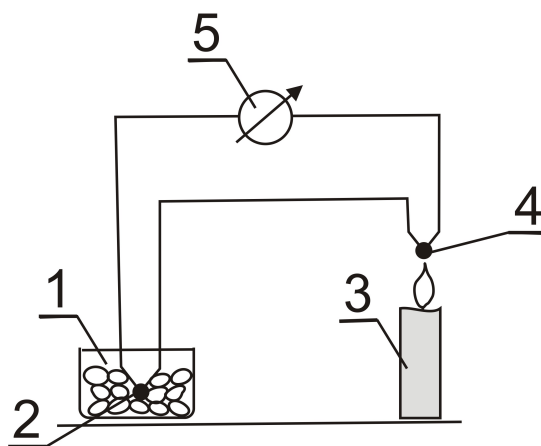
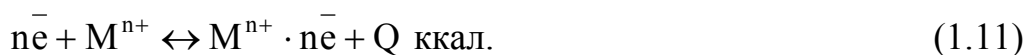


Рис. 1.4. Схема работы термопары

1-сосуд с тающим льдом ($t_1 = 0^\circ \text{C}$); 2-холодный спай; 3- источник тепла;
4-измеряемая температура (горячий спай); 5– гальванометр;



На сдвиг равновесия влияет также контакт металла с водой или раствором соли. Рассмотрим случай, когда металл погружён в воду. Своими отрицательными полюсами полярные молекулы воды “вытягивают” положительные ионы металла из кристаллической решётки и уводят их в раствор в виде уже гидротированных ионов. Начинается процесс «растворения» металла, напоминающий по своему механизму растворение кристалла соли, когда одна молекулы воды - одним полюсом, а другая – другим - вырывают с поверхности кристалла положительные и отрицательные ионы соли и постепенно переводят их в раствор. Однако молекулы воды не в состоянии отнять электроны из кристаллической решётки металла, поэтому после перехода в раствор положительных ионов металла с поверхностного слоя оставшийся металл зарядится избыточным отрицательным зарядом (рис.1.5). Ионы металла находятся под действием силы притяжения их молекулами воды и силы, стремящейся вернуть их обратно в металл, т.е. будут одновременно протекать два противоположных процесса: растворение металла и осаждение его ионов из раствора.

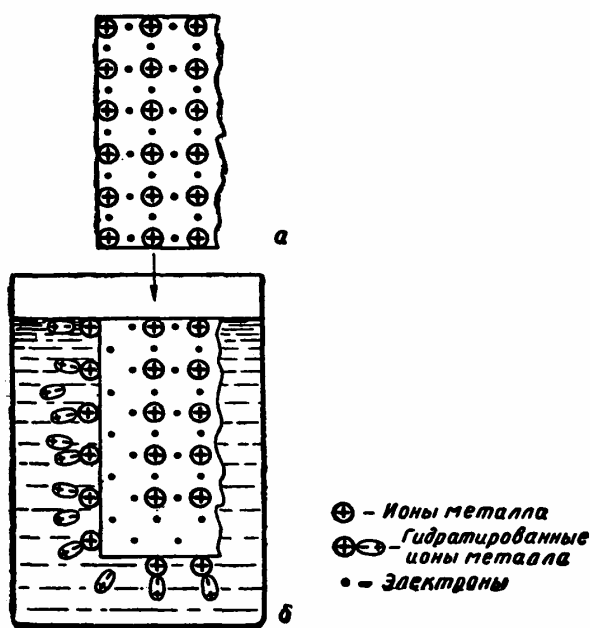


Рис. 1.5. Схема образования двойного электрического слоя на границе металл-вода

а – до погружения в воду; *б* – после погружения в воду

Это приведёт рано или поздно к равновесию, которому отвечает наблюдаемый на разделе двух фаз (металл - вода или раствор) так называемый абсолютный равновесный электродный потенциал ε , с образованием двойного электрического слоя.

Так как у разных металлов заряд и размеры ионов, степень гидратации последних, а также давление «электронного газа» различны, то неодинаковы и

соотношения скоростей растворения и осаждения, неодинаково «положение» равновесия. В силу этого отличаются друг от друга и величины электродных потенциалов: наибольшей абсолютной величины они достигают у щелочных металлов, наименьшей - у неактивных и благородных.

Если в воду, в которую погружён какой-либо металл, добавить какую-либо растворимую соль этого металла, содержащую его ионы, то обратный процесс осаждения ионов из раствора по принципу Ле Шателье усилится (в ущерб процессу растворения). Положение равновесия изменится, а величина потенциала уменьшится, притом тем значительнее, чем больше ионов металла введено в раствор. Следовательно, величина абсолютного электродного потенциала ε каждого металла в принципе переменна.

Примеси и чужеродные включения в кристаллическую решётку металла затрудняют перемещение электронов, которые снижают тепло-, электропроводность и пластичность, но повышают твёрдость.

1.4. ВИДЫ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК МЕТАЛЛОВ

Взаимное расположение в кристалле металла структурных частиц ионов, их упрощённо считают шарообразными, называют *упаковкой*. Наиболее устойчивой и, следовательно, наиболее вероятной упаковкой, в смысле образования, будет такая, при которой обеспечивается наилучший обмен электронами, что возможно при большей плотности расположения частиц, т.е. при минимуме пустых промежутков. При одинаковых радиусах всех структурных частиц в любом металле, наибольшую плотность обеспечивают следующие виды кристаллических металлических решёток: ***плотнейшая кубическая гранецентрированная*** и ***плотнейшая гексагональная*** (рис.1.6). В обоих случаях 74% общего объёма заполнены частицами. Большинству технически важных металлов присущи упаковки именно этих двух видов. Многие металлы обладают менее плотной решёткой - ***кубической объёмноцентрированной***. В такой решётке частицы заполняют 68% общего объёма. И только у отдельных металлов наблюдаются более сложные решётки других видов, ещё менее плотные.

Кубическую гранецентрированную решётку образуют при кристаллизации металлы: алюминий, индий, свинец, γ -железо, родий, иридий, никель, палладий, платина, медь, серебро, золото. ***Координационное число (К.Ч.)*** такой решётки равно 12. Координационным числом называют число соседних атомов (ионов), находящихся на равном и притом ближайшем расстоянии от атома (иона), условно избранного за «центральный».

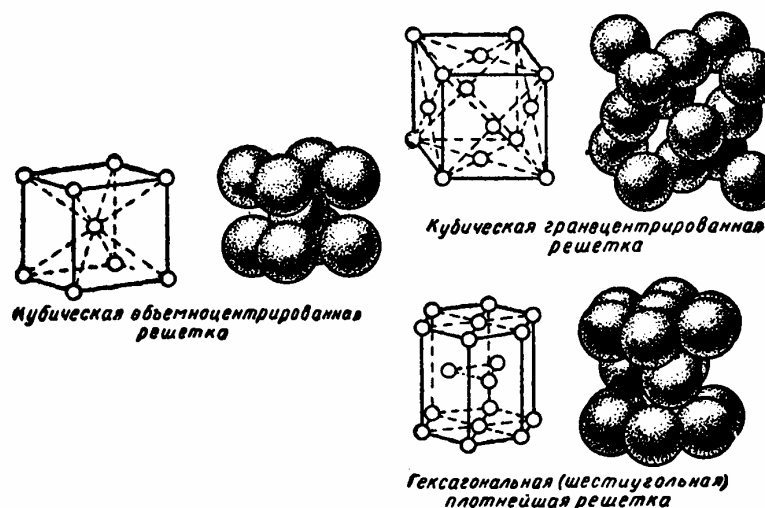


Рис.1.6. Виды кристаллических решёток металлов

Гексагональной, плотнейшей решёткой (координационное число равно 12) обладают: бериллий, магний, цинк, кадмий.

Кубической, объёмноцентрированной решёткой (координационное число равно 8) обладают: литий, натрий, калий, барий, ванадий, молибден, тантал, хром, вольфрам.

Часто пользуются понятием плотность упаковки (П.У.), что означает число полных атомов металла, приходящихся на одну элементарную кристаллическую ячейку. При определении П.У. следует учитывать, что атомы, находящиеся в углах решётки или в центрах граней, принадлежат одновременно тому или иному числу (8,2,6) соседних ячеек.

Из рис.1.6. следует, что для кубической объёмно-центрированной решетки $П.У. = 1 + 8/8 = 2$; для кубической гранецентрированной $П.У. = 8/8 + 6/2 = 4$; для гексагональной плотнейшей $П.У. = 12/6 + 2/2 + 3 = 6$.

Так как ион - атомы не являются жесткозакреплёнными в узлах решётки, а совершают колебательные движения относительно центров узлов, то фактический объём, занимаемый частицами в элементарной кристаллической ячейке, всегда больше их истинных размеров. Поэтому различают истинные радиусы частиц и эффективные (кажущиеся).

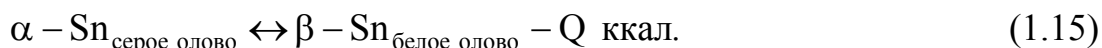
Аллотропия металлов. У некоторых металлов кристаллическая решётка может перестраиваться из одного вида в другой. Обычно это происходит при изменении температурных условий. В таких случаях говорят, что данный элемент существует в разных *аллотропных* формах или видоизменениях. Иногда явление аллотропии (*полиморфизма*) вызывается не перестройкой решётки из одного типа в другой, а некоторым изменением константы решётки, т.е. кратчайшего расстояния между частицами, при сохранении её вида.

Разные аллотропные видоизменения одного и того же металла могут значительно отличаться своими свойствами и устойчивостью. В силу последнего обстоятельства переход из одного видоизменения (формы) в другое сопровождается выделением или поглощением теплоты. Покажем это на

примере четырёх аллотропных видоизменений: α (альфа), β (бета), γ (гамма), имеющих у железа:

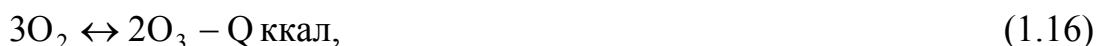


Другим примером может служить взаимный переход двух аллотропных видоизменений олова:



Из этого следует, что для существования каждой аллотропной формы имеются свои оптимальные (наиболее благоприятные) внешние условия: температура, давление. Влияние давления объясняется тем, что разные аллотропные формы элемента могут обладать неодинаковой плотностью и, следовательно, различным объёмом.

Аналогичная картина наблюдается и при взаимных переходах неметаллов, а также химических соединений из одной аллотропной формы в другую, если таковые формы у них имеются, например:



Число разъединённых валентных электронов, заряд ионов, размер структурных частиц (ион - атомов), плотность упаковки зависят от вида элементарной кристаллической ячейки, что оказывают заметное влияние на физические и механические свойства металлов. Такие параметры, как плотность, твёрдость, пластичность, сжимаемость, температура плавления и кипения, теплоёмкость, термическое расширение, тепло- и электропроводность, магнитные свойства при одинаковом типе кристаллической решётки у различных металлов различны. Металлы, имеющие решётки с малой плотностью упаковки, т.е. большие межатомные расстояния и малые заряды ионов, как правило, мягкие, легкоплавкие и обладают малой удельной массой. Это, в первую очередь, щелочные металлы.

На рис. 1.7 и 1.8. представлены изменения плотности (удельных масс) и температуры плавления металлов главных подгрупп (ГПГ) и побочных подгрупп (ППГ) периодической системы. На рис. 1.7 видно, что по периодам плотность сначала возрастает, затем снижается; плотность металлов IV и V периодов сравнительно близка друг к другу, плотность же металлов VI периода

значительно выше (влияние лантаноидного сжатия); максимум плотности во всех периодах приходится на металл VII-VIII групп.

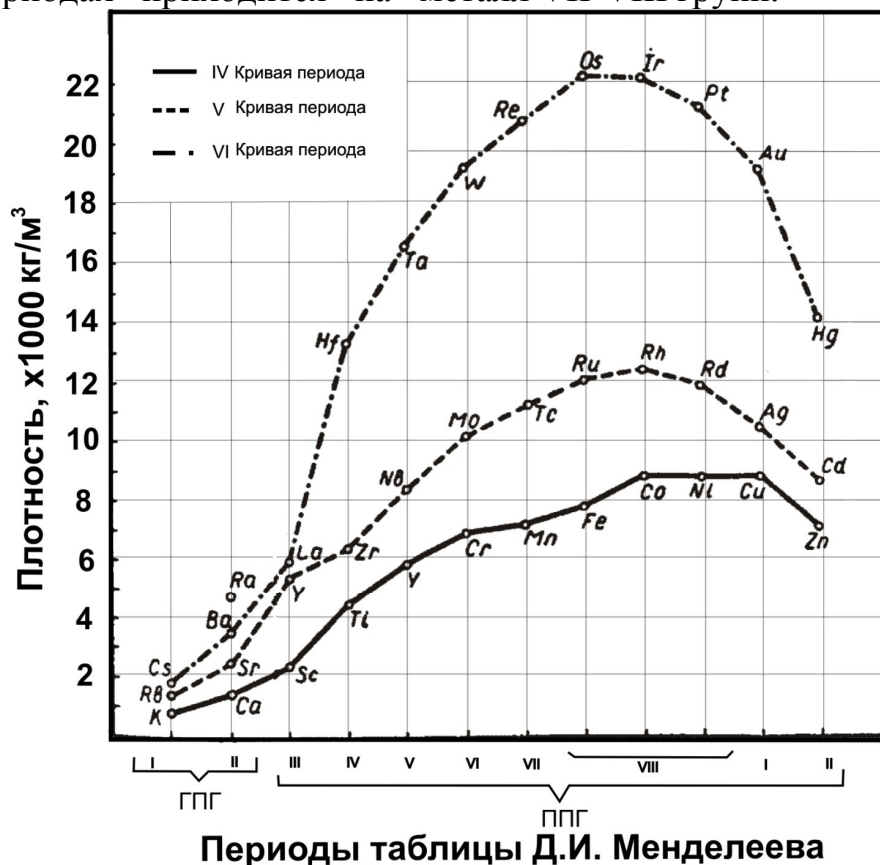


Рис. 1.7. Изменение плотности металлов по периодам
ГПГ- главная подгруппа, ППГ- побочная подгруппа.

Наибольшей плотностью обладают металлы, кг/м^3 : осмий - 22500; иридий - 22400; платина - 21500; рений - 20900; вольфрам - 19300; золото - 19300, тантал - 16500. Наименьшую плотность имеет щелочной металл литий - 500.

На рис.1.8. видно, что температура плавления по периодам сначала возрастает, а затем уменьшается. Максимумы приходятся в V и VI периодах на металлы V-VI-VII групп; температура плавления металлов V и VI периодов близка друг к другу, значительно превышая температуру плавления металлов IV периода. Наибольшей температурой плавления обладают, $^{\circ}\text{C}$: вольфрам - 3370; рений - 3170; тантал - 3000; осмий - 2700; наименьшей обладают галлий - 30; цезий - 28 и ртуть - минус 39.

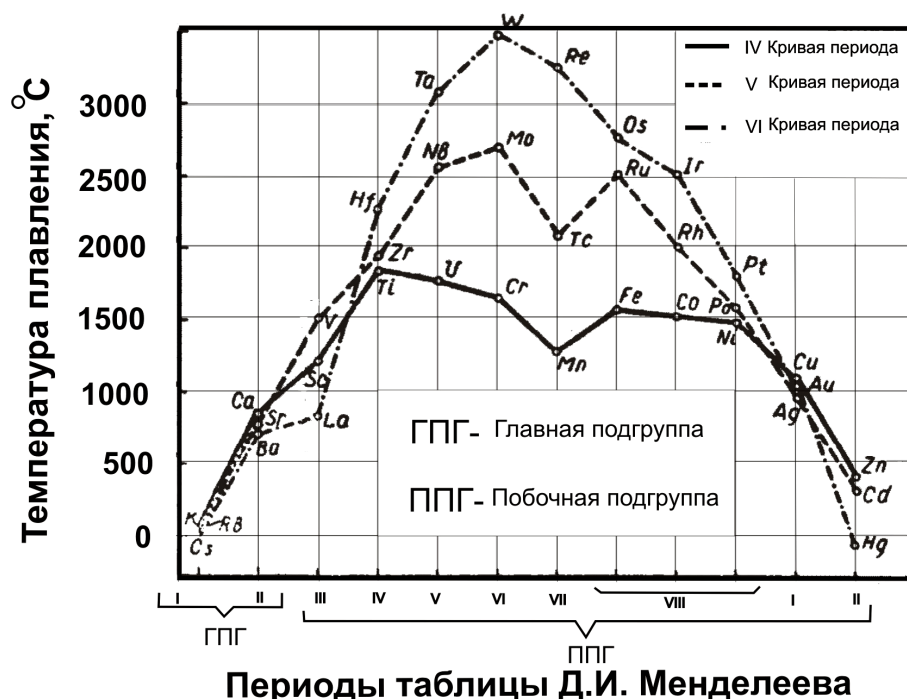


Рис.1.8. Изменение температуры плавления металлов по периодам

Наибольшей относительной электропроводностью по сравнению с электропроводностью ртути, принимаемой за единицу, обладают: алюминий – 26; золото - 35,5; медь – 46; серебро – 49; наименьшей обладает висмут - 1.

Нагревание металлов усиливает колебательное движение ион - атомов вокруг центральных осей и, как следствие, затрудняет перемещение электронов, т.е. увеличивает электросопротивление металла, поэтому по изменению этой величины можно определить температуру. Этот принцип заложен в работу термисторов (термометров сопротивления). При охлаждении металла электропроводность увеличивается, колебательное движение ион-атомов уменьшается и прохождение электронов между ними облегчается. При достижении некоторой температуры, близкой к абсолютному нулю, у некоторых металлов, например у таллия, олова, ртути, наблюдается необычно резкое возрастание электропроводности (*сверхпроводимость*).

Наибольшей относительной твёрдостью по 10-балльной минералогической шкале (твёрдость алмаза - 10) обладают: хром - 9; осмий, тантал, вольфрам - 7; железо - 4,5; медь и алюминий - 3. Наименьшая твёрдость присуща щелочным металлам, особенно цезию - 0,2.

Наибольшей относительной способностью к расширению при нагревании обладают щелочные металлы, особенно цезий - 1,6; наименьшей - молибден и вольфрам - 0,06.

Наибольшей относительной сжимаемостью также отличаются щелочные металлы, в особенности цезий - 15,4; наименьшей - молибден - 0,12, платина - 0,10 и вольфрам - 0,07.

Наибольшей относительной теплопроводностью обладают: серебро - 49; медь - 46,2; золото - 35,3; алюминий - 26; наименьшей - висмут и ртуть -1. Все три последних свойства (относительное расширение, сжимаемость и теплопроводность) оцениваются по отношению к этим же свойствам у ртути, принимаемым условно за единицу.

Различие физических свойств у разных металлов тесно связано с их атомной массой, плотностью упаковки, строением и размерами ион - атомов, разной формой и степенью взаимного перекрывания электронных облаков, числом электронов, сбрасываемых атомами в «электронный газ».

Многие металлы *парамагнитные*, т.е. сопротивление прохождению магнитных силовых линий сквозь них меньше, чем через пустоту. Металлическая пластинка из такого металла, помещенная в магнитное поле, расположится не поперек поля, а по линии, соединяющей полюса магнита, притягиваясь к ним. Свойство парамагнитности в отличие от противоположного свойства *диамагнитности* (рис.1.9) связано с наличием в атомах металлов нечётного числа свободных (не образовавших попарно связи) электронов. Некоторые металлы (например, железо, кобальт, никель и некоторые из лантаноидов) *ферромагнитны*.

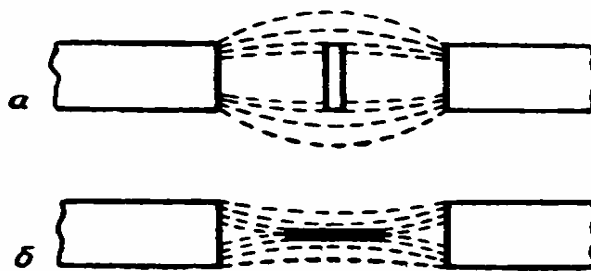


Рис.1.9. Схема а) диа- и б) парамагнетизма

Ферромагнитность — это столь резкое проявление парамагнитности, когда тело, притягиваясь магнитом, само становится таковым иногда даже после удаления магнита. Свойство это присуще не всем аллотропным видоизменениям данного металла и потому при некоторых критических температурах, при которых одно видоизменение перестраивается в другое и ферромагнитность исчезает («точка Кюри»). Например, α -Fe при температурах ниже 768°C ферромагнитно, но при температуре $\sim 780^{\circ}\text{C}$ это свойство исчезает (в интервале температур $768\div 900^{\circ}\text{C}$ устойчива уже другая форма — β -Fe).

Рассмотрим вкратце очень важное для техники свойство *слабой электронной проводимости*, которой обладают некоторые вещества — *полупроводники*. Одним из её видов является собственная слабая проводимость, которой обладает при нагревании элемент полуметаллической природы — германий. Подобно углероду и кремнию, германий имеет атомную кристаллическую решётку, т.е. структурными единицами её являются атомы,

связанные друг с другом ковалентными связями (общими электронными парами), рис.1.10.

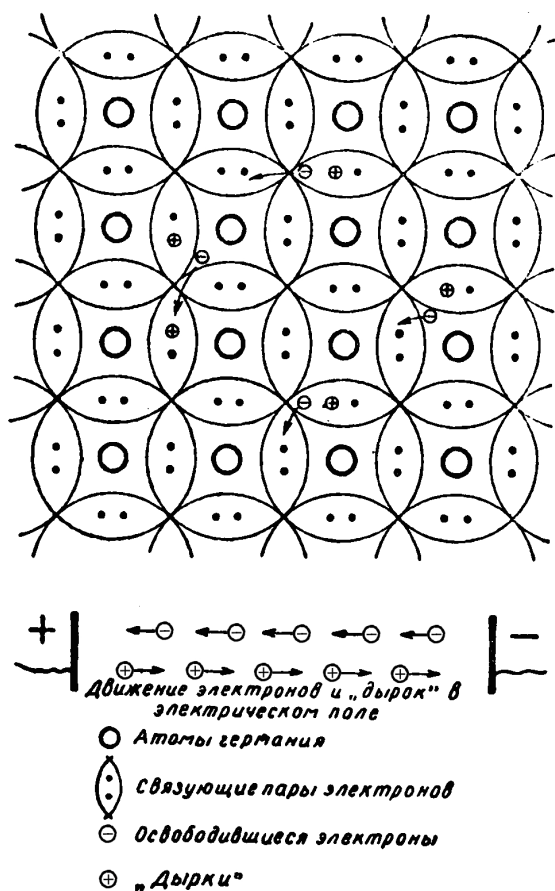


Рис.1.10. Схема собственной полупроводимости германия

В кристалле германия всегда найдутся атомы более возбуждённые, у которых какой-то электрон выходит из связи с электроном соседнего атома и отдаляется, образуя на оставленном месте «дырку», равноценную образованию положительного заряда. При приложении электрического поля начнётся перемещение в противоположных направлениях как освободившихся электронов, так и «дырок».

Однако подобный механизм разнонаправленной проводимости неудобен для целей практического применения. Поэтому используют полупроводники с *примесной проводимостью* двух видов. Представим себе, что в кристалл германия введено некоторое число атомов соседних с германием элементов: мышьяка или галлия. Этим случаям соответствуют варианты а) и б) рис.1.11. Атом мышьяка имеет 5 электронов во внешнем слое и, попав в окружение атомов германия, использует для образования четырех ковалентных связей с 4 соседними атомами германия только 4 из этих 5 электронов. Пятый свободный электрон начнет «блуждать» по кристаллу. При приложении электрического поля все такие «пятые» электроны будут перемещаться, но уже в одном направлении, создавая электронную проводимость, подобную металлам. Такой полупроводник называют *негативным* или с *отрицательной проводимостью*.

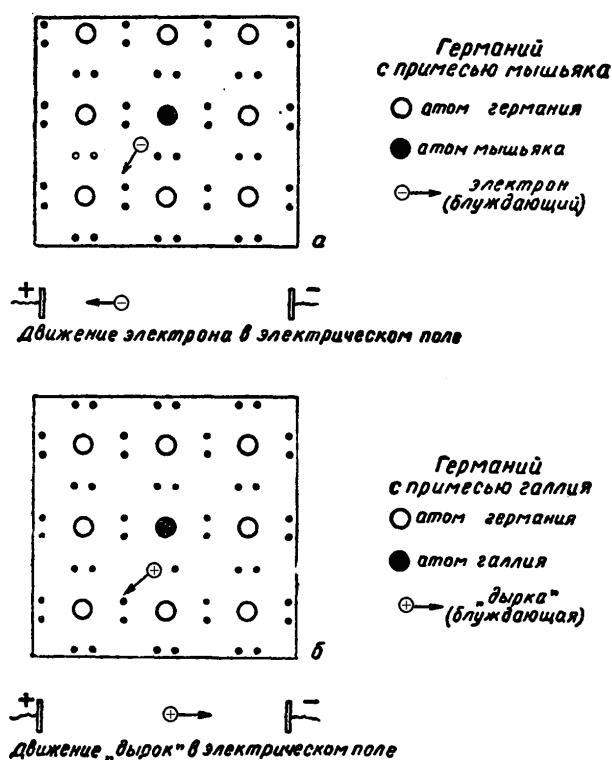


Рис.1.11. Схема примесной полупроводимости германия

В случае же введения в кристалл германия примеси атомов галлия, имеющих во внешнем слое по 3 электрона, атомы галлия используют их все для образования трёх ковалентных связей с 3 соседними атомами германия. На образование же связи с четвёртым атомом германия у атома галлия электрона не хватит. Эта нехватка равноценна образованию «дырки» на том месте, где полагалось бы образоваться четвёртой ковалентной связи. При приложении электрического поля теперь уже «дырки» будут перемещаться в направлении, противоположном перемещению электронов в предыдущем случае. Такой полупроводник называют *позитивным* или с *положительной проводимостью*.

Из приведенных примеров видно, что основными вкраплениями для кристалла элементов IV группы (*Si*, *Ge*) могут быть атомы элементов V (*P*, *As*, *Sb*) или III группы (*Ga*, *In*). Число введённых атомов не должно превышать миллионных долей процента. Вот почему вначале необходимо получить атомночистым кристалл основного элемента и только после этого вводить в его расплав атомы других элементов.

Роль полупроводниковых материалов, а таковыми могут быть и многие соли (например, *InSb*, *GaAs*, *AlSb*, *AgS*), и оксиды (например, *ZnO*, *Cu₂O*), в современной радиоэлектронике исключительно велика. Их применяют в качестве транзисторов, выпрямителей, усилителей, катализаторов (например, газовых реакций).

При тесном контакте двух металлов наблюдается также диффузия (проникновение) атомов одного из этих металлов в другой. Иногда этот процесс двусторонний: поверхностные, а постепенно и более глубокие слои

каждого из металлов, обменивая частично свои ион - атомы на ион - атомы другого металла, обогащаются. Механизм диффузии сводится к замене атомов одного металла атомами другого в узлах кристаллической решетки, иногда - к внедрению атомов металла между узлами кристаллической решётки другого либо к внедрению их в межкристаллитные пустоты. Глубина проникновения может быть различной; зависит она от концентрации диффузирующего металла и температуры, увеличиваясь с возрастанием последней. Диффузировать в поверхностные слои металла могут и атомы неметаллов (азота, бора, углерода, кислорода). На этом явлении диффузии основана химико-термическая обработка металлов - поверхностное упрочнение.

Отличительной чертой многих металлов и сплавов является и то, что через пустоты их решёток способны в большей или меньшей степени диффузировать молекулы газообразного водорода, малые по своему размеру. Через плотный (на вид) металл водород «просачивается», как через фильтр. Процесс диффузии усиливается под давлением и при нагревании. Это вредное качество металлов иногда приводит к утечке водорода из стальных контактных аппаратов (например, при синтезе аммиака), иногда же влечёт за собой водородную хрупкость некоторых металлов и сплавов.

Для понимания свойств металлов важно также знать, что их реальная кристаллическая структура не идеальна.

Во-первых, в пространственной сетке ион - атомов, изображенной в упрощённом виде на рис.1.11, встречаются изъяны разного рода (пустые места, чужеродные включения).

Во-вторых, одни участки или слои “сетки” различным образом смещены по отношению к другим участкам или слоям (*дислокациям*).

В-третьих, при застывании расплавленного металла зарождающиеся кристаллы при их росте давят друг на друга, искажая естественную форму и образуют неправильной формы конгломераты (*кристаллиты*), часто с пустотами между ними. Получающиеся за счёт всего этого «швы» и неоднородности в металлах ухудшают их свойства и рано или поздно могут привести к коррозионным разрушениям по этим “швам”. Доказано, что теоретически рассчитанная прочность «идеальных» кристаллов данного металла и его практическая прочность расходятся иногда в десятки и сотни раз (!). Это проверено на выращенных специальными способами идеальных нитевидных металлических кристаллах («усах»). Очевидно, искусственное получение идеальной кристаллической структуры, повторяющей без изменения и искажения n раз форму элементарного кристалла, резко расширило бы возможность применения металлов и сплавов в технике.

Для практического применения металлов важны и их механические свойства. Важнейшие из них — твёрдость, пластичность, прочность (на растяжение, сжатие), ползучесть и усталость. Твёрдость H измеряют особыми приборами. Принцип их действия, например, таков: в металл вдавливают шарик из сверхтвёрдого сплава или алмаза с определенной нагрузкой P . Измеряют глубину (или поверхность) вмятины F . Твёрдость рассчитываемая по формуле

$H = P/F$. Чем больше вмятина, тем меньше твёрдость (при одной и той же нагрузке).

Пределы прочности (на растяжение, сжатие) определяют путём приложения увеличивающейся нагрузки к металлическому стержню заданного сечения и выражают в килограммах на один квадратный миллиметр (в системе СИ – Н/м²).

Предел выносливости свидетельствует о способности металла сопротивляться «усталости» и определяется предельной величиной напряжения, выдерживаемого той или иной деталью без разрушения её при сколь угодно большом числе раз приложения этого напряжения.

Сопротивление ползучести определяют путем измерения удлинения подвешенного металлического листа за определенное время. Чем это удлинение меньше, тем сопротивляемость ползучести больше. Испытывают ползучесть и другими методами: кручением, сжатием, растяжением металлических образцов определенной геометрической формы (цилиндров, кубов).

1.5. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Химические свойства металлов разнообразны и проявляются, главным образом, в различных *окислительно-восстановительных* реакциях.

Соединение с неметаллами. Наблюдается как прямое, так и косвенное соединение металлов с различными неметаллами. Так как различные металлы, равно как и неметаллы, могут очень отличаться своей химической и физической характеристикой (атомной массой, строением атомов, валентностью), то и получаемые бинарные (состоящие из двух элементов) соединения общей формулой $M_x D_y$ (где M - атом металла, D - атом неметалла) отличаются самыми разнообразными физическими и химическими свойствами.

Частный, но особый и важный случай взаимодействия металлов с неметаллами - это взаимодействие их, прямое или косвенное, с кислородом (*окисление*). Этот процесс проходит по-разному, в зависимости от природы металла и условий реакции (воздух сухой, воздух влажный, чистый кислород, температура, давление). Общая схема процесса, где n - валентность (заряд) металла и число атомов кислорода, такова:



Процесс окисления может происходить в естественных условиях нахождения металла на воздухе, при плавке металлов или при их термической обработке.

Примером косвенного окисления может служить взаимодействие металла с перегретым паром, например:



Если элемент образует несколько оксидов и гидроксидов, то различие их соответственно валентности элемента уточняется приставками: *моно-, ди-, три-, тетра-* и т.д. Например: FeO , $Fe(OH)_2$ — *диоксид, дигидроксид* железа, Fe_2O_3 , $Fe(OH)_3$ — *триоксид, тригидроксид* железа; вместо прежде принятых: *закись, гидрат закиси* железа; *окись, гидрат окиси* железа.

В зависимости от объёма, структуры (рыхлой или плотной), степени адгезии (сцепления) с поверхностью металла и других факторов оксидные пленки металлов бывают *защитными* (*пассивирующими* металл) или *незащитными*. Примеры защитных оксидных пленок: $ZnO[Zn]$, $CdO[Cd]$, $PbO[Pb]$, $CoO[Co]$, $Al_2O_3[Al]$, $Cr_2O_3[Cr]$, $Fe_2O_3[Fe]$, $Cu_2O[Cu]$, $BeO[Be]$. Примеры незащитных: $Na_2O[Na]$, $K_2O[K]$, $CaO[Ca]$, $BaO[Ba]$, $MgO[Mg]$, $FeO[Fe]$. Это различие оказывает влияние на коррозионную устойчивость металлов.

Примененные здесь условные изображения, например $ZnO[Zn]$, означают, что практически цинк $[Zn]$ всегда покрыт оксидной защитной плёнкой ZnO . Поэтому, если нас интересует отношение металла к какой-либо среде (воде, кислоте, щелочи), то необходимо в первую очередь выяснить, как относится к ней его оксидная плёнка. Если она в данной среде не растворима, то и скрытый металл взаимодействовать со средой не будет, даже если взаимодействие принципиально возможно.

Так как воздух, с которым соприкасаются металлы, содержит в себе, помимо N_2 и O_2 еще и CO_2 , а также H_2O (пар), то часто плёнки, покрывающие металл упрощенно считаемые нами за оксидные, на самом деле имеют более сложный состав. Помимо оксида, они могут включать пероксиды и нитриды (например, у лития); в ряде случаев они включают полные или неполные гидроксиды (например, состав ржавчины $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ или основные карбонаты у цинка).

Оксиды и соответствующие им гидроксиды имеют основной, амфотерный или кислотный характер в зависимости от природы металла и его валентности в соединениях.

Некоторые металлы при окислении образуют не оксиды, а пероксиды. Это является типичным для щелочных металлов, т.е. для элементов главной подгруппы I группы и для щелочноземельных металлов, четырёх нижних элементов главной подгруппы II группы, например:



Аналогичным образом



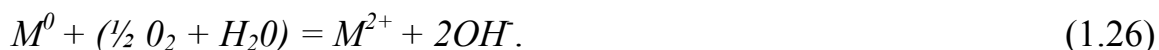
В этих «перекисях», которые можно считать солями перекиси или пероксида водорода H_2O_2 , имеется характерный для перекисных соединений «кислородный мостик» ($—O—O—$), например:



Нормальные же оксиды этих элементов получают из их пероксидов, например:



Говоря об отношении металлов к кислороду, следует заметить, что многие из них реагируют с кислородом, растворённым в воде по схеме:



Здесь раствор кислорода в воде представляет собой единую окисляющую систему. Этой реакцией руководствуются при рассмотрении процессов *коррозии*.

1.6. ВЫТЕСНЕНИЕ МЕТАЛЛА МЕТАЛЛОМ ИЗ РАСТВОРОВ ИЛИ ИЗ РАСПЛАВОВ ИХ СОЛЕЙ

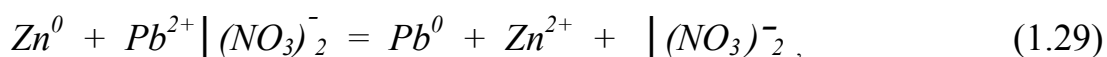
Металлы реагируют с находящимися в растворе катионами, т.е. ионами других металлов, ионами водорода:



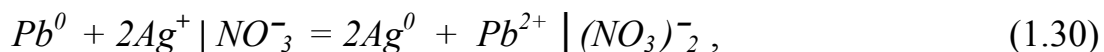
где, M_1^0 и M_2^0 — металлы в свободном состоянии,
 M_1^{n+} и M_2^{n+} — их ионы в растворе (всегда *гидратированные*, т.е. связанные с молекулами воды).

Так как ионы металлов в растворе получаются обычно при растворении в воде соответствующих солей, а ионы водорода образуются при растворении кислот и находятся в воде в незначительных количествах, то металлы в принципе реагируют с растворами солей других металлов, растворами кислот и водой, выделяя в первом случае металл, входивший в состав соли, а в остальных случаях - газообразный водород ($H_2 \uparrow$). Некоторые амфотерные металлы вытесняют водород и из растворов щелочей. Все эти взаимодействия - процессы окислительно-восстановительные, т.е. связанные с переходом электронов, а спусковым механизмом и возможность осуществления каждой окислительно-восстановительной реакции зависит от концентрации в растворе соответствующих ионов (M_2^{n+}, H^+) и химической активности реагирующего металла.

Конкретизировать общие схемы можно примерами соответствующих частных реакций:



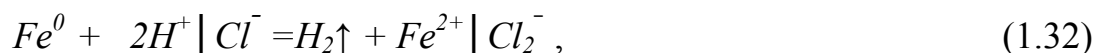
или



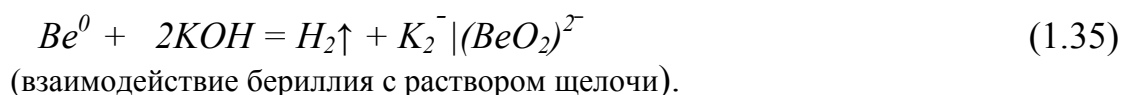
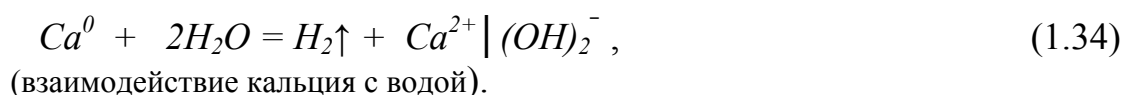
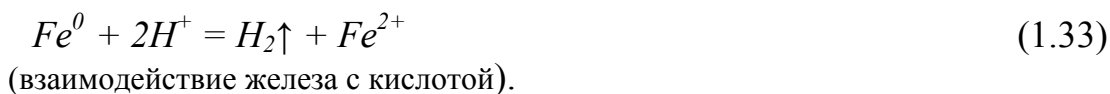
или



В первом примере цинк вытесняет свинец из раствора свинцовой соли, поэтому его можно считать, металлом более активным по сравнению со свинцом. Во второй примере уже свинец вытесняет серебро из его солей, т.е. свинец более активен, чем серебро. На основе таких парных испытаний можно все металлы расположить в *ряд активности* (*ряд напряжений*), рассматриваемый ниже. Аналогично



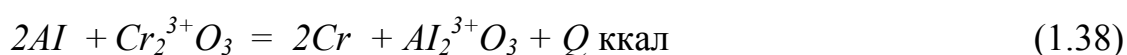
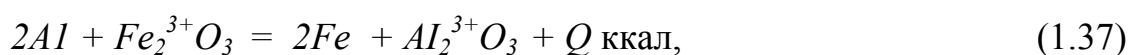
или



В принципе металлы могут взаимодействовать и с сухими, т.е. не гидратированными, катионами других металлов:



Подобные сухие ионы находятся в кристаллах или расплавах оксидов и солей металлов. Процесс этот, открытый в 1865г. Н.Н. Бекетовым, осуществляется при нагревании и называется *металлотермическим*. Он широко используется для выплавки металлов из руд, при их химико-термической обработке, а также для сварки, для получения высоких (2000÷3000°C) температур, например:



(выделение железа или хрома из их оксидов при помощи алюминия — *алюминотермия*).



(выделение алюминия из его хлорида или сурьмы из её сульфида при помощи железа — *ферротермия*).



(выделение урана из его фторида при помощи бария — *бариотермия*).

Металлотермия основана на том, что химическое сродство исходного металла к неметаллу (кислороду, сере, галогену) больше, чем у получаемого соединения, т.е. устойчивость новых образовавшихся связей больше. Для практического осуществления метода необходима достаточная величина теплового эффекта реакции (Q ккал) равная по закону Гесса разности между теплотой образования (q ккал) полученного и теплотой исходного соединений. Так, для первого примера:

$$Q_{\text{ккал}} = q_{Al_2O_3} - q_{Fe_2O_3}. \quad (1.42)$$

Первоначальный нагрев шихты (исходной термитной смеси) необходим для «расшатывания» и разрыва связей в исходных соединениях и расплавления хотя бы одного из компонентов в целях облегчения протекания реакции.

Приходится учитывать испаряемость (летучесть) при нагревании тех металлов, которые обладают сравнительно низкими температурами плавления и кипения. Следовательно, температуру испарения возможно снижать за счёт увеличения давления.

По количеству выделяющейся теплоты на 1 г-экв соединения металлы можно расположить в *металлотермические ряды активности*. Разумеется, для случая выделения одних металлов другими из оксидов этот ряд будет одним, для сульфидов - другим, для хлоридов - третьим и т. д. Это отчетливо видно при сопоставлении первого и третьего примеров. В первом случае алюминий активнее железа, в другом - наоборот. Эти ряды не имеют ничего общего с вышеупомянутым рядом активности в растворах. Наибольшее выделение теплоты на I г-экв образующегося оксида (или сульфида) наблюдают у элементов:



1.7. «ИДЫ» И ДРУГИЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Многие из соединений класса «идов», в особенности *бориды, карбиды, силициды и нитриды*, отличаются высокой твёрдостью, тугоплавкостью и играют важную роль в промышленности. Иногда их создают специально как сплавы или для различных методов обработки металлов. Они могут образовываться и как побочные примеси к основному металлу или сплаву. Рассматривая отдельно каждый вид «ида», например, карбиды, следует отметить, что состав, свойства и характер соединений данного вида значительно изменяются при переходе от «ида» одного металла к соответствующему «иду» другого. Так, одни карбиды (например, CaC_2) вода разлагает с выделением ацетилена $C_2H_2\uparrow$; другие (Al_4C_3) - с выделением метана $CH_4\uparrow$; третьи - с образованием целого «букета» различных газов. Да и у одного и того же металла в зависимости от проявляемых им валентностей меняется состав и свойства образуемых им «идов» данного вида. Например, вольфрам образует карбиды W_2C , WC , железо – Fe_3C , Fe_2C .

Следует отметить, что у многих металлов формулы «идов» одного и того же вида часто не согласуются с нормальными валентными состояниями металла. Так, например, действительное соотношение между атомами железа и серы в сульфиде железа, изображаемом упрощённо формулой FeS не 1:1, а колеблется от 1:1 до 1:1,1.

Особенно это относится к карбидам, силицидам, гидридам металлов, т.е. к «идам», образованными не типичными неметаллами (C , Si , H), свойства которых приближаются к свойствам металлов. Образующиеся «иды», это скорее затвердевшие, переменного состава «растворы» неметалла в данном металле, т.е. соединения типа сплавов. Их состав можно выражать в общем виде M_xD_y , где M - атом металла, D - атом неметалла; x и y - переменные числа, не отвечающие нормальным валентностям. Например, карбиды марганца, железа и кобальта имеют формулу M_3C .

Водородные соединения металлов (гидриды) также подтверждают вышесказанное, поясненное на примере карбидов.

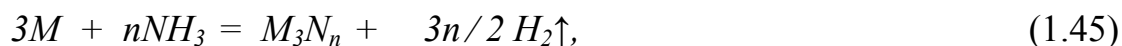
Характер гидридов различных металлов сильно отличается друг от друга. Наиболее химически активные металлы, т.е. щелочные и щелочноземельные, образуют твёрдые, *солеподобные*, не устойчивые по отношению к воде и кислороду гидриды с отрицательно заряженным ионом водорода, например Li^+H^- , $Ca^{2+}H_2^{2-}$. Металлы главной подгруппы III группы, а также бериллий и магний дают непрочные твёрдые аморфные гидриды *полимерного* характера: $(BeH_2)_2$, $(AlH_3)_2$. Металлы главных подгрупп IV-V-VI групп образуют уже газообразные гидриды нормального состава: $ЭH_4$, $ЭH_3$, $ЭH_2$, но в отличие от водородных соединений аналогичного состава неметаллов этих же групп крайне непрочные, например: GeH_4 , SnH_4 , PbH_4 , SbH_3 , BiH_3 , PoH_2 .

Металлы побочных подгрупп, значительно отличающиеся иногда друг от друга своей химической природой, также образуют с водородом гидриды различного характера. Одни из этих металлов (например, лантан)

образуют твёрдые солеподобные гидриды ($La^{3+}H_3^-$), другие — твёрдые гидриды адсорбционного типа, выделяющие водород при нагревании; примером может служить палладий. Один объём палладия способен поглотить, вспучиваясь при этом, до 700 объёмов водорода в обычных условиях. Третьи - твёрдые гидриды типа сплава (интерметаллические сплавы, сплавы - твёрдые растворы), поглощение водорода у которых при нагревании усиливается, как например у платины.

Состав таких гидридов у одного и того же элемента переменный и отвечает общей формуле M_xH_y , как это видно на примере гидридов циркония: Zr_2H , ZrH , ZrH_2 (сравните эти формулы с обычными формулами газообразных гидридов олова и свинца, элементов, как и цирконий, IV группы). Наконец, металлы побочных подгрупп I и II групп (кроме меди) гидридных соединений вообще не дают.

Упомянем ещё о некоторых взаимодействиях металлов. Так, многие из них при нагревании в аммиаке образуют либо продукты полного замещения атомов водорода аммиака - *нитриды* (это косвенный способ получения их):

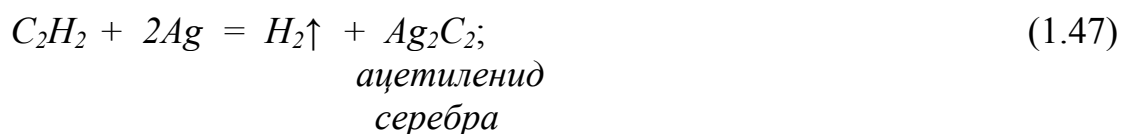


либо продукты неполного замещения— *амиды*:

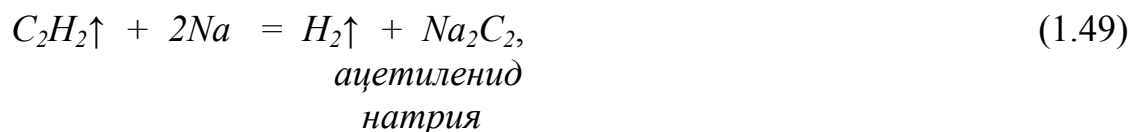


где, ***n*** - валентность металла и равный ей индекс.

При нагревании многих одновалентных металлов с ацетиленом $C_2H_2\uparrow$ образуются полные или неполные *ацетилениды*, например:

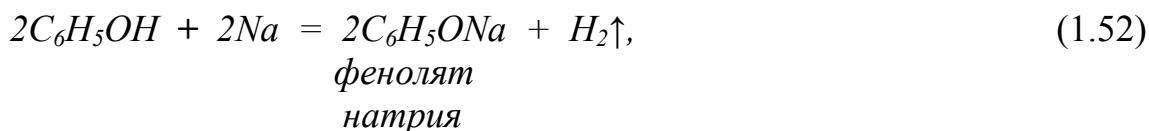
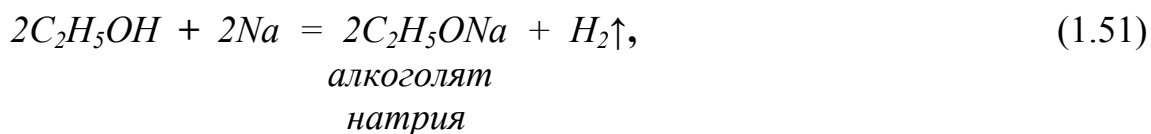


Так как соединение Ag_2C_2 взрывчато, то лучше пропускать ацетилен на холоде в раствор соли серебра:



Полные ацетилениды можно рассматривать как разновидность карбидов, о которых упоминалось выше.

При действии активных металлов на спирты или фенолы получают солеподобные вещества — *алкоголяты* и *феноляты*, например:



Все эти взаимодействия свидетельствуют о том, что аммиак (при нагревании), ацетилен, спирты и фенолы отчасти обладают кислотными свойствами.

Многие металлы взаимодействуют с оксидом углерода, образуя твёрдые, (иногда жидкие) комплексные соединения - *карбонилы* типа $M(CO)_n$, например:



Многие из этих соединений термически неустойчивы. Число n не связано с валентностью металла, а заряд его в них равен нулю.

Реагируя с галогенопроизводными углеводородов, металлы дают либо *металлогалогеноорганические* соединения $RGal + M \rightarrow R-Me-Gal$, либо *металлоорганические* $2M + 2RGal \rightarrow M(R)_2 + MGal_2$ (R - углеводородный радикал; Gal — галоген).

1.8. ГИДРОКСИДЫ МЕТАЛЛОВ

Любой оксид каждого элемента (\mathcal{E}), в том числе и металла, можно изобразить общей формулой \mathcal{E}_2O_n , где n - валентность элемента; соответствующие же им гидроксиды - формулой $\mathcal{E}O_nH_n$. Такое изображение пока не определяет, каков характер этих гидроксидов- *основный*, *амфотерный* или *кислотный*. Этот характер определяется местом разрыва связей ($\mathcal{E}-O$, $O-H$) в данной молекуле. Если распад произойдет по схеме $\mathcal{E} | O_nH_n$, т.е. разорвется связь $\mathcal{E}-O$, то получите основной гидроксид, изображаемый $\mathcal{E}(OH)_n$. Если распад произойдет по схеме $\mathcal{E}O_n | H_n$, т.е. нарушится связь $O-H$, то получится кислотный гидроксид, изображаемый $H_n\mathcal{E}O_n$.

В случае же, если распад осуществляется по схеме $\mathcal{E} | O_n | H_n$, то получается амфотерный гидроксид, который обычно изображается как

основной, т.е. $\text{Э}(\text{OH})_n$, хотя принципиально его можно изобразить и как кислотный, т.е. $\text{H}_n\text{ЭO}_n$.

Место разрыва молекулы зависит от соотношения сил притяжения ионов H^+ и Э^{n+} к ионам O^{2-} , так как приближенно можно считать, что именно они находятся в молекуле любого гидроксида ($\text{Э}^{n+}\text{O}_n^{2-}\text{H}_n^+$). Силы притяжения зависят от заряда реагирующих ионов и их размеров. По закону Кулона сила взаимодействия ионов, т.е. их притяжения или отталкивания в пустоте, прямо пропорциональна произведению зарядов и обратно пропорциональна квадрату расстояния между их центрами.

После этих предварительных выводов, поясняющих основные причины различного характера *диссоциации* (разрыва) молекулы любого гидроксида, отметим общие закономерности в изменении химической характеристики гидроксидов элементов вообще и металлов в частности в следующих возможных случаях сопоставления:

- а) при сравнении разнотипных гидроксидов одного и того же элемента;
- б) при сравнении однотипных гидроксидов элементов одной и той же подгруппы;
- в) при сравнении однотипных гидроксидов элементов одного и того же периода.

Приведем примеры, поясняющие эти закономерности. Второй и третий случаи тогда можно представить следующей схемой:

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ основный гидроксид	<i>Основность ослабевает по периоду →</i>	$\text{Zn}(\text{OH})_2$ амфотерный гидроксид
Основность возрастает по подгруппе ↓		Основность возрастает по подгруппе ↓
$\text{Ba}(\text{OH})_2$ сильно основный гидроксид (щелочь)		$\text{Cd}(\text{OH})_2$ основный гидроксид

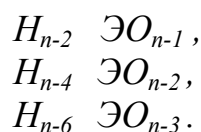
Как видно из схемы, по периоду слева направо *основность* однотипных гидроксидов металлов, как правило, уменьшается, сменяясь *амфотерностью*. По подгруппе же сверху вниз *основность*, как правило, возрастает, переходя иногда в *щелочность*.

Первый случай (а) можно передать схемой:

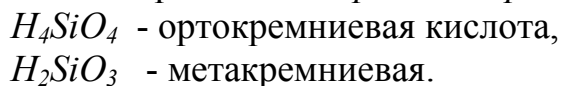
$\text{Э}^+ (\text{OH})^-$ - основной гидроксид
Основность ↓ уменьшается
$\text{Э}^{n+} (\text{OH})_n^-$ - амфотерный или кислотный гидроксид

где, Э - элемент, образующий разные гидроксиды, в частности металл, проявляющий переменную валентность.

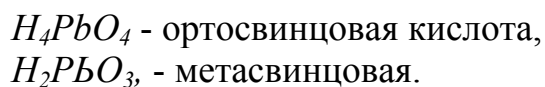
Приведенная схема показывает, что с увеличением валентности (заряда) элемента Э характер гидроксидов изменяется в сторону уменьшения **основности** или возрастания кислотности. Одновременно усиливается тенденция к отрыву молекулы воды. Это означает, что часто вместо теоретического гидроксида общей формулы $\text{Э}(\text{OH})_n$, или $\text{H}_n\text{ЭO}_n$ за счёт самопроизвольного отщепления 1-2-3 молекул воды получают практически существующие гидроксиды упрощённого состава, например:



Для отличия их между собой к названию кислотного гидроксида добавляют приставки: *орто*-, *пиро*-, *мета*-, например:



Аналогично-



Для дальнейшего пояснения отмеченных закономерностей в изменении характера гидроксидов приведём конкретные примеры. Так, гидроксид бериллия $\text{Be}(\text{OH})_2$ - амфотерен; гидроксид радия $\text{Ra}(\text{OH})_2$ - основание, щелочь. Сравните положения бериллия и радия в подгруппе. Гидроксид титана $\text{Ti}(\text{OH})_2$ - основание; дигидроксид меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ - слегка амфотерен. Сравните положение титана и меди в периоде. Дигидроксид хрома $\text{Cr}(\text{OH})_2$ - основание, тригидроксид хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$ - амфотерен, теоретический гексагидроксид хрома $\text{Cr}(\text{OH})_6$ - кислотен. Ему соответствует при отщеплении двух молекул воды хромовая кислота H_2CrO_4 , при отщеплении пяти молекул воды из двух теоретических - двуххромовая кислота $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Сравните заряд хрома во всех трёх случаях.

Следовательно, изменение характера гидроксидов во всех случаях вызывается либо различием радиусов ионов металлов при одном и том же заряде, случаи *в)* и *б)*, либо различием и радиусов и зарядов ионов одного и того же металла, случай *а)*.

Отношение величины заряда иона $z \cdot e$ к его радиусу r , т.е. $z \cdot e / r$ называют *плотностью заряда* или иначе *ионным потенциалом*. Не путать с ионизационным потенциалом. Именно по изменению этой величины и определяют характер гидроксидов во всех рассмотренных выше случаях.

1.9. СИНТЕЗ НОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В лаборатории ядерных реакций им. Г.Н.Флерова Объединенного института ядерных исследований в г.Дубне (Россия) в 1998г. и 2000г. физикам удалось синтезировать два новых сверхтяжёлых элемента Периодической таблицы Д.И.Менделеева - 114 и 116. Оригинальный метод холодного синтеза сверхтяжёлых ядер был предложен руководителем лаборатории членом-корреспондентом РАН Ю.Ц.Оганесяном ещё в начале 1970 годов, но первыми воспользовались этим методом немецкие физики, где в ядерном центре в г.Дармштадте были синтезированы четыре новых химических элемента.

В 1997 году, после ввода в эксплуатацию нового ускорительного комплекса в г. Дубне, группа Ю.Ц. Оганесяна принялась за эксперименты и почти сразу получила целый ряд блестящих результатов. Важнейший из них - экспериментальное подтверждение гипотезы о том, что сверхтяжелые ядра могут быть стабильными.

У многих сложилось впечатление, что химические элементы, находящиеся в конце Периодической таблицы Д.И.Менделеева, почти эфемерны: время их жизни ничтожно, в природе они не встречаются, их практическое применение маловероятно, т.е. эти элементы казались чем-то вроде игрушки высоких технологий.

Окружающий нас мир, однако, составляют элементы от водорода до урана. Начиная с урана все элементы радиоактивны, они подвержены альфа-распаду, время их жизни с ростом порядкового номера уменьшается в логарифмическом масштабе: от 92-го элемента (урана) до 100-го (фермия) стабильность ядра уменьшается на двадцать с лишним порядков. Все элементы после урана и тория могут быть получены только искусственно. Однако кроме альфа-распада существует еще и спонтанное деление ядер, четвертый вид радиоактивности, который был открыт учеными Г. Флеровым и К. Петржаком в 1940г. и который становится основным по мере приближения к более тяжёлым элементам. Существование этого вида распада ещё больше укорачивает жизнь тяжёлых ядер. Теоретическое объяснение спонтанного деления было дано Н.Бором, предположившим, что ядерное вещество является аморфной материей типа капли заряженной жидкости. Если под действием электрических сил капля деформируется, то её потенциальная энергия растёт до определённого предела, а затем необратимо

уменьшается с ростом деформации до тех пор, пока капля не разделится на две части.

Когда в 1962г. в г. Дубне был открыт второй период полураспада урана и других трансурановых элементов, стало ясно, что у этих ядер есть, по крайней мере, два состояния, с которых начинается распад, а значит, ядерная материя не является аморфной, а имеет некую внутреннюю структуру. За дело взялись теоретики, и с тех пор ядро представлялось не только как капля жидкости, но и как «снежинка». Разработка теории ядра, учитывающей структуру ядерной материи, позволила сделать вывод: у тяжёлых элементов возникает структурный барьер, удерживающий ядро атома этих элементов от распада и позволяющий ему жить достаточно долго, иногда очень долго. По расчётам, гипотетическая область стабильности сверхтяжёлых элементов расположена далеко от тех элементов, с которыми привыкли работать учёные. Этот теоретический вывод породил во всех лабораториях мира волну экспериментов по синтезу сверхтяжёлых ядер. Как получают такие ядра?

Чтобы ядра были достаточно стабильными, надо внести в них много нейтронов. Чем больше, тем лучше. Поэтому сначала пытались облучать стартовое вещество мощным потоком нейтронов. Однако дальше изотопа фермия с массой 258 дело не пошло.

Попытка получения сверхтяжёлых элементов в ядерных взрывах также не дала существенного продвижения. Только метод синтеза ядер, основанный на слиянии сложных ядер, одно из которых ускорено до энергии, превышающей порог ядерной реакции, оказался продуктивным. Всё, что мы знаем сегодня о свойствах элементов второй сотни, было получено в ядерных реакциях на ускорителях тяжёлых ионов, при этом использовали реакции, в которых большой нейтронный избыток изначально задан как в ядре материала мишени, так и в ядре-снаряде (тяжёлом ионе). В качестве вещества мишени был выбран плутоний-244 (94 протона и 150 нейтронов) и кюрий-248 (96 протонов, 152 нейтрона), которые бомбардировались ускоренным тяжёлым ионом - изотопом кальция-48, содержащим 28 нейтронов.

В г.Дубне был построен уникальный по своим параметрам ускоритель, который, с одной стороны, экономно расходует очень дорогое вещество - кальций-48, а с другой - даёт высокую интенсивность ускоренных ионов. На этом ускорителе (при расходе вещества 0,3 мг/час) был получен пучок с интенсивностью в несколько единиц на 10^{12} ионов в секунду. Поэтому в Дубне стало возможным ставить эксперименты в сто и тысячу раз более чувствительные, чем в других странах на протяжении последних двадцати пяти лет.

Упрощенная схема эксперимента такова. На циклотроне разгоняют высокозарядные ионы кальция-48 примерно до одной десятой скорости света и направляют пучок на мишень - титановую фольгу, на которую нанесен слой плутония (или кюрия). Если в результате слияния двух ядер образуются атомы нового элемента, то они вылетают из мишени и вместе с пучком продолжают двигаться вперёд. В сепараторе под действием поперечного

электрического поля отделяются ионы кальция-48 и другие продукты реакции, а сверхтяжёлые ядра, движущиеся по криволинейной траектории доходят до следующего детектора.

Детектор распознает, что в него имплантировалось тяжёлое ядро и затем наблюдается его последовательный радиоактивный распад.

Если справедлива гипотеза о существовании «острова стабильности» в области сверхтяжёлых элементов, то тогда эти ядра должны быть устойчивы к спонтанному делению и испытывать другой тип радиоактивного превращения - альфа-распад. В эксперименте с плутонием были обнаружены целая серия последовательных альфа-распадов. Анализируя их, учёные пришли к заключению, что 114-й элемент, выбросив альфа-частицу (напомним, что альфа-частица представляет собой ядро гелия - два протона и два нейтрона), становился 112-м элементом, после следующего распада - 110-м, затем, уже для 108-го элемента (у которого действие структурных сил в ядре ослабевает) начинается спонтанное деление. Если при альфа-распаде высвобождается энергия около 10 МэВ, то при спонтанном делении - около 200 МэВ.

Чтобы получить одно ядро 114-го элемента, циклотрону приходится работать три месяца. В среднем получают одно ядро за месяц-два непрерывного эксперимента. Изотоп 114-го элемента с массой 288 (174 нейтрона) наблюдали три раза, другой изотоп, с массой 287, - два раза, третий, с массой 289, - один раз, ядро 116-го элемента (его масса 292 - самое тяжёлое ядро) наблюдали один раз. Искомая цепочка распада вылавливается из огромного потока событий. Например, за время проведения эксперимента по синтезу 116-го элемента было зафиксировано и последовательно записано около 1011 самых разнообразных событий, каждое из которых характеризуется набором 16 параметров. При этом в секунду регистрируется от 15 до 25 различных событий. Вот в этом «стоге сена» и отыскивают «иголку» - распад ядра сверхтяжёлого элемента.

С чем же связана такая низкая частота образования ядер и какова вероятность ошибки или случайного совпадения?

При попадании ядра кальция в ядро мишени получается новое ядро, оно сильно нагрето, в нем, строго говоря, структуры нет, это капля. Для того чтобы проявилась «снежинка», ядро нужно охладить. А поскольку в горячем ядре структуры нет, то вероятность его выживания очень мала и составляет 10^{-10} .

С ошибками ситуация такая. Оба распада 114-го элемента совпадают по 13 параметрам: время, спустя которое ядро выпускает альфа-частицу, её энергия, координаты сигналов от этих частиц в детекторе и т.д. Кроме того, распад 116-го в качестве дочерних продуктов породил тот же 114-й элемент и всю цепочку его распада. По подсчетам, вероятность совпадений в детекторе сигналов, имитирующих подобный распад, составляет всего 10^{-13} .

Время жизни синтезированных ядер составляет десятки секунд и даже минуты. Это подтверждает теорию о существовании структуры ядра, дающей дополнительную энергию связи нуклонов, а также говорит о том, что

из моря нестабильности, где ядра подвержены спонтанному делению и живут доли миллисекунд возможно выбраться на твёрдую почву, на остров, где сверхтяжёлые ядра могут существовать годы, тысячи, быть может, миллионы лет. Синтезированный 114-й элемент со 174 нейтронами живет около двух секунд. Теоретические расчёты предполагали, что изотоп 114 со 184 нейтронами должен был бы жить значительно дольше. А ещё дольше, по оценкам теоретиков, возможно миллионы лет, будут жить элементы 106 или 108 с числом нейтронов близким к 184. Это так называемая вершина «горы» на острове стабильности. Число 184 является «магическим». То есть в ядрах сверхтяжёлых элементов 184 нейтрона образуют замкнутую оболочку и подобно замкнутой электронной оболочке атомов, приводящей к образованию химически устойчивых элементов, дают ядру дополнительные силы, удерживающие его от спонтанного деления. Однако этот изотоп невозможно получить искусственно, потому что нельзя создать в лаборатории такую систему, которая бы имела 106 или 108 протонов и 180–184 нейтрона.

Но учёные подошли к границам острова и убедились, что продолжительность жизни элементов действительно растёт. То есть там, где есть гора, мы обязательно увидим её отроги и по ним уже сможем судить о её высоте. Ядро, которое получили, имеет на 10 нейтронов меньше «магического» числа 184, но даже при таком удалении время жизни выросло на несколько порядков.

Над чем же работают учёные в настоящее время? Получение при экспериментах больше событий, больше ядер. И когда они их получают, у них будет больше возможностей более детально исследовать их свойства. Может быть, надо будет обратить внимание на соседние нечётные элементы. Необходимо точно определить массу и химические свойства сверхтяжёлых атомов, однако для этого надо ставить эксперименты иначе, рассматривая не только структуру ядра, но и структуру атома... Очень интересно, чем отличается, например, 112-й элемент от ртути и сколь точно применим Периодический закон Д.И.Менделеева о периодичности свойств элементов к сверхтяжёлым элементам. Есть у учёных идеи, что свойства сверхтяжёлых могут отличаться от свойств их аналогов.

В первую очередь потому, что у сверхтяжёлого атома значительно возрастает энергия k -электрона (вращающегося по ближайшей к ядру орбите). Тогда начнут сказываться релятивистские эффекты. Масса электрона растёт, а значит, сдвигаются все энергетические состояния, в том числе и последнего электрона, который, как известно, и определяет химические свойства вещества. Энергия k -электрона пропорциональна квадрату количества протонов в ядре, то есть масса электрона у сверхтяжёлых элементов по сравнению с ураном возрастает почти на 40%. Это существенно для расчёта всех электронных оболочек атома.

Каковы же предварительные воззрения на химические свойства этих элементов? Это очень сложная работа для теоретиков, которым необходимо с высокой точностью рассчитать, как увеличение массы электрона на первой орбите скажется на изменении энергии «последнего» электрона. Но, к

счастью, в отличие от ядерной физики, где ядерные силы ещё недостаточно хорошо изучены, атомная физика оперирует вполне точной теорией.

О химических свойствах есть разные гипотезы. В том числе и такая: сверхтяжёлые аналоги известных веществ (например, свинец - 82-й элемент и экасвинец - 114-й) за счёт смещения энергетических уровней будут более летучи, то есть их свойства будут «прижиматься» к газам. Хотя, конечно, ответ даст только эксперимент. Можно сказать, что учёные уже взялись за эту работу...

О добыче и практическом применении этих веществ говорить, наверное, ещё рано. А вот если на эту тему пофантазировать?..

Мы не знаем высоту «горы» острова стабильности, то есть время жизни самого долгоживущего атома, а говорить о высоте «горы» по её отрогам - занятие неблагодарное. С другой стороны, и отроги могут многое сказать, учитывая, что до сих пор к этой «горе» никто не подходил. Современная теория должна быть пересмотрена с учётом экспериментальных данных, которые говорят, что ядра оказались примерно в десять раз стабильнее, чем предсказывалось. Но то, что «немного» для отрогов, может быть очень большой величиной на вершине. Если теория предсказывает десятки тысяч, а то и миллионы лет жизни ядер, находящихся на вершине, то не исключено, что реальное время жизни составит сотни миллионов лет. А если так, то эти вещества должны быть в недрах Земли. И не нашли их до сих пор потому, что «плохо искали», в том смысле, что никто пока не знает, как их искать, - химические свойства сверхтяжёлых веществ неизвестны, а их концентрация может не превышать 10^{-16} грамм на грамм руды.

Однако сегодня уже обсуждаются эксперименты по поиску сверхтяжёлых элементов в природе, основанные на свойствах их аналогов, использующие различные химические технологии разделения веществ по массам и наблюдение исключительно редких распадов тяжёлых элементов. Поиски пока ничего не дали?

Первые эксперименты положительных результатов не дали, но тогда предполагали, что самым стабильным элементом должен быть 114-й. Однако, по последним сведениям, стабильным элементом должен быть не 114-й, не 112-й и даже не 110-й, а скорее 106-й или 108-й...

Если заглянуть в будущее, то можно говорить и о технологии обогащения руды и, если фантазия окажется реальностью, можно научиться добывать весомые количества такого уникального вещества.

В чем же его уникальность?

В том, что его критическая масса – миллиграммы, т.е. имеем компактный источник энергии.

ГЛАВА 2

КЛАССИФИКАЦИЯ, СВОЙСТВА И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Чтобы рассказать о химическом элементе, нужно как минимум знать его название. И если с элементами «первой сотни» всё в порядке, то с названиями новых элементов «второй сотни» возникли проблемы. Для элементов-102 и -103 сохраняются устоявшиеся названия: «нобелий» и «лоуренсий». Названия элементов № 104÷109 утверждены комитетом ИЮПАК в 1997г. В Периодической таблице Д.И.Менделеева сегодня (2006г.) 114 химических элементов. Каждый из вновь открываемых (получаемых искусственно) элементов находит в этой таблице своё единственное место. На элементе с порядковым номером 103 закончилась серия актиноидов. Элемент-104 закономерно попал в IV группу, элемент-105 – в V, элемент-106 – в VI, элемент-107 – в VII. Синтезированные элементы-108, -109 и -110, которые по введенной Д.И.Менделеевым традиции следовало бы назвать экаосмием, экаиридием и экаплатиной, дополнили подгруппу платиновых металлов. Элемент-111 – переходный металл I группы. Какие замечательные свойства можно было бы открыть у аналога золота, если бы этот аналог был устойчивым к радиоактивному распаду. Элемент-112 – переходный металл II группы, аналог ртути.

Каковы же имена новых элементов? Оказывается, со многими из них произошла непростая история, замешенная на политике и научных амбициях. Длилась она не одно десятилетие и только в 1997г. частично завершилась. Вспомним происхождение большинства названий химических элементов.

Восемь химических элементов – золото, серебро, железо, медь, свинец, олово, ртуть и сера – известны с доисторических времён и тогда же получили свои названия. Эти названия самостоятельны в каждом языке или группе родственных языков (например, в славянской группе).

Для описанного в средневековый период мышьяка эта традиция сохраняется, а название для висмута заимствовано из немецкого языка становится единым для большинства европейских языков. Названия элементов, открытых в XVII, XVIII и XIX вв., за редким исключением (в русском языке – водород, кислород, кремний, сурьма и углерод), имеют в европейских языках одну языковую основу. В XX в. названия с общей основой принимаются и многими азиатскими языками, становятся общемировыми.

Названия химических элементов образованы в соответствии с несколькими принципами:

1) по характерным свойствам (азот – нежизненный, актиний – активный, аргон – недеятельный, астат – неустойчивый, барий – тяжёлый, бром – зловонный, водород – рождающий воду, йод – фиолетовый, иридий – радужный, кислород – составная часть кислот, криптон – скрытый, ксенон – чуждый, молибден – по способности писать на бумаге (подобно свинцу), неон – новый, осмий – пахучий, платина – похожая на серебро, радий, радон – излучающий, родий – розовый, рубидий – тёмно-красный, таллий – зеленый, технеций – искусственный, углерод – рождающий уголь, фосфор – светящийся, фтор – разрушительный, хлор – жёлто-зелёный, хром – цветной, цезий – небесно-голубой);

2) по природному источнику (алюминий – от латинского названия квасцов, бериллий – по минералу берилл, бор – по минералу бура, вольфрам (по-английски «тангстен») – по одноименному минералу, кадмий – по названию цинковой руды, калий и кальций – от арабского названия золы, кремний – от древнегреческого слова *kremnos* – «скала», литий – от греческого слова *lithos* – «камень», никель – по названию минерала, сурьма – от турецкого названия порошка для чернения бровей, цирконий – по минерала циркон;

3) по именам древних богов и героев мифов или по названиям небесных объектов (ванадий, гелий, нептуний, ниобий, палладий, плутоний, прометий, селен, тантал, теллур, титан, торий, тулий, уран, церий); название «кобальт» происходит от древнего имени злого духа рудокопов и металлургов – кобольда;

4) по названию континента, страны, города, местности, реки (америций – Америка, европий – Европа, германий – Германия, полоний – Польша, рутений – Россия, франций – Франция, рений – река Рейн; сюда же относятся: берклий, галлий, гафний, гольмий, иттербий, иттрий, калифорний, лютеций, скандий, стронций, тербий, эрбий). В соответствии с первым принципом, как полагают, назван и висмут, в переводе с древнегерманского «белая масса», а также индий – от названия красителя индиго. Впервые же этот принцип был введен с открытием фосфора в 1669г.

Второй и третий принципы образования названий появились примерно только через столетие после первого, с открытием никеля, вольфрама, а затем теллура и урана.

Четвёртый способ наименования обязан своим появлением открытию в 1794г. иттрия. Наибольшее число таких названий связано со Швецией, где было открыто 20 элементов. Только по имени городка Иттербю, около которого в 1788г. был обнаружен минерал бастнезит, названы четыре элемента: иттрий, иттербий, тербий и эрбий. Сюда же надо добавить гольмий – наименование его происходит от латинского названия Стокгольма, и скандий, получивший свое имя в честь Скандинавии.

В 1944г. новый химический элемент – кюрий – первым среди элементов был назван в честь учёных – Пьера Кюри и Марии Склодовской-Кюри. С этих пор все новые химические элементы, кроме прометия, стали получать свои названия только в соответствии с двумя позднейшими принципами – географическим и именным. По названию г. Беркли вблизи г. Сан-Франциско, с его радиационной лабораторией имени Э.О.Лоуренса, а также штата, где расположен Сан-Франциско, названы синтезированные в 1949г. и 1950г. берклий и калифорний.

Имена выдающихся физиков были увековечены в названиях «эйнштейний» (получен искусственно в 1952г.), «фермий» (1953), «менделевий» (1955).

Названия предлагались научными коллективами, первыми получившими новый элемент и сумевшими показать его химическую индивидуальность. Мировое сообщество принимало такие названия без возражений.

Однако так продолжалось лишь до тех пор, пока монополия США по открытию новых элементов не оказалась нарушенной исследователями Объединенного института ядерных исследований (ОИЯИ, г. Дубна). В 1964г. ученые ОИЯИ объявили о синтезе одного из изотопов нового, 104 элемента и показали, что по химическим свойствам – это аналог элемента IV группы гафния. Открытие курчатовия – такое название было предложено академиком Г.Н.Флеровым и его сотрудниками для нового элемента – имело принципиальное значение для химии и её основного закона, поскольку подтвердило близость актиноидов и лантаноидов, позволило уверенно говорить об электронном строении неустойчивых химических элементов. Более того, стало очевидным, что элемент-103 должен принадлежать к группе актиноидов, что и подтвердилось после его синтеза в Дубне в 1965г.

Вслед за курчатовием через несколько лет в г.Дубне был синтезирован и элемент-105, названный дубницами в честь Н.Бора нильсборием. Несколько позднее открытие элементов-104 и -105 подтвердили американские ученые синтезами, которые они провели в Беркли в 1969г. и 1974г. Учёные ОИЯИ выделили очень неустойчивые изотопы того и другого элемента, в то время как американские, имея информацию о работах в Дубне и используя иные ядерные реакции, сумели синтезировать сравнительно более долгоживущие изотопы. Казалось бы, чем большие трудности приходилось преодолевать (а изучить свойства элемента по изотопам, имеющим период полураспада 0,1сек. и 1,6 сек, очень трудно), тем выше и заслуги исследователей.

Шла холодная война, шла по всем направлениям, и все, что исходило от одной стороны, обязательно принижалось или очернялось другой. Американцы назвали элемент-104 резерфордием в честь Э.Резерфорда, а элемент-105 – ганием в честь немецкого физика О.Гана.

Более того, впервые выделенные в Дубне элементы-102 и -103 и названные русскими учёными жолотием в честь Ф.Жолио-Кюри и дубнием, американскими учеными были названы нобелием (А.Б.Нобель) и лоуренсием (Э.О.Лоуренс).

Подобная ситуация сложилась и с элементом-106, об открытии которого мир также впервые услышал в 1974г. из Дубны. И снова был получен изотоп с необычайно коротким периодом полураспада – всего 7 мс (миллисекунд). А.Гиорсо (Беркли) выделил изотоп этого элемента с периодом полураспада 0,9сек.

Приоритет открытия элемента-107 с 1976г. оспаривали также два города – Дубна (СССР) и Дармштадт (ФРГ), причём в Германии использовали ту же реакцию, что и в России, но получили другой изотоп.

В российских научно-популярных журналах появлялись также статьи о том, что вот-вот завершатся успехом поиски ранее неизвестного природного трансуранового элемента. Поиски велись в некоторых уникальных геологических образованиях. Было даже предложено название этого элемента. Однако надёжные данные о выделении так и не появились. Спор о приоритете открытия новых элементов вызвал необходимость тщательного и авторитетного анализа научных публикаций. Международным союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) и Международным союзом теоретической и прикладной физики (ИЮПАП) в середине 1980г.г. была создана специальная рабочая группа экспертов (химикам без физиков трудно разобраться в ядерных реакциях), которая сформулировала чёткие условия признания приоритета открытия нового элемента. Учёные Дубны и вместе с ними вся Россия могли быть удовлетворены: приоритет Дубны в открытии элементов со 102-го по 106-й по этим условиям признан бесспорным, лишь первенство синтеза элемента-107 оставалось признать за Дармштадтом. Казалось бы, и российские предложения по названиям элементов должны быть признаны. Случилось, однако, несколько иначе... Чтобы положить конец старым спорам, в ИЮПАК был создан специальный комитет, который в январе 1997г. объявил свои решения по названиям элементов № 102÷112. Для элементов-102 и -103 было решено оставить названия, предложенные американцами, поскольку эти названия успели прочно войти в мировую литературу. Элементы № 110÷112 пока оставлены без названий. Для элементов № 104÷109 предложены новые названия (табл.2.1).

Физики и химики Дубны в кооперации с сотрудниками Ливерморской лаборатории провели синтез элемента-114, где использована ядерная реакция ядра самого тяжёлого изотопа плутония ^{244}Pu с ядром самого тяжёлого изотопа кальция ^{48}Ca . В папках членов специального комитета ИЮПАК ещё остались такие названия, как «курчатовий», «жолотий», «ганий». На каких языках впервые прозвучат названия новых элементов, какими будут эти названия, покажет время. Однако можно быть уверенным, что они окажутся связанными либо с именами выдающихся учёных прошлого, либо с теми местами, где трудились и трудятся учёные сегодня.

Таблица 2.1. Новые названия синтезированных элементов

Номер элемента	Название	Символ	Происхождение названия	Приоритет открытия
104	Резерфордий	Rf	Э. Резерфорд	Дубна, Беркли
105	Дубний	Db	Дубна	Дубна, Беркли

106	Сиборгий	<i>Sg</i>	Г. Сиборг	Беркли, Ливермор
107	Борий	<i>Bh</i>	Н. Бор	Дармишадт
108	Хассий	<i>Hs</i>	Хассия (ныне Гессен)	Дармишадт
109	Мейтнерий	<i>Mt</i>	Л. Мейтнер	Дармишадт

Периодическая система Д.И.Менделеева включает 114 химических элементов (на 2006г.). В природе обнаружены 89 элементов, остальные получены искусственно в результате ядерных реакций. Химические элементы принято подразделять на металлы и неметаллы. К неметаллам относят 19 элементов - водород (*H*), бор (*B*), углерод (*C*), кремний (*Si*), азот (*N*), фосфор (*P*), кислород (*O*), серу (*S*), галогены: фтор (*F*), хлор (*Cl*), бром (*Br*), йод (*I*), астат (*At*) и инертные газы: гелий (*He*), неон (*Ne*), аргон (*Ar*), криптон (*Kr*), ксенон (*Xe*), радон (*Rn*), к металлам - все остальные (86). Все группы и периоды (кроме первого) Периодической системы элементов включают в себя металлы.

2.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

В промышленности металлы условно подразделяют на две группы: **чёрные и цветные**.

К группе **чёрных металлов** относят **железо, марганец, хром, ванадий** и их сплавы, на долю которых приходится порядка 95% всей производимой в мире металлопродукции. Все остальные металлы входят в группу цветных, в т.ч. радиоактивные.

Цветные металлы подразделяют на ряд подгрупп [1,2]: **лёгкие, тяжёлые, тугоплавкие, благородные, редкие, редкоземельные** и др.

Лёгкие цветные металлы[3]– группа цветных металлов с относительно малой плотностью, включающая - алюминий, магний, бериллий, титан (*Al, Mg, Be, Ti*), а также щелочные - литий, натрий, калий, рубидий, цезий, франций (*Li, Na, K, Rb, Cs, Fr*) и щелочноземельные - кальций, стронций, барий, радий (*Ca, Sr, Ba, Ra*), которые составляют более 20% недр земли. Вследствие высокой химической активности они встречаются в недрах, в морской воде и в космосе только в виде прочных соединений, рис. 2.1÷ 2.4.

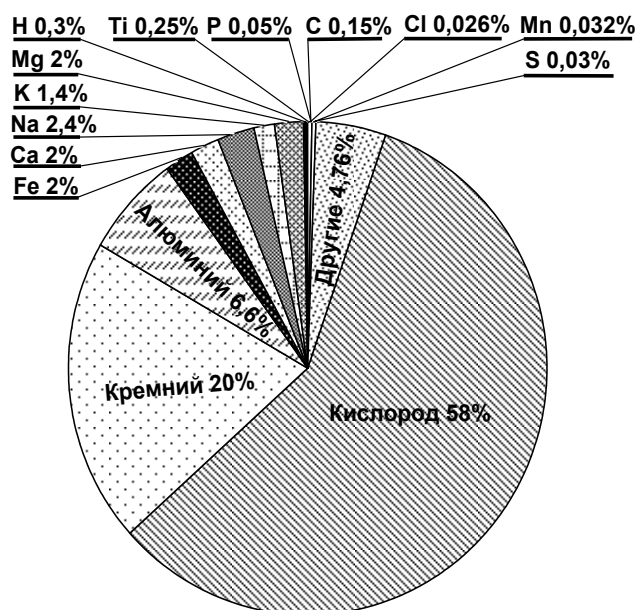


Рис.2.1. Весовые значения кларков химических элементов в недрах земли (по А.П. Виноградову)

Общим свойством лёгких цветных металлов является их невысокая плотность в твёрдом состоянии, которая находится в пределах от 534 кг/м^3 для лития и до 3600 кг/м^3 для бария. Это свойство лёгких металлов и сплавов на их основе, наряду с высокими механическими и коррозионными свойствами позволяет использовать их практически во всех отраслях промышленного производства.

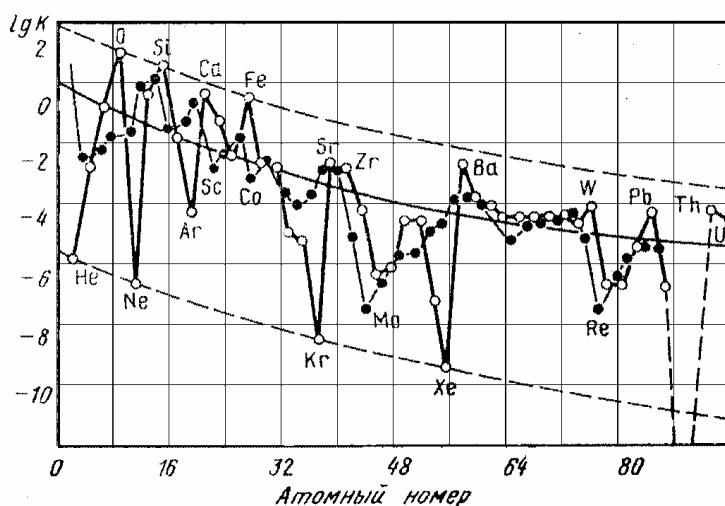


Рис. 2.2. Весовые значения (логарифмов) кларков химических элементов в недрах земли (по А.Е. Ферсману)

Вторым общим признаком лёгких цветных металлов является их высокая химическая активность, что позволяет широко использовать эти металлы как

раскислители, дегазаторы и легирующие элементы в чёрной и цветной металлургии.

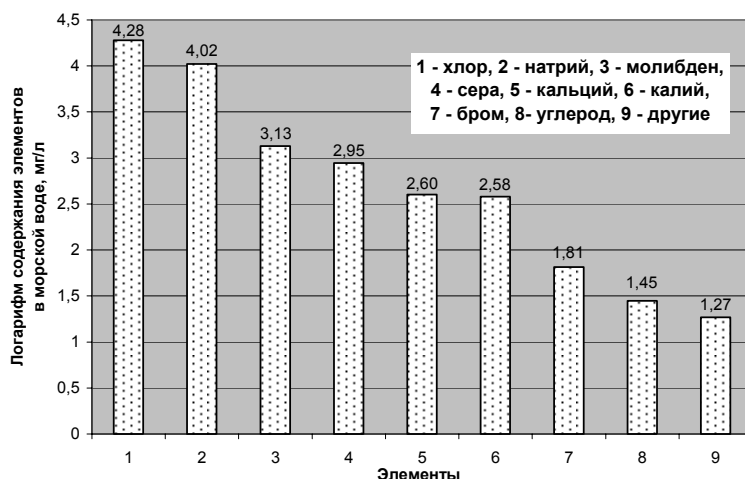


Рис.2.3. Содержание (логарифмы) элементов в морской воде

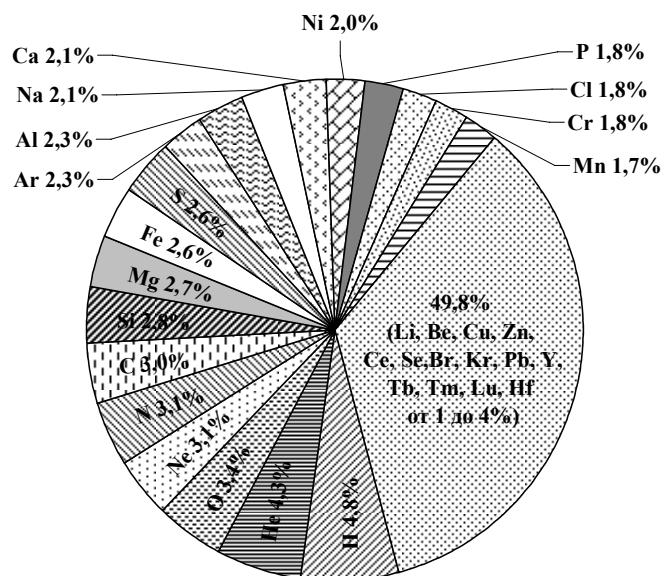


Рис. 2.4. Содержание элементов в космосе

Тяжёлые цветные металлы[4]– группа цветных металлов плотность, у которых больше, чем у железа (7860 кг/м^3). В группу тяжёлых цветных металлов входят: кобальт, никель, свинец, медь, цинк, ниобий, молибден, вольфрам, кадмий, мышьяк, сурьма, олово (*Co, Ni, Pb, Cu, Zn, Nb, Mo, W, Cd, As, Sb, Sn*).

Основные металлы этой подгруппы медь, никель, свинец, олово, цинк нашли широкое применение в промышленности благодаря своим уникальным свойствам.

Тугоплавкие металлы[5]– группа цветных металлов хром, вольфрам, молибден, ниобий, тантал, гафний, рений (*Cr, W, Mo, Nb, Ta, Hf, Re*), у которых температура плавления выше, чем температура плавления у железа

(1539°C). Области их использования в основном связаны с высокими температурами плавления металлов этой группы.

Благородные цветные металлы [6,7] – группа цветных металлов в составе золота, серебра, платины (*Au, Ag, Pt*) и металлов платиновой группы (*МПП*) – осмия, иридия, родия, рутения и палладия (*Os, Ir, Rh, Ru, Pd*).

Малое содержание в земной коре и большие материальные и энергетические затраты при извлечении благородных металлов обуславливают их высокую стоимость. Поэтому, а также вследствие высокой химической стойкости, неизменности в массе и внешнем виде золото выполняет также функцию эквивалента денег. Другие области применения золота — ювелирное и зубопротезное дело, антикоррозионные покрытия в ответственных, точных приборах.

Редкие цветные металлы [8,9,10] – условное название группы цветных металлов (более 50), которые относительно недавно вошли в сферу промышленного применения и производятся в ограниченных объёмах. Редкие цветные металлы делятся на пять групп:

1) **лёгкие** – литий, рубидий, цезий, бериллий (*Li, Rb, Cs, Be*);

2) **рассеянные** – галлий, индий, таллий, германий, теллур, рений (*Ga, In, Tl, Ge, Te, Re*). Рассеянные редкие металлы в основном используют в производстве различных полупроводниковых приборов и легкоплавких сплавов и припоев.

3) **редкоземельные** – группа РЗМ включает скандий, иттрий, лантан (*Sc, Y, La*) и лантаноиды, т.е. 14 элементов III группы Периодической системы с атомным номером от 58(*Ce*) до 71(*Lu*).

РЗМ отличаются высокой химической активностью и образуют прочные соединения в виде: оксидов, галогенидов, сульфидов. Реагируют активно с водородом, углеродом, углеводородами, *CO, CO₂*, азотом, фосфором.

4) **тугоплавкие** – титан, цирконий, гафний, ниобий, тантал, молибден, вольфрам (*Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W*).

5) **радиоактивные** – радий, франций, технеций, полоний (*Ra, Fr, Tc, Po*) и др. Радиоактивные редкие металлы в основном используют в качестве «горючего» для ядерных реакторов и ядерного взрывчатого вещества.

2.2. РУДЫ И МИНЕРАЛЫ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ. СЫРЬЕВАЯ БАЗА.

Для удовлетворения потребностей в цветных металлах необходима, с одной стороны, развитая металлургическая промышленность, способная осуществлять производство цветных металлов в необходимом ассортименте и с требуемым качеством. С другой стороны, необходима сырьевая база, обеспечивающая металлургическую промышленность соответствующим сырьём и энергоносителями. Основным сырьём для получения цветных металлов являются руды [11].

Руда – минеральное образование с содержанием металлов или полезных минералов, обеспечивающая техническую возможность и экономическую

целесообразность их извлечение. Минералы, содержащие извлекаемые (полезные) металлы называют *рудными*, остальные – *пустая порода*. Обычно руду называют по получаемому из неё основному металлу, например, медная, железная и т.д. Однако простых руд, содержащих только одно полезное ископаемое, в природе почти не существует.

Рудное месторождение, как правило, состоит из нескольких полезных минералов, в свою очередь, содержащих 2÷5, а иногда более 10 ценных элементов. В зависимости от химического состава рудных минералов руды называют самородными, сульфидными, окисленными. Под окисленными рудами подразумевают не только оксиды, но и кислородосодержащие минералы, например, силикаты, карбонаты, нитраты. По содержанию металлов руды делят на богатые, бедные и забалансовые (непромышленные).

Руды различают по принципу образования в земной коре - генезису: магматические, пегматические, гидротермальные и т.д.; по физическим характеристикам - форме рудных тел, крупности, текстуре; структурным особенностям и другим признакам. Минимальное содержание металла в добываемой руде не остается постоянным, а зависит от уровня развития техники в данной отрасли металлургии и потребности в данном металле. Так, до недавнего времени считалось, что минимальное содержание меди в руде должно быть выше 1%. Однако с развитием методов обогащения и потребностей этот минимум в настоящее время снижен до 0,5÷0,8 %.

По химическому составу руды подразделяют на следующие виды[12,13]:

1. *Самородные* - основной металл присутствует в свободном состоянии;
2. *Окисленные* - основной металл находится в виде соединения с кислородом, карбоната, гидрата и др.
3. *Сульфидные* - основной металл находится в виде сульфидного соединения.

К типичным представителям руд первой группы (самородных) относятся золотосодержащие.

Золотосодержащие месторождения подразделяются на два вида:

а) *россыпные* - золото встречается в свободном виде среди обломков рыхлых отложений (песков) являющихся результатом разрушения первичных горных пород;

б) *коренные* - золото находится в свободном или связанном состоянии в твёрдых кристаллических породах, таких как кварц, гранит, порфир и др.

Из окисленных руд после процессов обогащения и металлургических переделов получают: никель, алюминий, титан, вольфрам, уран, ниобий, тантал и др.

2.3. ВТОРИЧНОЕ СЫРЬЁ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ[14,15,16]

Как только человек научился добывать металл из руды у него возникла потребность в повторном использовании отходов производства и отходов потребления.

В принципе, металл из руды и металл из отходов, в конечном счёте, не имеет отличий. Однако энергетические затраты для получения металла из руды значительно больше (иногда на порядок), чем при получении металла из отходов.

Большинство стран мира уделяют значительное внимание вторичной металлургии, т.е. вовлечению отходов в оборот. Отходы это «консервы промышленности» и государство, вовлекая их в оборот, имеет значительные преимущества перед государствами, получающими тот же металл из руды, табл. 2.2.

Таблица 2.2. Основные показатели производства цветных металлов из рудного (числитель) и вторичного (знаменатель) сырья

Показатели	<i>Al</i>	<i>Cu</i>	<i>Pb</i>
Среднее содержание в сырье, %	39,6/80	0,76/75	1,39/50
Извлечение в готовую продукцию, %	87/92,4	80/94	80/95
Расход условного топлива, кг/т готовой продукции	9000/270	1300/200	700/500
Количество отходящих газов, тыс.м ³ /т готовой продукции	30/5	40/4	20/5

В принципе, зная объёмы потребления цветных металлов в стране и на какие изделия расходуется цветной металл можно прогнозировать объёмы и физические виды возврата отходов металла по годам. Это позволяет, корректировать импорт металла и объёмы добычи руды, заменяя их возвращаемыми из эксплуатации отходами потребления (лом).

Развитая структура в государстве по сбору, подготовке, и металлургической переработке лома и отходов производства является необходимым и достаточным условием для динамического и устойчивого развития экономики любого государства.

Государство не способное перерабатывать (утилизировать) лом и отходы не имеет будущего.

Виды металлического и металлосодержащего вторичного сырья (лом и отходы) показано на рис.2.5.

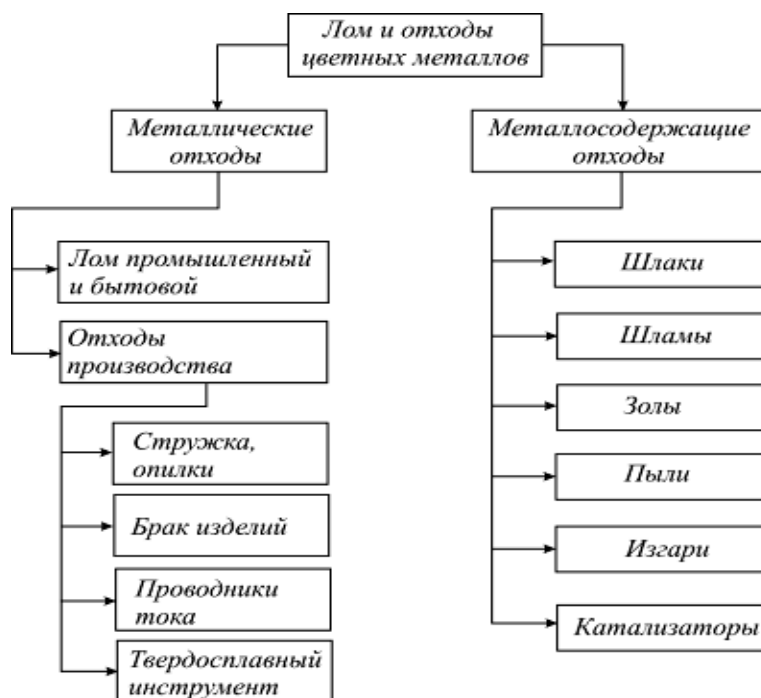


Рис.2.5. Виды лома и отходов цветных металлов

Наиболее существенную его часть составляет отходы производства - лом различного происхождения. В зависимости от того, в какой форме находится металл в отходах они подразделяются на металлические и неметаллические. Между этими группами отходов имеются, однако, многообразные формы перехода. При этом следует учесть, что имеются значительные экономические и технические преимущества при использовании вторичного сырья по сравнению с рудным сырьём. Эти преимущества заключается в следующем:

- уменьшаются общие затраты на производство продукции, так как отпадает необходимость в одной или нескольких технологических операций;
- снижается удельное потребление энергии на производство продукции;
- замкнутый кругооборот металла ограничивает воздействие неблагоприятных факторов на состояние окружающей среды.

Значительная экономия энергии достигается особенно при использовании алюминиевого лома (рис.2.6.а). При переплаве медного лома энергии экономится меньше, так как он часто загрязнён, т.е. имеет относительно низкий энергетический уровень (рис.2.6.б).

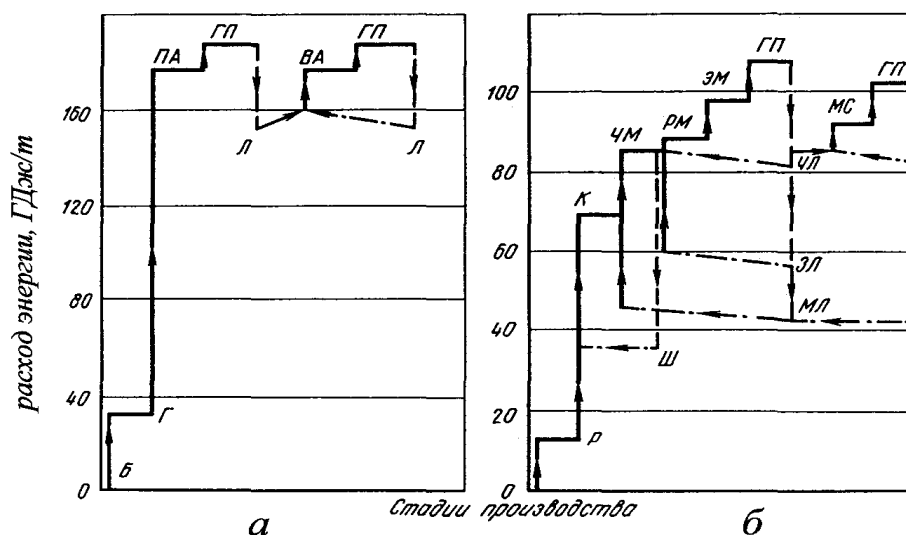


Рис.2.6. Расход энергии и энергетический уровень при производстве алюминия (а) и меди (б)

Б – боксит; Г – глинозём; ПА – первичный алюминий; ГП – готовый продукт; Л – лом; ВА – вторичный алюминий; Р – руда; Ш – шлак; К – концентрат; ЧМ – черновая медь; РМ – рафинированная медь; ЭМ – электролитическая медь; ЧЛ – чистый лом; ЗЛ – загрязнённый лом; МЛ – лом медных сплавов; МС – медный сплав.

В целом же использование лома экономически выгодно и это выражается в значительной доле металла, производимого из лома и отходов.

Однако исходное состояние лома таково, что в большинстве случаев его нельзя непосредственно подавать на переплав, т.е. его физические свойства и состав не соответствуют требованиям, предъявляемым к металлургической шихте. По этой причине лом должен предварительно готовиться к переплаву, что можно считать первой стадией его переработки. Для решения этой задачи применяются различные технологические процессы и оборудование. При этом часто возможно использовать опыт подготовки минерального сырья, что и наблюдается в практической деятельности.

Большое количество видов отходов и разнообразие технологий их переработки, как вторичного сырья, диктуют необходимость чёткой их классификации, ГОСТ 1639-93 (ДСТУ 3211-95).

Классификация лома и отходов цветных металлов — деление лома и отходов по видам, физическим признакам, химическому составу и засорённости. Отходы цветных металлов и сплавов делят на *классы, группы и сорта*.

Класс – единица классификационного деления, определяющая лом и отходы цветных металлов и сплавов по физическим признакам (лом, стружка, шлак и т.п.).

Группа - единица классификационного деления, определяющая совокупность марок цветных металлов и сплавов, объединённых по механическим и (или) по технологическим свойствам и близких по

химическому составу (чистый алюминий, алюминиевые литейные сплавы, деформируемые алюминиевые сплавы и т.п.).

Сорт - единица классификационного деления, характеризующая лом и отходы цветных металлов и сплавов по видам, засорённости и размерам.

По источникам образования отходы производства делят на:

- отходы металлургического производства (шлаки, съёмы, сплесы и др.);
- отходы прокатного передела (обрезь концов, стружка, опилки, окалина и др.);
- отходы литейного производства (литники, прибыли, съёмы, и др.);
- отходы механической обработки литья, прессованных изделий, поковок и т.д. (стружка, высечка, обрезь, облой и др.);
- отходы кабельного производства (обрезь концов кабеля и проволоки, путанка и др.); отходы химического производства (отработанные катализаторы, шламы);
- отходы процессов горячего и электролитического покрытия (изгарь, шламы).

По способу использования отходы делят на текущие, оборотные, отвальные и безвозвратные потери.

Текущие отходы образуются на предприятиях в процессе производства.

Оборотные отходы используются на предприятиях, где они образуются.

Отвальные — это отходы, переработка которых существующими в настоящее время методами экономически не целесообразна.

Безвозвратные потери — это отходы, образующиеся при коррозии, истирании, чистовой механической обработке, угаре металлов, несобранные отходы. Безвозвратные потери составляют 8÷10% от выпуска цветных металлов.

По физическим признакам, в соответствии с ГОСТ 18978-73 "Лом и отходы цветных металлов и сплавов. Термины и определения", отходы подразделяются.

Взрывоопасные - отходы, в которых имеются взрывчатые и легко-воспламеняющиеся вещества, герметически закрытые и полые предметы, содержащие лёд, влагу, масла, специальные жидкости, а также любые отходы, не прошедшие пиротехнический контроль.

Обезвреженные - отходы, освобождённые от взрывоопасных предметов, ядовитых и вредных веществ.

Габаритные - отходы, габариты которых соответствуют требованиям загрузки металлургических печей.

Негабаритные - отходы, габариты которых не соответствуют требованиям загрузки металлургических печей.

Легковесные - отходы с низкой объёмной плотностью (фольга).

Кусковые - отходы, полученные при литье, прокатке, ковке, штамповке и обрезке (сюда не относятся шлаки, пыль, окалина, опилки и т.п.).

Стружка - отходы, образующиеся при обработке полуфабрикатов и изделий на металлообрабатывающих станках. Стружка делится на

выюнообразную (с длиной витка более 100мм), сыпучую (с длиной витка до 100мм) и смешанную, низкокачественную, состоящую из смеси выюнообразной и сыпучей стружки и содержащую посторонние включения.

Порошкообразные - отходы, образующиеся при производстве металлических порошков и изделий из них.

Отходы потребления (лом) *по источникам образования* укрупнено делят на три группы:

1. Промышленные, транспортные и сельскохозяйственные (машины, оборудование, детали, изделия, инструмент).

2. Военные (самолетные, корабельные, ракетные, боеприпасы и другое военное имущество).

3. Бытовые (предметы домашнего обихода), образующиеся у населения.

Отходы потребления (лом) первой и второй групп образуют категорию амортизационного лома.

Аналогично отходам производства отходы потребления (лом) делят по физическим признакам.

В соответствии с ДСТУ 3211-95 (ГОСТ 1639-93) "Лом и отходы цветных металлов и сплавов. Общие технические условия" отходы цветных металлов подразделяются на следующие классы:

Класс А — кусковые отходы, представленные в виде части объема заготовки из цветных металлов и сплавов, отделяемой при обработке металла давлением, раскрое, литье, а также лом - отходы потребления в виде изделий или их составных частей.

Класс Б — стружка цветных металлов и сплавов, представленная как отходы производства в виде узкого поверхностного слоя металла, отделяемого от заготовки при обработке резанием.

Класс В — порошкообразные и пастообразные отходы, образующиеся в процессе изготовления и обработки различных изделий.

Класс Г — прочие отходы.

Класс Ж — отходы кабеля и проводников тока.

Класс И — прочий лом сложный.

Класс Л — отходы биметаллов.

Класс Н — отходы катализаторов.

Лом и отходы цветных металлов подразделяются по видам металлов:

- медь и медные сплавы;
- алюминий и алюминиевые сплавы;
- вольфрам, вольфрамсодержащие химические соединения, сплавы вольфрама;
- кадмий; кобальт, его соединения и сплавы;
- магний и магниевые сплавы;
- молибден, молибденсодержащие химические соединения и сплавы;
- никель и никелевые сплавы;
- олово и оловянно-свинцовые сплавы;
- ртуть и ее соединения;
- свинец и свинцовые сплавы;

- титан и титановые сплавы;
- цинк и цинковые сплавы;
- лом сложный;
- лом бытовой.

Классы в зависимости от химического состава делятся на группы. В зависимости от вида металла количество групп различно; каждая первая группа представляет собой технически чистый металл, а каждая последняя — отходы низкокачественные. Каждую группу подразделяют на сорта, характеризующие качественные признаки лома и отходов: содержание металла, степень разделки, габариты, засорённость.

К первому сорту относятся наиболее качественные лом и отходы, не требующие дополнительной подготовки для металлургического передела. Отходы первого сорта поставляют сортированные по маркам сплавов, а при возможности их пакетирования — в пакетах или же в пачках или стопках.

Второй сорт — отходы, состоящие из сплавов одной группы или марки, но засорённость у которых выше, чем в первом сорте.

Третий сорт — отходы, поставляемые по группам сплавов, имеют засорённость чёрными металлами или другими цветными металлами больше, чем во втором сорте.

Отходы цветных металлов, не отвечающие требованиям к сортам основных групп, но направляемые на переработку, относятся к низкокачественным. Максимальные размеры отдельных кусков низкокачественных отходов не должны превышать 1000•1000•2000мм (по соглашению с потребителем допускается сдача отходов, превышающих указанные размеры и массу).

Медь, алюминий, свинец, цинк и их сплавы составляют ~ 95% заготавливаемых в настоящее время отходов цветных металлов. Остальная часть заготавливаемых лома и отходов представлена титаном, никелем, магнием, оловом, вольфрамом, кадмием, кобальтом, молибденом, ртутью или их соединениями и сплавами.

Разновидностями сложного лома являются освинцованный кабель и провода с медной или алюминиевой жилами, кабель с алюминиевой оболочкой и медной жилой. Наиболее многокомпонентными из сложных видов является лом или брак радиоаппаратуры и электротехнических изделий.

Бытовой лом содержит в основном сплавы меди, алюминия, магния, никеля, олова, свинца и цинка.

Отнесение отходов к какой-либо классификационной группе требует *опробования сырья*, которое включает комплекс операций по отбору и подготовке пробы для определения засоренности, металлургического выхода и химического состава. Под *засорённостью* понимают наличие механических примесей (включая влагу и масло) в ломе и отходах, под *металлургическим выходом* — выход цветного металла или сплава в процентах при плавке шихтовых материалов. Лом может иметь *приделки*, т.е. детали из стали, чугуна, неметаллического материала, а также цветного металла и сплава, отличающегося по химическому составу от лома, с которым они соединены.

Эффективность использования вторичного сырья тесно связана с его подготовкой и переработкой, тем более что свыше 60% заготавливаемых лома и отходов цветных металлов сдается как низкокачественное сырье. Для получения качественных металлов и сплавов оно должно быть подвергнуто *первичной обработке*, под которой понимают операции пиротехнического и радиационного контроля, а также совокупность процессов сортировки, разделки и приведения лома и отходов к соответствующей массе и размерам.

2.4. ИСТОЧНИКИ ОБРАЗОВАНИЯ И РЕСУРСЫ ВТОРИЧНЫХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ресурсы отходов цветных металлов и сплавов — это часть фонда цветных металлов и сплавов, перешедшая в категорию отходов к моменту, на который определяется фонд. При этом под *отходами цветных металлов и сплавов* подразумеваются остатки цветных металлов и сплавов, образующиеся в процессе производства (отходы производства), потребления и эксплуатации машин и механизмов (отходы потребления или лом), утратившие первоначальные потребительские свойства.

Отходы производства — остатки сырья, материалов, полуфабрикатов, образовавшиеся при производстве продукции и утратившие полностью или частично исходные потребительские свойства.

Отходы потребления (лом) — изделия и материалы, потерявшие потребительские свойства из-за физического или морального износа.

Различают *оборотные отходы* — часть отходов цветных металлов и сплавов, предназначенная для использования, в местах её образования и *товарные отходы* — часть отходов, предназначенная для реализации на внутреннем рынке и для экспорта. Основными методами расчета ресурсов лома и отходов, т.е. вторичного сырья цветных металлов, являются нормативный, расчетно-аналитический и расчетно-статистический.

При этом под *вторичным сырьём цветных металлов* подразумевается лишь та часть отходов цветных металлов и сплавов, повторное использование которых технически возможно и экономически целесообразно.

В промышленно развитых странах прирост производства цветных металлов за последнее десятилетие составил, %: алюминия - 16,0 (из вторичного сырья - 13,0); меди - 6,0 (из вторичного сырья - 30,0); свинца - 8,0 (из вторичного сырья - 15,0); цинка - 9,0 (из вторичного сырья - 8,0).

Потребителями цветных металлов являются: транспортное и общее машиностроение, авиа- и судостроение, электротехника, строительство, химическая промышленность, сельское хозяйство. Однако увеличение производства цветных металлов из рудного сырья сопряжено со значительными трудностями.

Ресурсы отходов цветных металлов и сплавов зависят от объёмов потребления цветных металлов и полноты их использования при производстве

различных изделий. Чем больше коэффициент использования металлов (КИМ), тем меньше выход отходов.

Иногда используют понятие удельного выхода отходов, под которым понимают количество лома и отходов, образующихся при потреблении единицы цветных металлов.

Величина КИМ определяется отношением количества металла в готовом изделии ($M_{и}$) к количеству металла, израсходованного на его изготовление (M): $КИМ = M_{и}/M$.

Отношение количества металла в отходах ($M_{от}$) к количеству металла, израсходованного на создание изделия, называется коэффициентом выхода отходов (КОТ) и рассчитывается $КОТ = M_{от} / M$.

Выход отходов металла ($M_{от}$) зависит от выхода металла в готовую продукцию ($M_{и}$) и безвозвратных его потерь (B_n):

$$M_{от} = M - (M_{и} + B_n). \quad (2.1.)$$

Выход отходов в приборостроении составляет 60%; в автомобильной промышленности при обработке проката - 16%; в радиопромышленности - 44%.

Имеются значительные резервы по снижению выхода отходов и улучшению использования цветных металлов. Опыт использования цветных металлов западными странами показывает, что КОТ ниже, чем в Украине, % : в США - на 55, в Италии - на 45, во Франции - на 42, в ФРГ - на 33, в Англии - на 15. Создание мало- и безотходных технологий в различных отраслях промышленности, усиление работы по экономии и оптимальному использованию цветных металлов позволят уменьшить величину КОТ алюминиевых сплавов на 4 %; медных — на 8,5 %; цинка - на 9 %; свинца - на 17%. Темпы роста образования отходов цветных металлов систематически снижаются.

Ресурсы отходов потребления (лома). Машины, агрегаты, конструкции содержат узлы и элементы из цветных металлов. Замена морально и физически устаревших изделий приводит к переходу этих металлов в отходы потребления (лом), при этом часть металла теряется из-за коррозии или физического износа, а также из-за неполного сбора таких отходов.

Ресурсы отходов потребления рассчитывают путём определения ежегодных инвестиций цветных металлов в народное хозяйство и сроков службы их в изделиях. Срок службы цветных металлов в различных изделиях колеблется от 2 до 30 лет (табл.2.3).

Ресурсы цветных металлов в отходах потребления (P_n) можно приблизительно подсчитать из выражения:

$$P_n = (П - П_с - O_n - B_n) \times K_с, \quad (2.2.)$$

где, $П$ – общее потребление цветного металла в соответствующий год, тыс.т;

P_6 – объём потребления цветного металла для производства продукции, которая не имеет отходов потребления (краска, лекарства, химические реактивы и т.п.), тыс.т;

O_n – объём образования товарных отходов при производстве и обработке металлопродукции, тыс.т;

K_6 – коэффициент возврата цветных металлов в отходах потребления, доли единицы.

Таблица 2.3. Значения КОТ в изделиях из меди и срок их службы в различных отраслях промышленности

Отрасли промышленности	Срок службы, лет				КОТ, %			
	Листо-вой прокат	прутки	трубы	прочие изделия	Листо-вой прокат	прутки	трубы	прочие изделия
Жилищное строительство	29	19	24	29	28	20	36	28
Транспортное машиностроение	9	9	9	9	26	20	44	36
Потребительские товары	4	4	9	7	20	12	18	20
Общее машиностроение	18	18	18	18	40	40	40	35
Электротехника	24	24	24	19	24	24	24	42

Ежегодно в Украине безвозвратно теряется ~10,0 тыс.т меди и 15,0 тыс.т алюминия, основные направления потерь которых показаны в табл.2.4.

Таблица 2.4. Основные направления потерь меди и алюминия, %

Направления потерь	алюминия	меди
Отходы потребления при закрытии предприятий	15	40
С отходами чёрных металлов	20	20
Отходы потребления, бытовые	30	10
Шлаки литейные с малым содержанием металла	15	5
Шлаки вторичной цветной металлургии	10	10
Отходы электро - и радиоаппаратуры	10	15

Количество образующегося лома тем больше, чем больше фонд цветных металлов. На этот показатель оказывает также влияние срок службы изделий и деталей (жизненный цикл).

2.5. СЫРЬЕВАЯ БАЗА ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Основной сырьевой базой цветных металлов являются руды, имеющие, как правило, многокомпонентный состав и, следовательно, многоотраслевую направленность. В такой оценке отражена экономическая ценность сырья для чёрной и цветной металлургии, химической промышленности, строительной индустрии и т.п.[17].

Комплексный характер рудного сырья представлен в табл.2.5, из которой следует, что практически все руды содержат, кроме основного металла, сопутствующие элементы (иногда более 10), каждый из которых имеет свою потребительскую ценность.

Таблица 2.5. Полезные элементы в полиметаллическом рудном сырье

Руды	Основные элементы	Элементы-спутники извлекаемые попутно	Сопутствующие элементы, выделяемые в самостоятельные концентраты	Породная составляющая руды
Железные	<i>Fe</i>	<i>Ge, V, Cr, Ni, P</i>	<i>Cu, Pb, Zn, Co, Zr, P, B, Hg, Ge</i>	Кварциты, песчаники, скарны
Титаносодержащие	<i>Ti, Fe</i>	<i>V, P3M, платиноиды, Sc, Nb, Ta, Th</i>	<i>Fe, Cu, Zr, Th, P3M</i>	Основные и ультраосновные породы
Медные	<i>Cu</i>	<i>Au, Ag, Bi, Re, Se, Te, In, Ge, Ga, Cd</i>	<i>Zn, Mo, Pb, Fe</i>	Песчаники, гранитоиды, кварциты
Никель-кобальтовые	<i>Ni, Co</i>	<i>Co, Au, Pb, Pd, Y, Os, Ru, Se, Te</i>	<i>Fe, S, Cu</i>	Основные и ультраосновные породы
Свинцово-цинковые	<i>Pb, Zn</i>	<i>Au, Ag, Cd, In, Se, Te, Tl, Ga, Ge</i>	<i>Cu, Sn, Bi, Ba, S</i>	Осадочные и карбонатные породы
Вольфрамомолибденовые	<i>W, Mo</i>	<i>Au, Ag, Re, Sc, Be, Se, Te, Ge</i>	<i>Cu, Bi, Sn, S, Au, F (флюорит), Pb, Ba, Zn</i>	Граниты, гранитоиды, скарны
Оловянные	<i>Sn</i>	<i>In, Cd, Ge</i>	<i>Cu, Pb, Zn, W, Bi, F (флюорит), S, Ag</i>	Кварцевые порфиры, граниты
Апатито-нефелиновые	<i>P</i>	<i>P3M, Sr, Rb, Cs</i>	<i>Fe, Ti, Al, Na, Ga, Zr, V</i>	Нефелиновые, сиениты, щелочные породы

Общий объем потребления в мире цветных металлов в 2000г. составил 55 млн.т, в том числе, %: алюминия – 40, меди – 26, цинка – 16, свинца – 11. Наиболее крупными странами потребителями цветных металлов является, млн.т/год: США – 12,5; Китай – 6,8; Япония – 5,0; Германия – 3,9. Мировое потребление цветных металлов на душу населения в среднем составляет 9 кг/чел, а в передовых странах достигает – 35÷48 кг/чел.

В 2005г. объем потребления цветных металлов в мире уже составил 60÷65млн.т, что соответствует среднедушевому потреблению на уровне 10 кг/чел.

Тенденции развития экономических показателей в странах СНГ свидетельствуют о повышении роли цветной металлургии в экономике, что отражается в динамике индексов ВВП (Внутренний Валовой Продукт) объемов промышленной продукции и товарной продукции цветной металлургии.

Такое положение формировалось под влиянием двух весьма противоречивых тенденций: увеличения поставок на внешний рынок в

условиях либерализации торговли, с одной стороны, и предельного сжатия внутреннего рынка в странах СНГ, с другой.

Страны СНГ в зависимости от роли цветной металлургии в их экономике можно разделить на три группы[18].

Первая группа – это страны, где мощная цветная металлургия сложилась на базе имеющихся месторождений и (или) сравнительно дешевых источников энергии. Это Россия, Казахстан, Узбекистан, Украина и Таджикистан. Структурные сдвиги за последнее время здесь шли в сторону повышения роли цветной металлургии, особенно за счет экспорта.

Ко второй группе можно отнести Кыргызстан, Азербайджан, Армению и Грузию, где в последние годы наметился положительный сдвиг в процессе восстановления отрасли.

К третьей группе относятся страны, где цветная металлургия пока представлена предприятиями по сбору и переработке вторичного сырья (Беларусь, Молдова).

Наибольший спад макроэкономических показателей большинство стран СНГ пережили в период 1991÷1994г.г. но, начиная с 1997г. происходит медленное улучшение показателей при опережающих темпах роста товарной продукции цветной металлургии и катастрофически низком уровне инвестиций.

Анализ данных по странам, производящим около 90% основных цветных металлов в СНГ (Казахстан, Россия и Украина), указывает на схожесть экономических тенденций.

2.6. РЕСУРСЫ, СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Рассмотрим ресурсы, свойства и области применения цветных металлов - основных представителей классификационных групп.

2.6.1. АЛЮМИНИЙ

Алюминий (Al) - химический элемент третьей группы Периодической системы Д.И.Менделеева. Атомный номер 13, атомная масса 26,9815. В природе существует один стабильный изотоп ^{29}Al . Это серебристо-белый металл, легкий, легкоплавкий, пластичный, легко вытягивается в проволоку и фольгу. Электропроводность алюминия довольно высока и уступает только серебру (Ag) и меди (Cu) (в 2,3 раза меньше чем у меди),

Плотность алюминия $2699,9 \text{ кг/м}^3$ при температуре 20°C , температура плавления 660°C , кипения- 2452°C . Алюминий имеет кубическую гранецентрированную кристаллическую решётку и не имеет аллотропических превращений. Среди металлов алюминий по распространённости в природе занимает первое место, по практическому использованию - второе (после железа). Кларк алюминия равен 8,05, что в пересчёте на Al_2O_3 составляет около

15%. Алюминий находится практически везде на земном шаре, так как его оксид (Al_2O_3) составляет основу глинозёма.

И хотя содержание алюминия в земной коре 8,05% (для сравнения, например, железа в земной коре 4,65%, т.е. в два раза меньше), а по распространенности он занимает третье место после кислорода (O) и кремния (Si), в металлическом виде алюминий впервые был получен Х. К. Эрстедом только в 1825г.

Руды алюминия. Алюминий входит в состав порядка 250 минералов, из которых 40% относится к алюмосиликатам.

Алюминиевой рудой называют горную породу с высоким содержанием оксида алюминия в доступной для извлечения форме и образующую большие залежи и состоящую в основном из минералов гидрооксида Al - *гиббсита, бемита и диаспора (боксит)*. Ниже приведены основные рудообразующие минералы алюминия, содержащие, %:

Диаспор, бемит (боксит) $AlOOH$	85,0
Гиббсит (гидрагиллит) $Al(OH)_3$	65,4
Кианит, силлиманит $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	63,2
Алунит $(Na,K)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$	37,0
Нефелин $(Na,K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	33,2
Каолинит $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	39,5

Наибольшее значение для производства глинозёма имеют следующие руды: *бокситы, нефелины, алуниты, кианиты и каолины*.

Название боксит происходит от названия местности Les Baux на юге Франции, и эта руда является основным сырьем для алюминиевой промышленности.

Бокситы - состоят из гидрооксидов алюминия, оксидов железа, кремния и титана с примесями других соединений минерального и органического происхождения. В зависимости от того, какие гидроксиды алюминия преобладают, бокситы подразделяются на моногидратные (бемитовые - $Al_2O_3 \cdot H_2O$, диаспоровые - $Al_2O \cdot H_2O$) и тригидратные (гиббситовые - $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$)[21].

Пустая порода в бокситах представлена в виде различных минералов железа (*гематит*, иногда *пирит*, *гидрогематит*, *лимонит*, *сидерит*); кремнезём в виде кварца, гидроксидов (опал и др.) и водных алюмосиликатов (*каолинит* и др.). В меньших количествах в бокситах содержатся карбонаты кальция, магния, а также примеси оксидов галлия (0,002÷0,003%) и ванадия (0,04÷0,08 %).

В зависимости от химического состава бокситы подразделяют на десять промышленных марок, наиболее высокая из которых обозначается Б-В и содержит не менее 52% Al_2O_3 (в пересчёте на сухое вещество). Наиболее низкая промышленная марка Б-8 содержит Al_2O_3 не менее 28%. Бокситы представлены тремя разновидностями - каменистой, рыхлой и глиноподобной, помимо которых встречаются сухаристые, углистые и брекчиевидные бокситы. Внешний вид бокситов весьма разнообразен. Чаше они красные и тёмно-

красные, реже белые, серые, чёрные и зеленые или промежуточных окрасок. Структура бокситов бобовая или пизолитовая, колломорфная, конгломератовая, гравелитовая, песчаниковая, афанитовая (пелитовая и оолитовая); текстура массивная, редко слоистая. Разновидности бокситов по минеральному составу: тригидроксидные, или гиббситовые, и моногидроксидные бемитовые и диаспоровые. По условиям образования бокситы бывают элювиальные, или латеритные, осадочные и карстовые. Латеритные бокситы чаще имеют кайнозойский возраст и образовались в странах с тропическим климатом. Бокситы известны в отложениях от протерозоя до современности и являются основной рудой для получения глинозёма, алюминия, также используются в качестве флюса, адсорбента, для приготовления электрокорунда, квасцов и глинозёмистых огнеупоров высоких марок.

Ресурсы алюминиевого сырья (бокситов, нефелиновых сиенитов и алунитов) известны в 95 странах. Общемировые запасы бокситов составляют 55÷98мрд.т [11]. Около 72% их концентрируется в гигантских, 23% в крупных и 5% - в средних и мелких бокситоносных районах планеты, рис.2.7, табл.2.6.

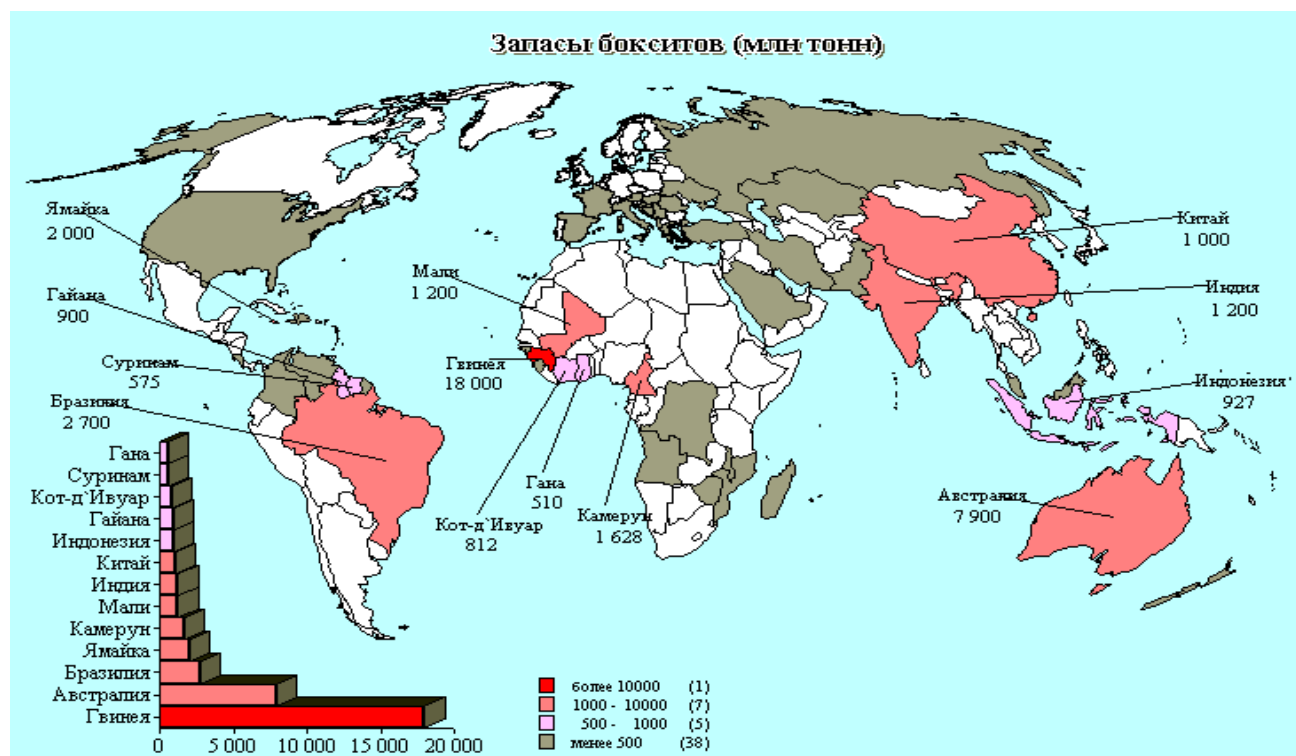


Рис. 2.7. Распределение запасов бокситов в мире

Таблица 2.6. Запасы бокситов и среднее содержание Al_2O_3 (1996г)

Континенты, страны	запасы, млн.т		Содержание Al_2O_3 , %	Континенты, страны	запасы, млн.т		Содержание Al_2O_3 , %
	Подтверждённые	общие			Подтверждённые	общие	
Европа	1483	2188	Африка	10215	28458
Босния и Герцеговина	203	273	56	Гана	510	800	47

Венгрия	300	350	55	Гвинея	5600	20000	52
Греция	650	1000	55	Камерун	1628	2000	47
Испания	63	107	53	Мали	1200	2000	44
Украина	19	50	38	<i>Америка</i>	8216	14802
<i>Азия</i>	3641	11068	Бразилия	3910	6110	51
Вьетнам	300	3000	40	Гайана	700	1800	57
Индия	668	2525	47	Суринам	575	2086	50
Индонезия	927	2127	47	Ямайка	200	2016	50
Казахстан	43	270	47	<i>Океания и Австралия</i>	3111	6863
Китай	720	1420	61	<i>Россия</i>	200	674	51
Турция	310	490	51	<i>Итого</i>	26865	64571

По количеству общих запасов бокситов первое место занимает Африка, второе – Америка, при этом основные месторождения находятся в Южной и Центральной Америке, третье – Азия. Более 90% мировых запасов бокситов расположены в 18 странах с тропическим или субтропическим климатом.

Уникальными запасами бокситов обладает Гвинея (33,4% мировых), очень крупными – Австралия (10,7%), Бразилия (9,7%) и Индия (4,6%), крупными – Индонезия и Китай (по 3,4%), Суринам и Камерун (по 3,3%), Ямайка и Мали (по 3,2%), Кот-д’Ивуар и Гайана (по 1,9%), Греция и Вьетнам (по 1,6%). В недрах этих четырнадцати стран заключено 85% общих запасов бокситов (рис.2,7).

Гвинея располагает крупнейшими в мире запасами латеритных бокситов. Здесь находится самая крупная в мире бокситоносная провинция Фута-Джалон-Мандинго (небольшая её часть выходит на территорию Мали), в пределах которой известно около 640 месторождений и проявлений бокситов. Общие запасы района оцениваются в 13 млрд. т при среднем содержании Al_2O_3 около 48%. В этом районе находится месторождение Сангареди, представленное крупнейшей в мире единой залежью площадью около 10 км² (общие запасы – 250 млн. т, подтвержденные – 190 млн. т). По высокому качеству бокситов (содержание Al_2O_3 – 62÷69%, SiO_2 – менее 1%) и большой мощности бокситового пласта (18÷24 м, местами до 40 м) месторождение Сангареди является уникальным не только в Африке, но и во всем мире.

Горная промышленность Гвинеи при нынешней интенсивности разработки месторождений обеспечена подтвержденными запасами бокситов почти на 300 лет. Поиски бокситов в Гвинее проведены лишь на одной трети территории страны, и достаточно велика вероятность обнаружения новых месторождений.

В Бразилии латеритные месторождения бокситов пластообразного типа располагаются в штатах Пара (муниципалитеты Оришмина, Парагоминас, Фару, Домингуди-Капим и Альмейрин) и Минас-Жерайс (в основном муниципалитеты Посус-ди-Калдас, Ору-Прету и Катагуазис). При темпах добычи, близких к современным, Бразилия обеспечена подтвержденными запасами на 340 лет.

В соответствии с разработанной Г.Р.Кирпалем классификацией все месторождения бокситов разделены на четыре группы: латеритные, полигенные, осадочные месторождения терригенных толщ и осадочные месторождения карбонатных толщ. В зависимости от характерных признаков в каждой группе выделено несколько геолого-промышленных типов бокситовых месторождений, табл.2.7. Наибольшее практическое значение имеют латеритные месторождения бокситов. Они образуются в результате глубокого

химического выветривания алюмосиликатных горных пород основного и среднего состава в условиях тропического и субтропического климата в результате интенсивной и длительной промывки пород дождевыми водами, приводящей к выносу из них щелочных элементов и кремнезёма и накоплению остаточных оксидов алюминия, железа и титана.

Таблица 2.7. Характеристика бокситовых месторождений мира

<i>Группы месторождений и их доля в мировых общих запасах</i>	<i>Геолого-промышленный тип</i>	<i>Минеральный состав руд</i>	<i>Примеры</i>
Латеритные месторождения (65%)	Линейный	Шамозит-бемит-гипсировый	Воронежский массив: Висловское, Соловьевское, Мелихово-Шебекинское (Россия)
	Линзообразный	Гетит-гипсировый, гетит-каолинит-гипсировый	Украинский щит: Высокопольское (Украина)
	Бовальный (платообразный)	Гипсировый	Гвинейский щит: Боке, Фриа, Киндиа, Туге, Дабола (Гвинея); Енахин, Сефви-Беквей, Нсисеро (Гана); Бамако, Сегу (Мали) Индийская платформа: Амаркантак, Джабалпур, Паламау, Вирпур, Сатара, Гоа, Колхапур, Салем (Индия) Бразильский щит: Посус-ди-Калдас, Ору-Прету, Нова-Лима, Белу-Оризонти (Бразилия)
Полигенные месторождения (20%)	Карсто-линзообразный	Шамозит-гематит-бемитовый	Тиманское поднятие: Вежаю-Ворыквинское, Верхне-Шугорское, Восточное (Россия) Мугоджары: Актогайское (Россия)
	Линзообразный	Гипсировый	Северо-Американская платформа: Арканзасское (США) Гвианская береговая равнина: Нассау, Бакхус, Мунго, Паранам (Суринам); Маккензи, Итуни (Гайана); Кайенна (Франц. Гвиана)
	Пластообразный	Гипсировый	Австралийская платформа: Уэйпа, Гов, Митчелл-Плато, Дарлинг-Рейндж (Австралия) Гвинейский щит: Сангареди (Гвинея)

Осадочные месторождения терригенных толщ (5%)	Долинный (овражно-балочный)	Каолинит-гиббсит-бемитовый, гиббситовый	Московская синеклиза: Тихвинская группа месторождений (Россия) Уральский складчатый пояс: Каменск-Уральская группа месторождений (Россия)
	Пластообразный	Каолинит-бемитовый, каолинит-гиббситовый, каолинит-гиббсит-бемитовый	Балтийский щит: Иксинское, Плесецкое, Дениславское (Россия) Тиманское поднятие: Тимшерское, Пузлинское, Верхне-Ухтинское, Лоимское (Россия) Тургайский прогиб: Наурзумское, Западно-Убаганское, Приозерное (Россия)
	Карстовый	Каолинит-гематит-гиббситовый	Западный борт Тургайского прогиба: Белинское, Аятское, Северо-Ливанское, Покровское (Казахстан) Енисейский кряж: Татарское, Муружинское, Индыглинское, Сулакшинское (Россия)Барзасская группа месторождений (Россия)
	Контактово-карстовый	Каолинит-гетит-гематит-гиббситовый	Енисейский кряж: Киргитейское, Верхнетуровское, Порожнинское (Россия) Западный борт Тургайского прогиба: Темирское (Казахстан)
	Карстово-долинный	Каолинит-гематит-гиббситовый	Уральский складчатый пояс: Мугайское (Россия)
	Карстово-котловинный	Каолинит-гематит-гиббситовый	Западный борт Тургайского прогиба: Краснооктябрьское (Казахстан) Чадобецкое поднятие: Центральное (Россия)
	Контактово-карстово-котловинный	Каолинит-гематит-гиббситовый	Аркалыкское, Верхнеашутское, Нижнеашутское, Северное (Казахстан)
Осадочные месторождения карбонатных толщ (10%)	Карстово-пластообразный	Диаспоровый, диаспор-бемитовый, бемитовый	Уральский складчатый пояс: Красная Шапочка, Кальинское, Новокальинское, Черемуховское, Сосьвинское на Северном Урале; Межевой Лог, Барсучий Лог, Первомайское, Блиново-Каменское, Кургазакское на Южном Урале (Россия) Паннонский срединный массив: Халимба, Искасентдьердь (Венгрия) Альпийская складчатая зона: месторождения Боснии, Притока–Машин Дол (Герцеговина)

	Карстово-котловинный	Гиббситовый	Месторождения Ямайки Альпийская складчатая зона: Подбрачан (Босния)
	Карстово-линзообразный	Бемитовый	Альпийская складчатая зона: месторождения Черногории, Герцеговины, Греции, Франции Паннонский срединный массив: Ньирад (Венгрия)
Осадочные месторождения карбонатных толщ (10%)	Карстово-воронковый	Каолинит-бемитовый	Альпийская складчатая зона: Истрийский п-ов (Хорватия); месторождения Черногории, Герцеговины

Производство глинозёма. Алюминий образует с кислородом три оксида: Al_2O , AlO , Al_2O_3 .

У субоксида Al_2O алюминий одновалентен, у Al_2O_3 - трехвалентен, а у AlO проявляется смешанная валентность. Субсоединения Al_2O и AlO могут быть получены при высоких температурах восстановлением или термическим разложением Al_2O_3 , но практического значения эти процессы не имеют.

Основным сырьём для производства алюминия служит глинозём - порошкообразный оксид алюминия, состоящая из двух разновидностей (модификаций) оксида: $\alpha - Al_2O_3$ (альфа-глинозём) и $\gamma - Al_2O_3$ (гамма-глинозём). Альфа-оксид алюминия - наиболее устойчивая форма, встречается в природе в виде минерала корунда. Он имеет прочную структуру, большую твёрдость и химическую стойкость: температура плавления корунда составляет $2054 \pm 6^\circ C$. Гамма-глинозём получают при обезвоживании гидроксида алюминия, он хорошо взаимодействует с растворами щелочей и кислот, обладает высокой гигроскопичностью. Даже нагретый до $1000^\circ C$ гамма - глинозём удерживает около 1% воды, и лишь продолжительная выдержка при $1200^\circ C$ полностью его обезвоживает и гамма-глинозём при этом превращается в корунд.

В зависимости от физико-химического состава глинозём выпускают 9 марок, табл.2.8;2.9, который соответствует нормам, табл. 2.8 (ГОСТ 6912.1-2-93).

Таблица 2.8. Марки глинозёма, ГОСТ 6912.1-2-93

Марка	Область преимущественного применения
Г-00	Для производства высших марок (А-85, А-8, А-5Е) первичного алюминия электролитическим методом, специальных видов керамики, огнеупоров и материалов электронной промышленности
Г-0	Для производства высоких марок (А-7, А-6) первичного алюминия электролитическим методом, специальных видов керамики и материалов электронной промышленности
Г-1	Для производства средних марок (А-5) первичного алюминия электролитическим методом
Г-2	Для производства низких марок (А-0) первичного алюминия электролитическим методом
ГЭБ	Для производства белого электрокорунда
ГН	Для специальных видов керамики, изделий микроэлектроники и

	низкощелочного белого электрокорунда
ГНК	Для производства электроизоляционных изделий, огнеупоров
ГК	Для производства электрокерамических изделий, специальных видов керамики и материалов электронной промышленности
ГСК	Для катализаторов при производстве синтетического каучука

Примечание: В обозначении марок буквы означают: Г – глинозем; ЭБ – электрокорунд белый; Н – низкощелочной; К – керамический; СК – синтетический каучук.

Алюминий получают из глинозёма электролизом. Глинозём используется также и в других отраслях промышленности (например, для отбеливания бумаги, производства специальных сортов цемента, цеолитов - веществ, поглощающих определенный сорт молекул в присутствии других молекул и пр.). Кроме того, иногда бывает рентабельно в состав производства глинозёма включать производство редких металлов, сопутствующих алюминию в руде (таких, как галлий, ванадий и др.).

При равном содержании алюминия ценность боксита в основном зависит от следующих факторов (расположенных примерно по степени важности):

1) от сорта гидроксида алюминия, входящего в состав боксита; по возрастанию трудностей переработки бокситы в этом отношении можно расположить в ряд:

а) гиббситовые (или гидраргилитовые), содержащие гидроксид алюминия в виде $Al(OH)_3$;

б) гиббсит - бемитовые;

в) бемитовые $AlOOH$;

г) бемит - диаспоровые;

д) диаспоровые (перекристаллизованная $AlOOH$);

2) от содержания кремнезёма (SiO_2), при удалении которого из боксита определенная часть гидрата оксида алюминия вместе с ней уходит в отвал и теряется;

3) от содержания оксида титана (TiO_2), образующего очень твёрдые осадки на теплообменных поверхностях аппаратуры и, тем самым, увеличивающих энергетические затраты;

4) от содержания карбонатов $CaCO_3$, $MgCO_3$, $FeCO_3$ на удаление которых расходуется часть нужного для производства глинозёма едкого натра ($NaOH$);

5) от содержания серы, загрязняющей глинозём и понижающей, тем самым, качество алюминия;

6) от содержания органических веществ, замедляющих рост кристаллов гидроксида алюминия и, тем самым, снижающих производительность процесса;

7) от геологического возраста бокситов: древние бокситы имеют более высокую твёрдость и требуют при переработке больших затрат энергии, чем геологически молодые бокситы; как говорят, они являются более трудновскрываемыми.

Таблица 2.9. Примеси в марках глинозёма

Марка	Массовая доля примесей, % но не более					Потери массы при прокаливании, %, не более	Содержание $\alpha - Al_2O_3$, %
	SiO_2	Fe_2O_3	$TiO_2 + V_2O_5 + Cr_2O_3 + MnO$	ZnO	сумма $Na_2O + K_2O$ в пересчете на Na_2O		
Г-00	0,02	0,03	0,01	0,01	0,4	0,6	-
Г-0	0,03	0,05	0,02	0,02	0,5	0,7	-
Г-1	0,05	0,04	0,03	0,03	0,4	0,7	-
Г-2	0,08	0,02	-	0,02	0,4	0,8	-
ГЭБ	0,08	0,02	-	-	0,3	0,4	не менее 70
ГН	0,10	0,03	-	-	0,1	0,2	не менее 95
ГНК	0,10	0,04	-	-	0,2	0,2	не менее 90
ГК	0,12	0,06	-	-	0,3	0,2	85÷95
ГСК	-	0,04	-	-	0,5	1,5	20÷30

Чрезмерное содержание любых других примесей также является вредным и приводит к повышению затрат на производство глинозёма.

Наблюдается связь между возрастом и типом бокситов: молодые, более мягкие бокситы обычно являются гиббситовыми, наиболее древние - твёрдые бокситы - относятся к диаспоровым, а бемитовые и прочие занимают по возрасту и твёрдости промежуточное положение. В связи с этим существенно различаются условия переработки бокситов. Наиболее дешёвым при равных затратах на добычу и транспортировку является глинозём, полученный из гиббситовых бокситов, наиболее дорогим - из диаспоровых.

Теория зарождения бокситовых руд указывает на то, что бокситы образовывались, в основном в районах с теплым климатом и большим количеством осадков. В связи с геологическими изменениями климата планеты по нынешней климатической карте судить о ценности того или иного месторождения сложно. Но общее положение таково, что наиболее высококачественными являются бокситы тропического пояса Земли (Ямайка, Гвинея, Австралия и др.), а по мере продвижения на север их ценность падает. Разработаны рентабельные методы получения глинозёма также из других алюминий-содержащих руд: нефелиновых, алунитовых и др.

Греческие бокситы относятся к твёрдым диаспоровым бокситам, но ряд характеристик делает их довольно ценными. К ним относятся высокая однородность, высокое содержание гидрооксида алюминия, малое содержание накипеобразующего оксида титана, малое содержание органических веществ. Некоторые усредненные данные о бокситах различных месторождений приведены в табл. 2.10.

Таблица 2.10. Характеристика бокситов некоторых месторождений

Страна	Тип боксита	Al_2O_3 %	SiO_2 %	Fe_2O_3 %	TiO_2 %	П.П.П .	Кремне- вый модуль
Гвинея	гиббсит	41÷43	1,9÷2,3	23÷28	1,5÷3,0	23÷25	18÷21

Гана	гиббсит	46÷50	0,44,0	17÷23	2,0÷3,0	-	20÷25
Франция	бемит	51÷58	3,0÷5,0	18÷26	3,0÷4,0	10÷12	15÷20
Венгрия	бемит	57÷62	2,0÷7,0	12÷20	2,5÷3,5	14÷16	10÷13
Югославия	гиббсит-бемит	53÷58	1,0÷4,0	20÷24	2,5÷3,5	18÷24	10÷20
Греция	диаспор	56÷59	3,0÷7,0	16÷20	2,8÷5,0	13÷16	10÷15

Основным этапом получения глинозёма из бокситовой руды является извлечение из неё гидрооксида алюминия. Наиболее простым и распространенным способом извлечения из боксита гидрооксида алюминия является способ, предложенный Байером и называемый *байер-процесс*. Процесс основан на следующем: кристаллический гидрооксид алюминия, входящий в состав боксита, хорошо растворяется при высокой температуре в растворе едкого натра (каустической щелочи- $NaOH$) высокой концентрации, а при понижении температуры и концентрации раствора вновь кристаллизуется. Бесполезные для получения алюминия вещества, входящие в состав боксита (так называемый, балласт) не переходят при этом в растворимую форму, но перекристаллизовываются и выпадают в осадок до того, как происходит кристаллизация гидроксида алюминия. Поэтому после растворения гидрооксида алюминия балласт может быть отделён и удален из процесса. Очищенный от посторонних примесей раствор гидрооксида алюминия в щелочи (представляющий собой, в основном, раствор алюмината натрия $NaAlO_2$) подвергается кристаллизации. С этой целью концентрацию щелочи, и температуру раствора понижают до определенных значений, являющихся оптимальными для получения кристаллического гидрооксида алюминия. Кристаллизация существенно ускоряется, если в растворе уже присутствуют кристаллы гидрооксида алюминия достаточной крупности (зародыши). Поэтому на этом этапе в раствор специально вводят определенное количество мелкокристаллического гидрооксида алюминия - затравки. После окончания процесса кристаллизации производится отделение твёрдого гидрооксида от раствора. Глинозём (Al_2O_3) получают из гидрооксида алюминия ($Al(OH)_3$) прокаливанием его в печах (кальцинацией) для удаления связанной воды.

Всё глинозёмное производство можно условно разделить на отдельные производственные *участки, переделы*, рис. 2.8.

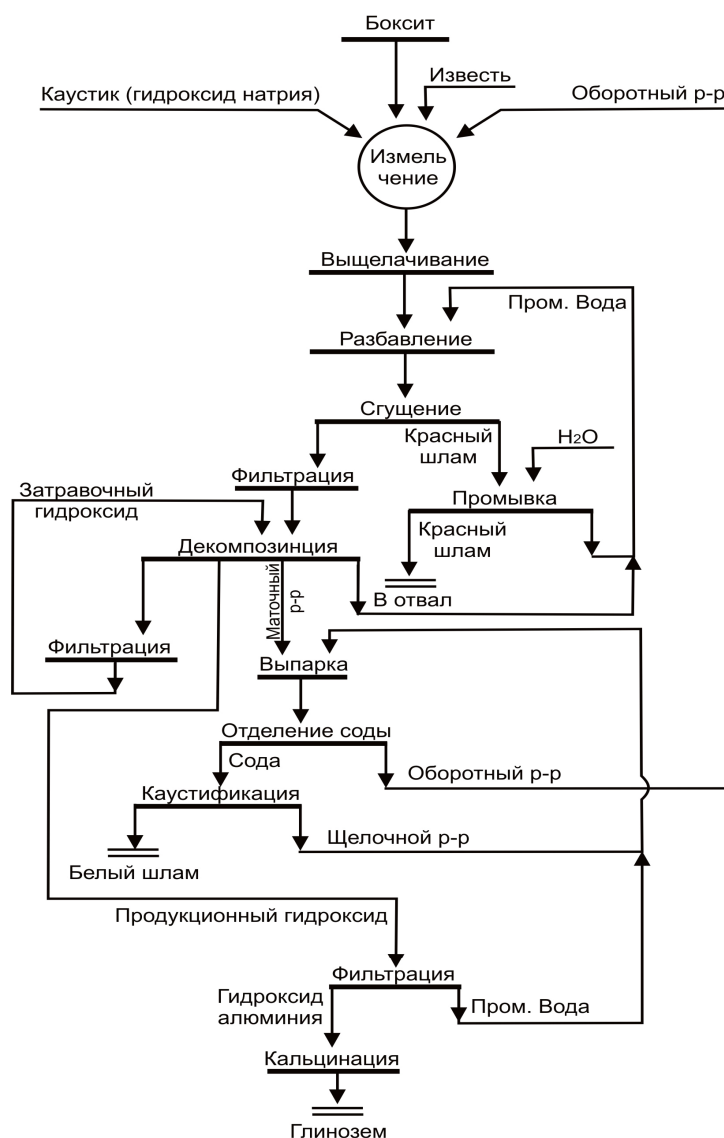


Рис.2.8. Схема производства глинозёма способом Байера

Различают следующие переделы: *размол* (измельчение); *выщелачивание*; *осаждение* и *фильтрацию* красного шлама; *разложение* (декомпозиции) алюминатного раствора; *фильтрацию* гидрата оксида алюминия; *сушку* и *прокаливание* гидрооксида алюминия с получением глинозёма; *выпарку* других растворов и получение сухих веществ.

Механическая обработка руды заключается в её добыче, измельчении и подаче на этап химической переработки.

Добыча при большой твёрдости руды включает в себя взрывание рудного массива и погрузку руды в бункера дробилок. Дробление заключается в превращении крупных кусков породы в более мелкие (менее 5мм). Затем руду классифицируют, при этом минусовую фракцию подают в мельницу, а плюсовую - возвращают на повторное дробление.

В мельницах производится дальнейшее измельчение руды (до крупности не более миллиметра). Размолотую руду вновь классифицируют по крупности, притом минусовую фракцию подают на химическую переработку, а плюсовую - на повторное измельчение.

Мокрый помол. В случае мягкой и пористой руды химическая обработка начинается с загрузки измельчённого боксита в бак, снабженный перемешивающим устройством (так называемую, начальную мешалку), который наполнен щелочным раствором с определённой концентрацией (например, для диаспоровой руды с содержанием 280÷300 г/л),

В случае твёрдой, закристаллизованной руды химическая обработка начинается с мокрого помола. Мельница мокрого помола представляет собой шаровую мельницу, т.е. закрытый металлический цилиндр, расположенный горизонтально, в котором свободно располагаются металлические шары. Но в отличие от обычной шаровой мельницы помол в мельнице мокрого помола производится в присутствии раствора щелочи при отношении ж : т, равном 0,8 : 1,2; при переработке диаспоровых бокситов иногда добавляют 3÷5% извести $Ca(OH)_2$.

Пульпу из мешалки мокрого помола закачивают центробежными насосами в начальную мешалку, в которую добавляется так называемый оборотный раствор алюмината натрия для создания нужной концентрации раствора (280÷300 г/л по щелочи) и нужного отношения ж : т.

Количество щелочи (Na_2O_{cu} в кг) необходимой для выщелачивания 1т боксита при расчётном (теоретическом) выходе глинозёма и заданном каустическом отношении алюминатного раствора называется *щелочным числом* и определяется по формуле (2.3):

$$N = 0,608 \cdot S [\alpha_{cu} (\mu_{Si} - 1) + 1] \cdot \left(\frac{kg \ Na_2O_{cu}}{1t \ boxit} \right) \quad (2.3)$$

где, N - щелочное число,

S - содержание (кг) кремнезёма SiO_2 в 1т боксита,

μ_{Si} - кремневый модуль боксита.

Зная каустический модуль оборотного раствора, и содержание (концентрацию) $m \cdot Na_2O_{cu}$ в оборотном растворе (кг/м³) можно рассчитать объём $V_{об}$ оборотного раствора, необходимый для получения пульпы на выщелачивание 1т боксита:

$$V_{об} = \frac{N}{m \left(1 - \frac{\alpha_{cu}}{\alpha'_{cu}} \right)} \cdot \left(\frac{m^3 \ of \ solution}{1t \ of \ boxit} \right) \quad (2.4)$$

Выдержка и обескремнивание. В начальной мешалке пульпу нагревают до температуры 90÷95°C, а иногда до 95÷105°C (эта температура может быть выше температуры кипения воды при том же давлении за счёт физико-химической температурной депрессии; температура кипения воды при нормальном давлении составляет 100°C, а 4÷5°C приходятся на температурную депрессию). Здесь, практически, начинаются химические процессы получения глинозёма.

Пульпа, приготовленная в начальной мешалке (так называемая, "сырая пульпа") согласно технологии байер-процесса должна быть выдержана при

температуре $95\div 105^{\circ}\text{C}$ в течении $4\div 8$ часов (срок выдержки определяется содержанием в руде кремнезёма SiO_2).

В непрерывном производстве для набора достаточного количества часов выдержки используют несколько мешалок, через которые пульпа протекает последовательно.

В процессе выдержки сырой пульпы реакция растворения гидроксида алюминия в щёлочи идёт очень медленно. Но начинается реакция связывания кремнезёма щелочью в Na_2SiO_3 с дальнейшим образованием выпадающего в осадок *гидроалюмосиликата натрия* (ГАСН), средний состав которого можно описать формулой $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 1,7\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При $4\div 8$ часовой выдержке часть кремния связывается в ГАСН и выпадает в осадок. Оставшаяся часть связывается в ГАСН на следующем переделе - выщелачивания пульпы. Начинать обескремнивание именно на данном этапе необходимо для предохранения от зарастания теплообменников и автоклавов передела выщелачивания. В этом случае кристаллизация ГАСН происходит во взвешенном состоянии, а не на теплообменных поверхностях. Очистка от осадка теплообменных поверхностей в начальных мешалках не представляет значительного труда.

Обескремнивание является процессом необходимым для удаления из боксита кремнезёма, который в противном случае может попасть в глинозём. Но при этом в ГАСН отбирается и часть алюминия, следовательно, сокращается выход (т.е. процент извлечения) глинозёма из боксита. Поскольку, практически, ни с какими другими веществами, содержащимися в боксите, гидрооксид алюминия не связывается в нерастворимые осадки, то основные потери глинозёма в производстве происходят при образовании ГАСН . Если в руде содержится в среднем более 7% кремнезёма, производство глинозёма может быть нерентабельным.

Зная содержание кремнезёма в боксите, можно посчитать теоретический выход глинозёма, т.е. сколько глинозёма можно, извлечь из данной руды без учета потерь в производстве. Практически, выход глинозёма определяется величиной кремневого модуля (или кремневого отношения) μ_{Si} , который равен отношению содержания глинозёма Al_2O_3 к содержанию кремнезёма SiO_2 в боксите:

$$\mu_{\text{Si}} = \frac{m_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{m_{\text{SiO}_2}}, \quad (2.5)$$

Теоретический выход глинозёма с достаточной точностью можно определить по формуле (2.6):

$$\eta = \frac{\mu_{\text{Si}} - 1,0}{\nu_{\text{Si}}} \cdot 100\% \quad (2.6)$$

Следует также отметить, что вместе с ГАСН в отходы уходит также и часть щёлочи. Химические потери $\text{Na}_2\text{O}_{\text{cu}}$ (кг) в составе твёрдого отмытого $\text{ГАСН}'а$ можно вычислить по формуле (2.7), на 1т глинозёма:

$$m_{Na_2O_{cu}} (kg)/1t Al_2O_3 = 0,6 \cdot 1000 / (\mu_{Si} - 1), \quad (2.7)$$

Величина практического выхода глинозёма определяется тем, сколько глинозёма уходит в отвал вместе с красным шламом.

Выщелачивание. Растворимость кристаллического гидрооксида алюминия в щелочи зависит от сорта гидрооксида, концентрации щелочи, температуры пульпы и отношения мольных концентраций (содержаний) глинозёма и щелочи в растворе. Последняя величина называется *каустическим модулем* - α_{Cu} :

$$\alpha_{cu} = \frac{\mu_{Na_2O_{cu}}}{\mu_{Ala_2O_{c3}}} = \frac{m_{Na_2O_{cu}}}{m_{Ala_2O_{c3}}} \cdot 1,645, \quad (2.8)$$

где, через μ обозначены соответствующие мольные (г/моль), а через m массовые (г/л) концентрации соответствующих веществ.

Выщелачивание бокситов проводят обычно при температурах выше 140°C и концентрации Na_2O выше 200г/дм³, это обеспечивает возможность получения алюминатных растворов с каустическим модулем $\alpha_{Cu}=1,4\div1,7$. При высокотемпературном выщелачивании возможно получать растворы с модулем $\alpha_{Cu} \leq 1,3$

Ориентировочные условия выщелачивания гиббситовых и диаспоровых бокситов приведены в табл.2.11, а для остальных типов бокситов условия выщелачивания находятся в промежутке между крайними значениями.

Таблица 2.11. Условия выщелачивания бокситов

Вид бокситов	Na_2O_{cu} (г/л)	α_{Cu}	T, °C	Время, мин
Гиббситовый	180÷220	1,7	95÷105	60÷120
	100÷150	1,5÷1,6	140÷150	20÷40
Диаспоровый	280÷300	3,4÷3,6	230÷240	60÷120
	180÷200		245÷260	20÷40
	115÷140		280÷315	2÷5

При снижении концентрации Na_2O до значения 100÷160г/дм³ и охлаждении до температуры 60÷40°C алюминатные растворы становятся не устойчивые, перенасыщены гидроксидом алюминия и распадаются. При температуре выщелачивания 200°C и температуре охлаждения 60°C цикл Байера в системе $Na_2O-Al_2O_3-H_2O$ представлен на рис.2.9[22].

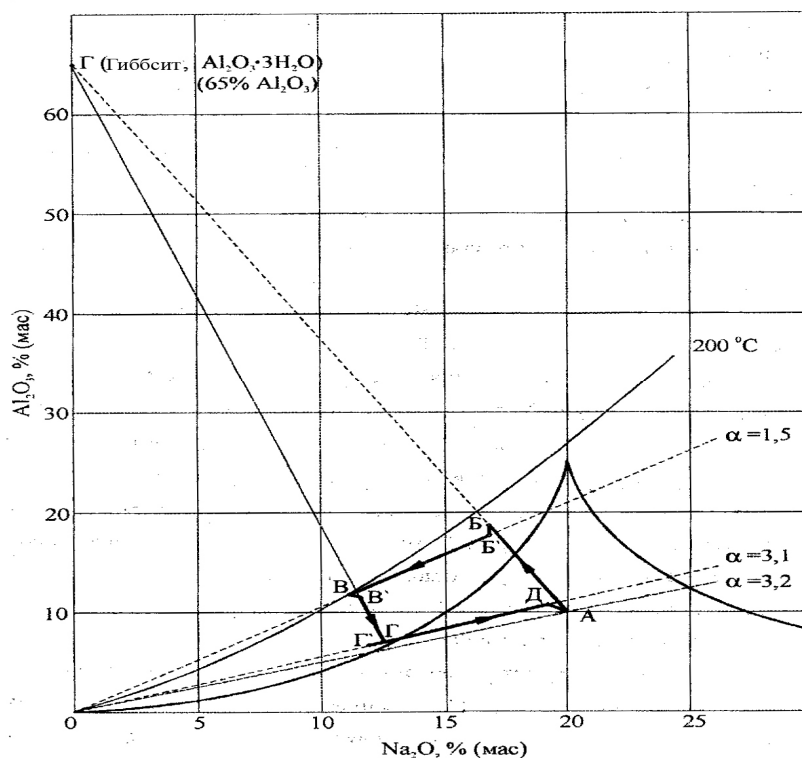


Рис.2.9. Цикл Байера в системе $Na_2O-Al_2O_3-H_2O$

Состав раствора при вскрытии боксита изменяется по прямой АГ до точки Б с получением алюминатной пульпы с каустическим модулем $\alpha_{Cu}=1,45\div 1,75$. Вследствии потерь Al_2O_3 и Na_2O состав пульпы перемещается из точки Б в точку Б₁. При разбавлении алюминатной пульпы и промывании красного шлама состав раствора изменяется по линии каустического отношения Б₁О до точки В алюминатного раствора. После удаления красного шлама алюминатный раствор охлаждается и затем смешивается с затравкой (гидроксидом алюминия), при этом α_{Cu} увеличивается и процесс переходит в точку В'. Раствор распадается до равновесного состояния с выделением гидроксида алюминия и маточного раствора, точка Г. Маточный раствор после отделения гидроксида алюминия смешивают с промывной водой и процесс перемещается в точку Г'. При выпаривании воды происходит изменение состава маточного раствора по линии каустического соотношения ОГ до точки Д. Однако каустический модуль маточного раствора при этом сохраняется. Линия ТАК соответствует введению свежего каустика. Эффективность выщелачивания и разложения, т.е. основные характеристики способа Байера, определяются расстоянием между точками А и В, а также В и Г. При этом чем больше расстояние, тем выше эффективность процесса.

Следует отметить, что на различных глинозёмных заводах используются не тождественные схемы и условия выщелачивания даже для однотипных бокситов. Это связано как с различием в примесях у бокситов разных месторождений, так и с энергетическими и другими возможностями производства. В общем случае отмечено, что повышение температуры выщелачивания в среднем снижает стоимость глинозёма. Здесь противоположным образом действуют две группы факторов. С одной стороны

повышение температуры влечёт за собой удорожание аппаратуры и увеличение энергетических затрат. С другой стороны это позволяет понизить расход щелочи, увеличить выход глинозёма (до 2÷3%) за счёт улучшения вскрываемости; известно также, что выщелачивание при повышенной температуре сокращает время выщелачивания, осаждения и декомпозиции, что также удешевляет производство.

Для выщелачивания гиббситовых бокситов иногда, а бемитовых и диаспоровых - всегда используется автоклавная схема выщелачивания (в последнее время часто используется также, так называемое, трубчатое выщелачивание, более дешёвое по аппаратурному оформлению). В этой схеме пульпу до выщелачивания нагревают до 150÷180°C в специальных теплообменниках, и только потом закачивают в автоклавы (сосуды высокого давления), где, как говорят, она окончательно «варится». Использование теплообменников наряду с автоклавами обусловлено тем, что они имеют большую поверхность теплопередачи, чем автоклавы. Поэтому достаточно 1÷2 теплообменника для нагрева пульпы от 100÷105°C до 150÷180°C, тогда как для нагрева пульпы от 150÷180°C до 230÷260°C требуется 6÷8 автоклавов. Причем собственно выщелачивание производится в последних 2÷3 автоклавах, в которых температура пульпы доходит до величины выше температуры начала растворения боксита (для диаспорового боксита - порядка 200°C). Использование теплообменников вместо автоклавов для дальнейшего повышения температуры не практикуется по двум причинам:

- до температуры 150÷180°C образование и отложение твёрдых осадков (*ГАСН*, оксида титана и др.) происходит медленно, и нет опасности зарастания довольно узких каналов теплообменников;
- теплообменники менее прочны, чем автоклавы из-за многочисленности сварных швов.

При более высокой температуре отложение усиливается. Что касается автоклавов, то имея большие диаметры (до 3м) и сравнительно небольшое количество нагревательных трубок, они могут быть очищены изнутри. Для усиления теплообмена и массообмена эти сосуды обычно снабжаются мешалками. Для очистки теплообменных трубок от осадка в автоклавах предусматриваются люки. Очистка производится примерно раз в 3÷4 месяца. При этом автоклавная батарея отключается, и в производство вводится запасная батарея.

Очистка проводится обычно температурным отжигом осадков и оббивкой поверхностей, а также химическим растворением осадков. Пожалуй, ещё одной положительной стороной деления установки выщелачивания на две части - подогреватели и автоклавы - является возможность рационального использования насосов для перекачки пульпы. В глинозёмном производстве задействовано большое количество различных насосов. От их надёжности во многом зависит стабильность работы производства. При температурах до 150÷180°C (8÷10 атм.) можно пользоваться центробежными насосами. Их достоинствами являются простота обслуживания и высокая производительность, недостатком - сравнительно малый напор, т.е. ограниченная

возможность развивать давления. Вместе с тем, для выщелачивания пульпы при $240\div 260^{\circ}\text{C}$ необходимо создать до $30\div 45\text{атм.}$, а при $280\div 300^{\circ}\text{C}$ – $60\div 80\text{ атм.}$ (в зависимости от концентрации щелочи). Поэтому после теплообменников перед автоклавной батареей приходится ставить более дорогие и сложные поршневые или мембранные насосы большой производительности ($300\div 500\text{м}^3/\text{час}$ и выше). При переработке гиббситовых бокситов можно обойтись центробежными насосами, поскольку их выщелачивание происходит при температуре до 150°C , что соответствует $6\div 8\text{ атм.}$ для концентрации $\text{Na}_2\text{O}_{\text{cu}}$ $100\div 150\text{г/л.}$

Выщелачивание при температуре свыше 280°C принято называть высокотемпературным. Автоклавное высокотемпературное выщелачивание не нашло распространения из-за дороговизны автоклавов, работающих при давлении $60\div 100\text{атм.}$ Высокотемпературное выщелачивание начало распространяться только после разработки (в ФРГ) установки трубчатого выщелачивания, в которой выщелачивание происходит при движении пульпы в трубе большой длины (до 1км.). Длина трубы определяется производительностью и временем выдержки. Нагрев осуществляется за счёт теплообмена по принципу "труба-в-трубе" (основная труба заключена в другую трубу). Теплоноситель (горячий пар или вареная пульпа) движется в межтрубном пространстве.

Преимущества трубчатого выщелачивания перед автоклавным следующие:

- простота, поскольку для его изготовления используются серийные трубы высокого давления, а не толстостенные сосуды из нержавеющей стали, проектируемые и изготавливаемые по специальному заказу;

- отсутствие необходимости в перемешивающих устройствах: здесь пульпа перемешивается за счет турбулентности, двигаясь по трубам малого сечения;

- для нагрева пульпы служит почти вся поверхность трубы, а не только поверхность теплообменных трубок, как это имеет место в автоклавах.

К недостаткам трубчатого выщелачивателя можно отнести следующие:

- большая площадь размещения трубы (но она может быть сокращена, если трубу располагать в нескольких уровнях);

- трудность очистки внутренних поверхностей от осадков; в данном случае малоприемлемым является механический способ очистки и преимущественно используется химическая очистка посредством специальных реагентов; но это удорожает производство и вызывает экологические проблемы.

В состав аппаратуры передела выщелачивания входят самоиспарители пульпы, снабженные сепараторами пара. Они составляют батарею, параллельную батарее автоклавов или расположенную вдоль трубчатого выщелачивателя. Самоиспарители представляют собой сосуды высокого давления, снабженные специальными устройствами. Каждый самоиспаритель в батарее, начиная с первого, в который поступает пульпа из последнего автоклава, работает при давлении и температуре более низких, чем предыдущий. Батарея самоиспарителей выполняет две функции:

- снижает давление и температуру пульпы до обычных (1атм. , $95\div 100^{\circ}\text{C}$)

значений с тем, чтобы можно было продолжать дальнейшую обработку пульпы в открытых сосудах;

- возвращает (рекуперирует) энергию, затраченную на нагревание пульпы, в автоклавы.

В настоящее время циркуляция тепла на переделе выщелачивания усовершенствована настолько, что до 80% затраченного тепла возвращается в систему, и только около 20% тепла, используемого при выщелачивании, вводится от источника теплоснабжения. Нагрев осуществляется обычно паром, поставляемым паровой котельной (реже нагрев осуществляется каким-либо *высокотемпературным органическим теплоносителем - ВОТ*).

Самоиспаритель представляет собой сосуд высокого давления, в который пульпа поступает через специальный автоматический игольчатый регулятор, изготовленный из абразивостойкого металла. В самоиспарителе поддерживается давление ниже давления пульпы на его входе. Сечение отверстия регулятора подбирается таким, чтобы давление в батарее выщелачивания не упало ниже заданной величины. Выходя из регулятора с большой скоростью в пространство с давлением, ниже давления кипения, раствор пульпы вскипает и частично разбрызгивается. В результате этого происходит сильное пароотделение. При этом пар собирается в верхней части самоиспарителя, а пульпа в нижней. Для улавливания брызг, которые могут увлечься паром и загрязнить его, ставятся специальные пластины, жалюзи - брызгоулавливатели. Система отделения пара от жидкости называется сепаратором.

По техническим причинам (износ регулятора, увеличение объёмов паросборников и т.п.) понижение давления на каждом самоиспарителе происходит на небольшую величину, обычно на 10÷15 атмосфер. Из первого самоиспарителя пульпа поступает во второй, где происходят те же процессы, и отделяется пар более низкой температуры, и т.д. В одной батарее устанавливается до 6÷8 самоиспарителей. Пар от каждого самоиспарителя поступает в автоклав или нагреватель. Проходя по теплообменным трубкам и отдавая тепло, пар охлаждается и конденсируется. Образовавшаяся горячая вода (конденсат) по трубе - конденсатоотводчику - поступает в конденсатор - специальный сосуд для сбора конденсата.

Количество конденсаторов обычно равно количеству автоклавов. В конденсаторах также создаются условия для самоиспарения перегретой воды (понижение давления), и образовавшийся пар подается на следующий автоклав, с более низкой температурой нагрева, чем предыдущий. И батарея самоиспарителей, и батарея конденсаторов работают в отношении батареи автоклавов и нагревателей обычно в противотоке, т.е. пульпа движется в сторону повышения, а пар - навстречу ей, в сторону понижения температуры.

Таким образом, тепло нагретой пульпы, за исключением той части, которая через поверхность уходит в окружающее пространство, возвращается в систему. Для сокращения потерь тепла через поверхность труб и аппаратов её покрывают толстыми слоями теплоизоляции.

Из последнего самоиспарителя "свареная" пульпа попадает при температуре около 95°C в накопительный бак с мешалкой (говорят просто, "в мешалку"). Эта пульпа состоит из алюминатного раствора, содержащего до 260 г/л Na_2O_{cu} и до 250 г/л Al_2O_3 нерастворимого осадка, частично находящегося в этом растворе

Осадок этот состоит из $GASH$, Fe_2O_3 , TiO_2 и прочих оксидов. Оксид железа придает осадку красный цвет, в связи, с чем осадок называют "*красным шламом*". Полезным продуктом в этой пульпе является только раствор алюмината натрия. И поэтому следующей задачей после выщелачивания является задача отделения раствора от красного шлама.

Наиболее дешевым методом отделения твёрдых частиц от раствора является осаждение, т.е. процесс накопления твердого осадка на дне сосуда за счёт его постепенного падения в жидкости. Этот метод прост по аппаратному оформлению, надежен и не требует значительных энергетических затрат.

Частицы красного шлама имеют довольно малые размеры - в среднем от 1 до 200÷300мкм, максимально до 2000мкм. Поэтому осаждение их является процессом медленным. Для осаждения большой массы осадка в сравнительно сжатые сроки необходимы большие площади осаждения при малой высоте падения. Скорость падения частиц возрастает с понижением концентрации раствора и его температуры. Поэтому пульпу перед осаждением разбавляют и охлаждают до определенных значений концентрации и температуры. Кроме того, для ускорения осаждения используют специальные добавки - флокулянты. Для разбавления и охлаждения используют не чистую воду, а так называемую, "промывную воду" (промводу) - слабый щелочной раствор алюмината натрия, полученный от промывки красного шлама. Использование промводы, во-первых, сокращает потери чистой воды, а во-вторых, возвращает в оборот гидроксид алюминия и щелочь, поглощенные (абсорбированные) красным шламом.

Аппараты для осаждения представляют собой сосуды (чаны) с довольно большой площадью ("зеркалом" раствора). С целью увеличения общей рабочей поверхности и одновременно уменьшения высоты осаждения эти сосуды секционируют (разделяют) несколькими горизонтальными перегородками - днищами. В каждой секции осаждение происходит, практически, независимо, а результаты работы складываются. Твёрдый осадок со дна каждой секции удаляется автоматически специальными скребками, а слив (очищенный раствор) направляют в отдельную ёмкость. Количество осадителей выбирают из расчёта необходимой производительности системы.

Выход красного шлама приближенно можно определить по формуле (2.9)

$$k = F + 1,5T + 2,66S \quad (2.9)$$

где, k - выход красного шлама, кг на 1т боксита,

F , T и S - соответственно количества Fe_2O_3 , TiO_2 , и SiO_2 (кг на 1т боксита).

В процентном исчислении выход красного шлама можно определить, зная

содержание Fe_2O_3 в шламе:

$$\varphi = (F/F_s) \cdot 100\% \quad (2.10)$$

где, φ - выход красного шлама в %;

F_s - содержание Fe_2O_3 в шламе, кг на 1т.

Выход Al_2O_3 в раствор при выщелачивании может быть определено по уравнению (2.11)

$$\eta'_{Al_2O_3} = \frac{A - \varphi A_s \cdot 0,1}{A} \cdot 100\% \quad (2.11)$$

где, φ - выход глинозёма, в %;

A и A_s - содержание Al_2O_3 соответственно в боксите и шламе, кг на 1т.

К переделу осаждения красного шлама можно условно отнести, так называемую, "контрольную фильтрацию" - отделение очень мелких (менее 1 мкм) частиц из слива, полученного после осаждения красного шлама. Фильтрация в отличие от осаждения является, чаще всего, процессом принудительным. Он заключается в пропускании очищаемого раствора через пористую перегородку (ткань и пр.) под давлением. Размеры пор выбирают достаточно мелкими, чтобы задержать большую часть частиц. Фильтры имеют различные конструкции и могут быть классифицированы по множеству признаков: непрерывные и периодические, ленточные и барабанные, вакуумные и под избыточным давлением и т.п.

Осадок с контрольной фильтрации обычно не промывают, чтобы не загрязнять промводу, а удаляют в отвал. Отфильтрованный раствор (фильтрат) отправляется на передел декомпозиции (разложения), красный шлам - на промывку.

Пропитанный раствором шлам, отделенный от алюминатного раствора на переделе осаждения, содержит до нескольких процентов от веса шлама щелочи и гидроксида алюминия. Извлечение этих веществ производится промывкой шлама водой в несколько стадий. Каждая из них включает в себя размешивание шлама с водой (репульпацию) и последующее отделение шлама от образовавшегося раствора осаждением. Конструкция устройств для промывки шлама мало отличается от обычных осадителей. Для увеличения в промводе концентрации щелочи и алюмината натрия организуется противоточная схема промывки: чистая вода поступает в последний промыватель - сгуститель, а затем раствор проходит последовательно все остальные промыватели, все более насыщаясь щелочью и алюминатом натрия. Конечный раствор - промвода от промывки красного шлама.

Слив после осаждения красного шлама и контрольной фильтрации направляется на *декомпозицию*. Процесс декомпозиции называют также *разложением* или *выкручиванием*. Передел декомпозиции в технологическом отношении можно считать наиболее тонким местом производства глинозёма. От того, насколько точно поддерживаются условия декомпозиции, зависит крупность и прочность кристаллов глинозёма, а также устойчивость

кристаллизации, т.е. весовой выход гидрооксида алюминия.

Процесс декомпозиции состоит в том, что алюминатный раствор при относительно низких температурах ($50\div 70^{\circ}\text{C}$), при концентрации щелочи $130\div 170\text{г/л}$ и малом значении каустического модуля ($\alpha_{\text{Cu}}=1,6\div 1,7$) начинает самопроизвольно разлагаться на гидрооксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ и щелочь NaOH (этот процесс иногда называют *гидролизом*). Неравновесность этого процесса обеспечивается кристаллизацией гидрооксида алюминия и ростом кристаллов со временем. Для сдвига равновесия в раствор вводится затравка - некоторая масса мелких кристаллов, на которых начинают нарастать новые слои гидрооксида. В качестве затравки используется только свежий или промытый щелочью активизированный гидрооксид алюминия.

Процесс роста кристаллов является очень медленным. На увеличение размера кристалла от 1мкм до 50мкм требуется от 50 до 70 часов. Для обеспечения такой длительности выдержки раствор перетекает через несколько сосудов (*декомпозиёров*) очень большой ёмкости (до 3000м^3). Рост кристаллов ускоряется при перемешивании раствора; поэтому декомпозиёры снабжаются механическими (цепными и лопастными) или аэролифтными перемешивающими устройствами. В каждом декомпозиёре поддерживаются определенные индивидуальные условия. Из последнего декомпозиёра получают смесь раствора и твёрдых частиц (суспензию) для дальнейшей переработки.

Общие закономерности роста кристаллов следующие:

- максимальную скорость роста кристаллов гидроксидов алюминия достигает при $30\div 40^{\circ}\text{C}$, но при этом кристаллы получаются довольно хрупкими и в дальнейшем легко измельчаются. При более высокой температуре кристаллы растут медленнее, но становятся более прочными. Поэтому температуру в декомпозиёрах не понижают ниже 45°C , а в первом декомпозиёре поддерживают её на уровне $60\div 70^{\circ}\text{C}$. Постепенное понижение температуры благоприятствует равномерному разложению и получению крупнозернистого гидрооксида.

Каустический модуль (км) раствора на декомпозиции, называемого маточным, в начале декомпозиции доводят до $1,5\div 1,7$, а затем по мере выпадения кристаллов гидрооксида алюминия он повышается. При $\text{км} = 3,5$ из раствора выделяется $50\div 52\%$ всего глинозёма. После этого скорость разложения резко падает и поэтому разложение обычно прекращают при $\alpha_{\text{Cu}} = 3,3 \div 3,6$.

Для увеличения скорости роста кристаллов и улучшения их качества в раствор может быть добавлена щелочь, но из-за удорожания производства этот приём используется редко.

На росте кристаллов отрицательно сказывается наличие в растворе органических веществ, которые обволакивая кристаллы, замедляют их рост. Превышение концентрации органических веществ над определенным уровнем ведёт к резкому падению выхода кристаллического гидрооксида алюминия. В связи с этим возникает необходимость следить за концентрацией органических веществ в декомпозиёрах и регулировать их уровень.

Разложение без затравки практически не используется. Причём скорость разложения существенно зависит не только от количества затравки, но и от крупности частиц в затравке. Количество затравки характеризуется, так называемым, "затравочным отношением" - отношением массы Al_2O_3 в затравке к массе Al_2O_3 в растворе. На затравку идёт до 75% полученного (в результате декомпозиции) гидрооксида алюминия, и в первом декомпозиёре поддерживается затравочное отношение от 2 до 4. Существует минимальный размер кристалла ("зародышей" кристаллов), при котором начинается кристаллизация на его поверхности. Поэтому внесение затравки с частицами, меньше критического размера, практически бесполезно. Для затравки используют гидрооксид с частицами от 1 до 80 мкм (в среднем – 40÷60 мкм).

К пределу декомпозиции следует также отнести классификаторы, фильтры и другую аппаратуру, служащую для отделения кристаллов от раствора и их классификации (разделения) по крупности.

На пределе декомпозиции часто используется разделение (классификация) частиц по крупности во взвешенном состоянии, т.е. в потоках раствора. Для отбора частиц используют, как различие в скорости падения крупных и мелких частиц, так и разное их сопротивление при пересечении потоков жидкости. В результате этого в разных частях аппарата собираются разные по крупности частицы.

Окончательное отделение твёрдой части (фазы) от жидкой производится в обычных осадителях с последующей фильтрацией и отмыванием частиц в *репульпаторах*. Полученная влажная масса частиц подвергается сушке. После этого, если не было предварительной классификации, производится рассеивание твёрдой фазы на ситах. При этом отделяются частицы крупнее 40 мкм. В среднем выход частиц составляет до 25% от общей массы твёрдой фазы. Эта часть гидрооксида алюминия используется для получения глинозёма. Оставшиеся 75% мелкого гидрооксида алюминия вводятся в начало декомпозиции в качестве затравки.

Основные показатели процесса декомпозиции следующие:

- скорость разложения раствора (или выход гидрооксида алюминия в единицу времени);
- зернистость (или дисперсионный состав) гидрооксида алюминия;
- производительность декомпозиёров (или съём Al_2O_3 в кг на 1 м³ ёмкости декомпозиёра в сутки).

Выход Al_2O_3 при разложении ($\eta_{Al_2O_3}^{dec}$, %) и средний объём Al_2O_3 (Q , кг/(м³•сут)) определяются по следующим формулам:

$$\eta_{Al_2O_3}^{dec} = \frac{\alpha_{cu_m} - \alpha_{cu}}{\alpha_{cu_m}}, \quad Q = \frac{24 \cdot C}{\tau} \cdot \eta_{Al_2O_3}^{dec} \quad (2.12)$$

где, α_{cu} и α_{cu_m} - каустическое отношение соответственно алюминатного и маточного раствора,

C - концентрация Al_2O_3 , в исходном растворе (кг/м³),

τ - продолжительность разложения, час.

Дисперсионный состав определяется либо ситовым анализом, либо одним из многочисленных методов гранулометрического анализа.

Глинозём (Al_2O_3) получают из гидрата оксида алюминия прокаливанием (*кальцинацией*) последнего при температуре до 1200°C во вращающихся печах или печах взвешенного слоя. Последний метод более прост и экономичен. Для снижения энергопотерь перед прокаливанием гидрооксид часто сушат при температуре $200\div 300^\circ\text{C}$. При прокаливании из гидрооксида алюминия удаляется химически связанная вода, и гидрооксид превращается в оксид алюминия, т.е. в глинозём - конечный продукт глинозёмного производства.

Выпарка является вспомогательным переделом, собственно не связанным с получением глинозёма. Этот передел предназначен для возвращения едкого натра из маточного раствора (полученного на декомпозиции после отделения твёрдых частиц) на передел выщелачивания. Разумеется, такой возврат осуществляется за счёт расхода дополнительной энергии. Но суммарные энергетические затраты производства существенно сокращаются, так как стоимость энергетических затрат оказывается ниже стоимости возвращаемого едкого натра. Этому способствует и то, что энергетические затраты удастся существенно снизить за счёт рекуперации тепла, подобно той, что осуществляется на переделе выщелачивания.

Выпарка состоит из батареи выпарных аппаратов. Оптимальной считается батарея из $4\div 5$ корпусов. При дальнейшем повышении числа корпусов – ступеней происходит чрезмерное возрастание потерь энергии в окружающую среду. Маточный раствор после декомпозиции содержит $150\div 160\text{ г/л } Na_2O_{cu}$. Вместе с тем, для выщелачивания диаспоровых бокситов используется раствор до $280\div 300\text{ г/л}$ щелочи. Таким образом, задача выпарной батареи - испарить лишнюю воду из маточного раствора с тем, чтобы поднять его концентрацию до нужной величины. Дополнительная трудность возникает здесь в связи с тем, что в маточном растворе содержится в растворенном состоянии довольно много карбонатной щелочи - соды Na_2CO_3 . Она попадает туда при выщелачивании бокситов: содержащиеся в боксите карбонаты кальция, магния, железа и др. металлов при взаимодействии с едким натром дают соду, которая сохраняется в растворённом состоянии в маточном растворе. Если эта сода не будет удалена, то вместе с едким натром она попадает в передел выщелачивания и начнёт раз от раза накапливаться в процессе.

Для вывода соды используют особенности её растворимости в щелочных растворах: при повышении концентрации едкого натра до $300\div 350\text{ г/л } Na_2O_{cu}$ сода (Na_2CO_3) начинает выпадать в осадок. Поэтому в выпарной батарее маточный раствор выпаривают именно до $300\div 350\text{ г/л}$; при этом большая часть соды выпадает в осадок и её после охлаждения раствора удаляют осаждением и фильтрованием. Одновременно сода захватывает большую часть органических веществ и других посторонних примесей и выводит их из оборота (от этих примесей сода приобретает рыжий оттенок, и по этой причине её называют "рыжей содой"). Постоянное выведение из раствора соды и примесей не позво-

ляет им накапливаться в процессе. Причём выпарка позволяет регулировать потоки выводимых материалов. При их накоплении сверх определенной величины производится более глубокая выпарка раствора, при которой выпадает большее количество соды и примесей. Рыжая сода после дополнительной очистки может служить товарным продуктом. Очищенный в достаточной мере от соды и органических примесей раствор едкого натра (оборотный раствор) направляют в начальную мешалку.

Аппарат для выпаривания представляет собой вертикальный цилиндрический сосуд с нагревательными трубками внутри. Между трубками течёт выпариваемый кипящий раствор. В верхней, обычно расширенной части аппарата собирается пар. По нагревательным трубкам циркулирует пар от котельной или других корпусов выпарки. Для удешевления процесса выпарки аппараты часто эксплуатируют под вакуумом. При этом в верхней части аппаратов специальным насосом создается разрежение. В этом случае раствор вскипает при более низкой температуре и, следовательно, для его нагрева можно использовать дешевый пар более низких температур, чем обычно.

Конструкции выпарных аппаратов весьма разнообразны. Также разнообразны схемы их подключения друг к другу по линиям пара и раствора. Исходя из конкретных требований, выбирают и рассчитывают конкретные схемы выпарных батарей.

Удельный расход пара, т.е. количество выпаренной воды (кг) на 1кг пара, можно рассчитать по формуле:

$$\chi = \frac{i'' - C_w \cdot T_b}{i' - i_{con}} \quad (2.13)$$

где, χ - удельный расход пара;

i'' - энтальпия пара испарения, ккал/кг;

i' - энтальпия греющего пара;

i_{con} - энтальпия конденсата, ккал/кг

C_b - удельная теплоёмкость воды, ккал/кг•°C;

T_b - температура кипения раствора в выпарке, °C.

В одноступенчатой установке расход достигает 1,1кг пара на 1кг выпаренной воды; в установке из 5 ступеней - около 0,3кг пара на 1кг воды (с учётом потерь в окружающую среду). Дальнейшее увеличение количества корпусов обычно не понижает эту величину.

Производство электродов. Электроды служат для подвода электрического тока к электролиту, находящемуся в рабочем пространстве электролизера, поэтому они должны иметь хорошую электропроводимость, быть термостойкими, химически стойкими в расплавах и механически прочными. Их чистота должна обеспечивать высокое качество алюминия. Такими свойствами обладают углеродистые материалы, получаемые из углей и нефти.

Сырьё для получения электродов. По внутреннему строению электроды, применяемые в электролизе, напоминают изделия из бетона, но

здесь роль наполнителя (щебня) выполняют твердые углеродистые материалы (угли и коксы), а связующим служат смолистые вещества (пеки). При обжиге электродов пек коксуется, связывая между собой частицы твёрдого наполнителя.

В качестве твёрдых углеродистых наполнителей используют следующие материалы:

- антрацит - ископаемый уголь, содержащий до 97% углерода, имеющий хорошую электропроводность, малую зольность и высокую механическую прочность;
- термоантрацит - продукт термической ($1150\div 1400^{\circ}\text{C}$) обработки антрацита, в результате которой возрастает механическая прочность материала и снижается содержание в нём вредных примесей;
- литейный каменноугольный кокс, имеющий зольность не более 11%, малое содержание летучих компонентов до 1,2% и серы до 1,2%;
- пековый кокс - продукт коксования каменноугольного пека, содержащий $96,5 \div 97,5\%$ углерода, не более 0,8% летучих и до 0,5% серы;
- нефтяной кокс, получаемый при коксовании нефтяных остатков и содержащий $90 \div 95\%$ углерода, не более 7% летучих, до 0,8% золы и менее 1,5% серы.

Связующим материалом в производстве электродов служит каменноугольный пек. Он представляет собой остаток после удаления летучих фракций из каменноугольной смолы при $300\div 350^{\circ}\text{C}$.

Электролит алюминиевой ванны. Основой электролита электролизёров для получения алюминия служит раствор глинозёма в расплавленном криолите. Эффективное извлечение алюминия из такого раствора с помощью электролиза оказалось возможным благодаря удачному сочетанию свойств расплавленного криолита как растворителя.

Растворимость глинозёма в криолите при 950°C (обычная температура процесса) довольно высока (15%). Растворение глинозёма сопровождается его ионизацией, протекающей с отщеплением иона алюминия Al^{3+} . Криолитоглиноземный расплав не содержит соединений металлов, имеющих меньшее напряжение разложения, чем Al_2O_3 , не взаимодействует химически с углеродистыми материалами, не разлагается при температурах электролиза, обладает хорошей электропроводностью и умеренной летучестью.

Конструкции электролизёров. Алюминиевые электролизёры (рис.2.10) классифицируют по мощности и по конструкции. Мощность электролизёров (имеется в виду токовая нагрузка, на которую они рассчитаны) может быть небольшой - $30\div 40\text{кА}$, средней - $50\div 90\text{кА}$ и большой - $100\div 250\text{кА}$. По конструкции электролизёры различаются главным образом устройством анода и анодного токоподвода. Применяют три разновидности конструкции электролизёров:

- с самообжигающимся анодом и боковым подводом тока к нему;
- с самообжигающимся анодом и верхним подводом тока к нему;
- с обожжёнными анодами.

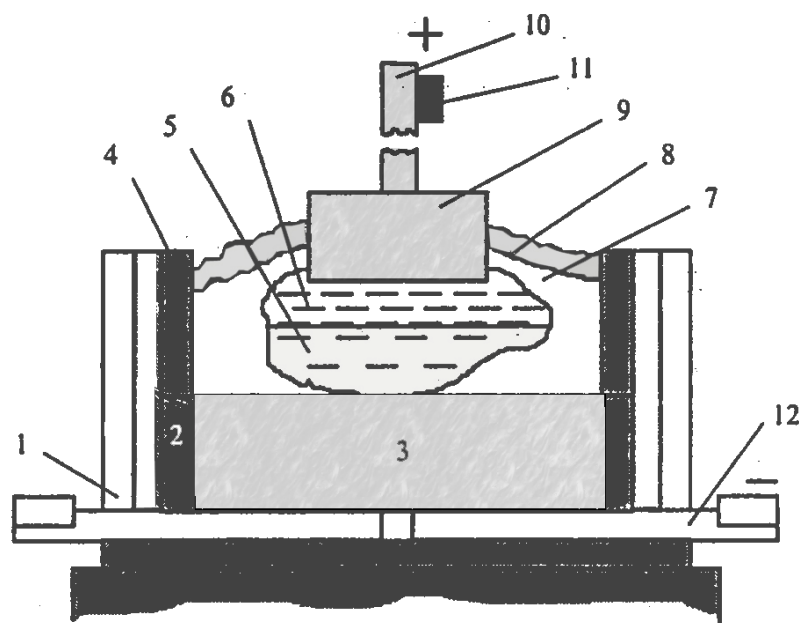


Рис.2.10. Принципиальная схема электролизера для производства алюминия

1 - стальной кожух; 2- слой огнеупорного материала; 3 - угольные блоки; 4 -угольные плиты; 5 - жидкий алюминий; 6 - жидкий электролит; 7- твердая корка электролита; 8 - глинозем; 9 - угольный анод; 10 - металлический стержень; 11 - токоподводящая шина; 12 - стальной стержень с токоподводами.

Суточная производительность современных электролизёров средней мощности составляет 350÷600кг, а электролизёров большой мощности свыше 700кг. На большинстве заводов, применяющих электролизёры средней мощности, принят двухдневный график выливки. При более частой выливке возрастают трудовые затраты на эту операцию, а удлинение периода между выливками ведёт к резким колебаниям теплового режима электролизёров и к снижению их технико-экономических показателей, табл.2.12. Ванны большой мощности сливают ежедневно.

Таблица 2.12. Структура себестоимости при производстве алюминия-сырца из боксита

Статья затрат	Цех	
	с верхним токоподводом, %	с обожжёнными анодами, %
Глинозём	43,0	43,7
Фтористые соли	3,7	3,1
Обожжённые аноды за вычетом возврата огарков	-	11,2
Анодная масса	8,8	-
Монтаж и демонтаж анодов	-	1,0
Энергозатраты	25,3	24,3
Зарплата	6,2	6,0
Амортизация	6,0	5,0
Цеховые расходы	7,0	-
Итого:	100,0	100,0

Кроме бокситов для производства алюминия пригодны также *нефелино- и алуниносодержащие* руды. Интерес к этим видам сырья определяется как достаточно высоким содержанием в них оксида алюминия, так и наличием в них значительных количеств щелочей и серного ангидрида. В этих рудах основными минералами алюминия являются соответственно *нефелин* $(Na,K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и *алуни* $(Na, K)_2SO_4 \cdot Al_2SO_4 \cdot 4Al(OH)_3$. Минералы пустой породы представлены щелочными алюмосиликатами, кварцем и др.

Нефелины менее богаты оксидами алюминия, чем бокситы, но содержат щелочи Na_2O и K_2O , что позволяет вести комплексную переработку этого сырья. Важнейшие месторождения нефелиновых руд в России - Кукисвумгорское на Кольском полуострове, Кия-Шалтырское в Кемеровской области и Ужурское в Красноярском крае.

В Украине основными минералами данного сырья являются нефелин $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и калиофилит $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, находящиеся в изоморфной смеси с преобладанием первого [3].

Наибольший интерес из нефелинового сырья представляют *уртиты* и *сиениты*.

Нефелиновые уртиты содержат 60÷90% нефелина, а также *эгерин* $Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SiO_2$ и *эгерин-авгит* $m \cdot CaO(Mg \cdot Fe)O \cdot 2SiO_2 \cdot n[Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SiO_2]$.

Нефелиновые сиениты представлены минералами двух типов: нефелином (10÷30%) и щелочными полевыми шпатами $(Na,K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot mSiO_2$ с $m > 2$.

В Украине нефелиновые сиениты представлены *мариуполитами* и *фояитами* Октябрьского массива Донбасса.

Мариуполиты - сложная группа нефелиновых сиенитов, особенностью которых является комбинация нефелина с *альбитом* и преобладанием альбита над калиевым полевым шпатом. Кроме альбита и нефелина, наиболее частыми минералами являются *эгерин*, *лепидомелан*, *калиевый полевой шпат*.

В фояитах содержится 20÷36% нефелина, альбита - до 30% и 20÷25% калиевого полевого шпата. Кроме того, в Приазовье имеется Еланчикский массив нефелиновых сиенитов с меньшим содержанием глинозёма.

Особенностью щелочного массива Донбасса является наличие редкометалльных нефелиновых руд, содержащих тантал, ниобий, цирконий и некоторые другие металлы [23]. Эти руды могут рассматриваться как комплексное сырье, с учетом наличия этих металлов.

Только на двух месторождениях Приазовья - Мазуровском и Калинино-Шевченковском запасы нефелиновых руд составляют 2,9 млрд тонн.

В мариуполитах участка Балка Мазурова (Донецкая область) пироклор содержит от 1,3 до 10% редкоземельных элементов, 52÷59,9% Nb_2O_5 ; 2,4÷2,7% Ta_2O_5 ; 16,7÷24,4% CaO ; 2,4÷2,7% Na_2O .

Щелочные алюмосиликаты содержат такие редкие металлы, как галлий, рубидий и цезий.

Содержание галлия в нефелиновых породах (мариуполитах) составляет, примерно, - 80 г/т, а рубидия, - 8 г/т.

Относительно недавно в районе Восточного Приазовья (Донбасс) открыто Азовское редкометалльное месторождение, в сиенитах которого содержится ряд ценных элементов. В щелочно-полево-шпатовых сиенитах этого месторождения содержится, г/т: 41÷150 ниобия; 39÷344 церия; 294÷1248 циркония; 22÷287 иттрия; 27÷318 лантана.

Значительные запасы нефелиновой руды обнаружены на западе Украины в Проскуровском массиве Приднестровья, а также в Антоновском массиве верхнего Побужья и в районе г. Винницы.

Проскуровский массив занимает площадь около 12 км², по длине он простирается на 5 км, а в наиболее широкой части - на 3,3 км. Нефелиновые руды занимают около 20÷25% площади массива. В нефелиновых сиенитах Проскуровского массива содержится 19÷21% Al_2O_3 ; 51÷58% SiO_2 ; 6,4÷8,8% Na_2O ; 3,0÷4,1% K_2O .

Обогащение нефелиновых руд. Одной из наиболее важных задач обогащения мариуполитов является выделение из них редких металлов.

В обогащенной руде (концентрате) мариуполитов содержится (%): 0,436 ZrO_2 ; 58,4 SiO_2 ; 0,075 Nb_2O_5 ; 20,0 Al_2O_3 ; 0,9 MgO ; 1,2 CaO ; 2,4 Fe_2O_3 ; 0,4 TiO_2 ; 14,7 $R_2O(Na_2O+K_2O)$; 2,7 п.п.п.

В результате флотационного обогащения выход хвостов, содержащих (%): 0,035 Nb_2O_5 ; 0,03 ZrO_2 ; 1,4 FeO_3 ; 21,8 Al_2O_3 ; 52,8 SiO_2 ; 16,0 R_2O , составил 64,4%. Результаты исследований по выделению ниобия и циркония приведены в табл. 2.13.

При механическом обогащении мариуполитов с целью выделения пирохлорцирконовой руды, выход концентрата мариуполита составляет 86%, а содержание основных компонентов в нём (в скобках - в исходной руде) составляет, (%): 57,7- SiO_2 (56,8); 25,44- Al_2O_3 (22,56); 1,61- Fe_2O_3 (4,48); 12,2- NaO (7,94); 1,74- K_2O (2,53).

Таблица 2.13. Продукты переработки мариуполитов

Продукт	Выход, %	Пентаксид ниобия, %		Диоксид циркония, %	
		содержание	извлечение	содержание	извлечение
Черновой к-т	9,0	0,36	47,6	4,5	92,5
Промпродукт 1	16,2	0,06	12,9	0,05	2,2
Промпродукт 2	10,4	0,039	5,4	0,08	1,9
Хвосты	64,4	0,035	34,1	0,023	3,4
Исходная руда	100,0	0,075	100,0	0,436	100,0

На Мазуровском месторождении Октябрьского щелочного массива планируется строительство горнообогатительного комбината с годовой добычей 1,5 млн. т руды и со сроком окупаемости 5÷7 лет.

Помимо остродефицитных металлов тантала, ниобия и циркония, можно получать около 500 тыс. т нефелинового концентрата, из которого, в свою очередь, можно получить 80 тыс. т глинозёма, а также содопродукты и цемент.

С целью повышения качества мариуполитов проведены исследования по их химическому обогащению щелочными растворами с 300 г/дм³ $NaOH$ при 220°C в течение 10 мин. и при 260°C - в течение 1 мин. [19]. При обогащении

исходного сырья мариуполита получен концентрат с $39,5 \div 42,5\%$ SiO_2 и $25,5 \div 27,6\%$ Al_2O_3 . Концентрация в полученных растворах составляет 100 г/дм^3 .

При обогащении концентрата механического обогащения мариуполита химическим способом содержание SiO_2 в нём снижалось до $40 \div 41\%$, а Al_2O_3 возрастало до $29,7 \div 32\%$. Концентрация SiO_2 в полученном растворе достигала $106 \div 114 \text{ г/дм}^3$. В работе [21] приводится ещё лучший состав концентрата исходного мариуполита от химического обогащения: $32,5 \text{ } Al_2O_3$; $39,6\%$, SiO_2 и $19,1\%$ щелочей. Диоксид кремния выделяется из растворов в виде силиката натрия или других товарных продуктов.

Способ спекания нефелиновых руд и концентратов. В России имеются три предприятия (г. Волхов, г. Пикалево и г. Ачинск), которые применяют комплексный способ спекания при переработке нефелиновых концентратов и руды. Способ позволяет, помимо глинозёма, получать содопродукты и цемент. Принципиальная схема приведена на рис. 2.11 [21].

Таким же способом можно перерабатывать и мариуполиты, но они, к сожалению, по качеству уступают перерабатываемым Кольским нефелиновым концентратам.

В работе [21] приведены результаты исследования по спеканию с известняком при $1230 \div 1250^\circ\text{C}$ концентрата мариуполита, полученного после отделения пирохлорцирконовой руды, содержащей $25,44\%$ Al_2O_3 ; $57,47\%$ SiO_2 ; $13,99\%$ R_2O . При этом достигнуто следующее извлечение Al_2O_3 $71 \div 74\%$ и R_2O – $79 \div 81\%$.

Однако при добавке щелочи для полного образования алюмината натрия и быстром разделении твёрдой и жидкой фаз после выщелачивания спека извлечение оксида алюминия из таких руд превышает 80% . Тем не менее, переработка мариуполитов по классическому варианту вряд ли целесообразна.

Вместе с тем, может представлять интерес, предложенный авторами упрощенный вариант переработки нефелиновых руд способом спекания [21].

Украинскими учёными были разработаны шлакощелочные цементы, не нуждающиеся в высокотемпературной обработке составляющих для их получения, в отличие от обычных широко распространённых портландцементов.

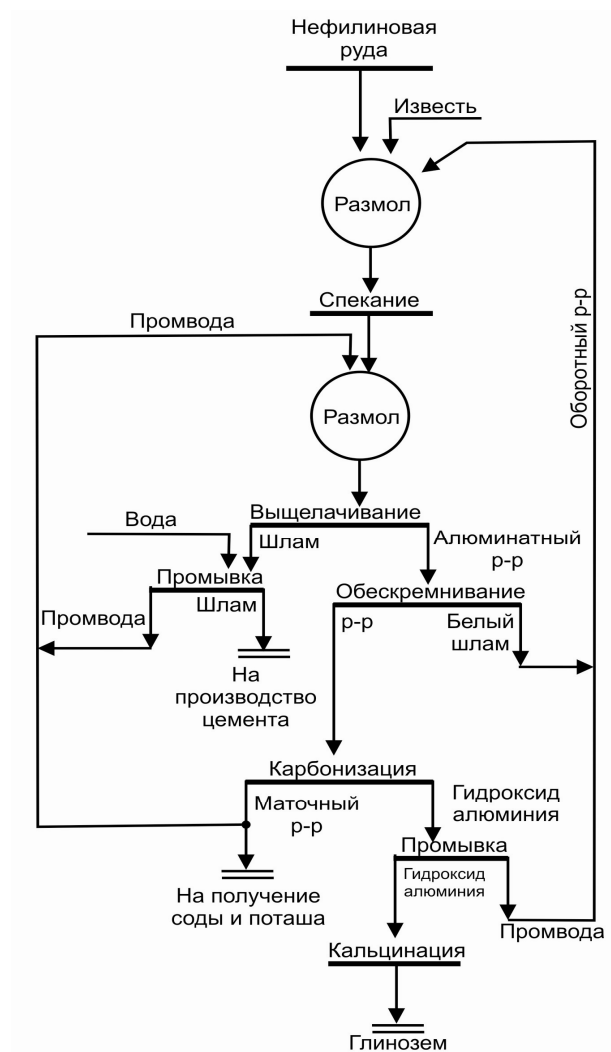


Рис.2.11.Схема переработки нефелиновых руд и концентратов способом спекания

Существенным недостатком являлось, в случае широкого применения, использование довольно дорогих и получаемых или с применением упаривания, или плавки, таких материалов, как сода, каустик, силикат натрия. Однако возможны варианты получения готовых содовых растворов без затрат на их упаривание для получения соды.

Поэтому после выделения пироксидцирконового концентрата предложено мариуполит перерабатывать по способу спекания, а содощелочные растворы после выделения гидроксида алюминия использовать в качестве щелочной составляющей безобжигового шлакощелочного вяжущего, основой которой является получившийся белитовый шлак. Можно, помимо белитового шлака, использовать дополнительно различные шлаки и другие отходы. При этом получают шлакобелитовощелочные цементы марки 600÷700.

За счёт отсутствия специального цементного производства (получение цемента из белитового шлака спеканием во вращающихся печах) и содопоташного производства затраты на основные фонды снижаются в четыре раза.

На основе шлакобелитощелочного вяжущего возможно изготовление бетонных и железобетонных изделий и конструкций на стандартном оборудовании, имеющемся на действующих заводах.

Большая экономия топлива и электроэнергии при этом способе не вызывает сомнений. Даже в ценах до 1990г. дешёвые топливо и электроэнергия составляли на получение 1т соды из содопоташного раствора 36,5% от себестоимости, на получение 1т поташа - 28%, а цемента - 35,9%.

Отсутствие передела производства соды и поташа может позволить несколько упростить отделение передела производства глинозема и, тем самым, снизить его себестоимость.

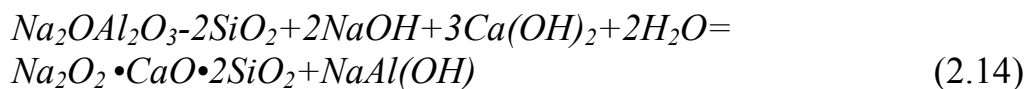
Второй вариант может предусматривать упаривание части растворов с получением соды и поташа, а другую часть использовать на получение шлакощелочного вяжущего.

Оба варианта имеют одно существенное преимущество - для передела спекания можно использовать переоборудованные печи одного из цементных заводов, т.к., при этом, цемент будет получаться без применения спекания.

В мариуполитах содержание галлия, рубидия, цезия в несколько раз выше, чем в Кольских нефелиновых концентратах и Кия-Шалтырских нефелиновых породах. Извлечение этих элементов позволяет вести их переработку экономически более эффективно.

Рубидий и цезий накапливаются в пылях электрофильтров печей спекания в поташных растворах, уже разработаны технологии их извлечения.

Гидрохимический способ переработки нефелиной руды. Основы переработки алюмосиликатного сырья, в том числе и нефелиновой руды, гидрохимическим способом разработаны В.С. Сажиным[24]. Сущность его заключается в том, что при температурах выше 230°C нефелин разлагается в щелочном растворе. Если при этом добавить известь, то в твёрдой фазе образуется натрокальциевый гидросиликат $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$, а оксид алюминия переходит в раствор по следующей реакции:



Реакция протекает при большом избытке щелочи. Классическая схема гидрохимического способа переработки нефелиновых пород приведена на рис. 2.12.

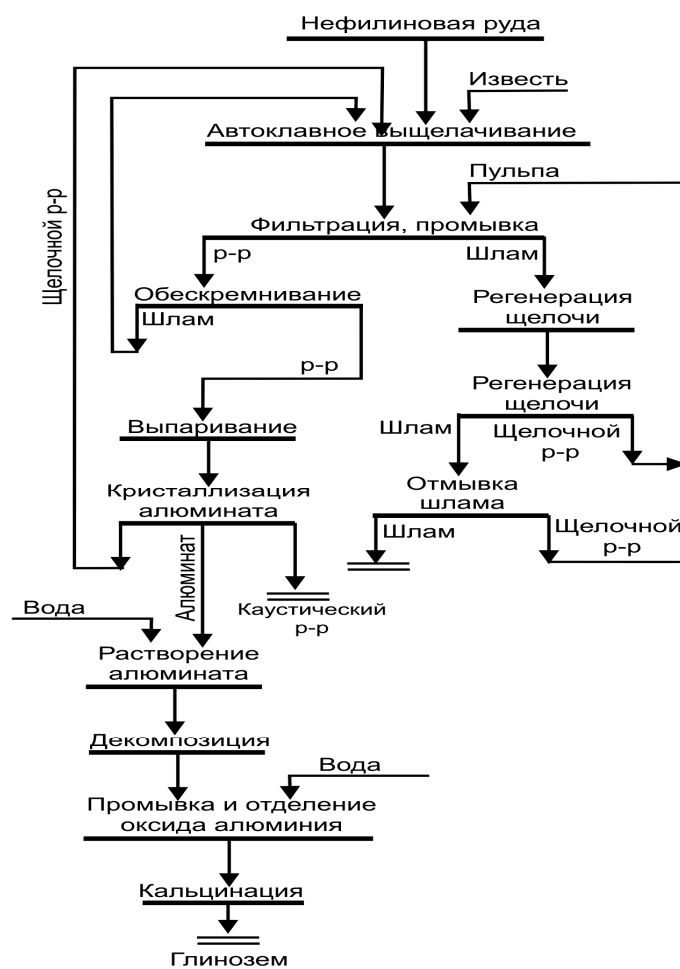


Рис.2.12. Технологическая схема переработки нефелиновой руды гидрохимическим методом

Температура выщелачивания должна составлять $270\div 300^{\circ}\text{C}$, продолжительность, в среднем 15 минут, дозировка извести к оксиду кремния сырья (CaO к SiO_2) равна 1,05, концентрация исходного раствора – $400\div 500$ г/дм³ Na_2O_K , каустический модуль конечного раствора – $9\div 12$.

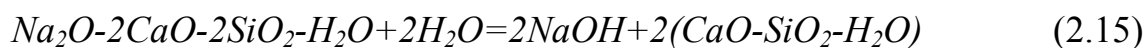
Отделение шлама от раствора достигают фильтрацией с последующей промывкой и получением разбавленных алюминатных растворов с содержанием $280\div 290$ г/дм³ Na_2O_K и $47\div 50$ г/дм³ Al_2O_3 . В мешалках раствор обескремнивают в одну стадию и повышают кремниевый модуль с 20 до 100, затем смешивают его с маточным раствором декомпозиции и ведут упаривание до содержания 500 г/дм³ Na_2O_K .

Из упаренного раствора охлаждением до 45°C кристаллизуется алюминат натрия $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ и отделяется фильтрацией.

Полученный высокомодульный раствор ($a_K = 30$) делят на две части: одна используется для получения товарного каустика, вторая - для разложения сырья.

Щелочь из автоклавного шлама регенерируется слабощелочным раствором при $92\div 100^{\circ}\text{C}$ и продолжительности $10\div 12$ часов.

Регенерация происходит по следующей реакции:



Гидрокальциевый силикат является сырьём для производства строительных изделий.

Выделенный из крепкого раствора алюминат натрия растворяют в части раствора, полученного при регенерации щелочи и промывке гидроксида алюмината с получением раствора с $150 \div 170 \text{ г/дм}^3 Na_2O_K$ и $a_K = 1,7 \div 1,8$. Этот раствор и направляется на декомпозицию.

На опытном заводе Всесоюзного (Всероссийского) алюминиево-магниевого института ВАМИ [30÷33] исследовалась проба мариуполитов состава (%): Al_2O_3 21,16; SiO_2 57,22; R_2O 10,54; Fe_2O_3 3,11; CaO 4,00; MgO 0,67; TiO_2 0,5; п.п.п. 3,96.

Для выщелачивания применяли щелочно-алюминатный раствор концентрацией $440 \div 467 \text{ г/дм}^3 Na_2O$ и $11,8 \div 20,0 \text{ г/дм}^3 Al_2O_3$.

Расчетный каустический модуль пульпы составлял $11,8 \div 12,8$, а дозировка извести проводилась из расчёта получения кальциевого модуля ($CaO \cdot SiO_2$) молярное число $1,00 \div 1,04$. При температуре выщелачивания $278 \div 283^\circ\text{C}$ извлечение глинозёма составляло $87 \div 91\%$. При этом концентрация Al_2O_3 в растворе достигала 75 г/дм^3 , а содержание его в шламе колебалось в пределах $1,6 \div 2,0\%$.

В процессе испытаний наблюдали интенсивное зарастание трубок подогревателей. Поэтому далее проведены испытания по комбинированной и двухпоточной схемам выщелачивания мариуполитов.

Комбинированная схема заключалась в нагреве острым водяным паром теплообменниками типа "труба в трубе" до температуры $270 \div 280^\circ\text{C}$ в автоклавах.

Усредненные условия проведения опытов были следующими. Жидкая фаза исходной пульпы, г/дм^3 : 501- Na_2O_K ; 14,7 - Al_2O_3 ; 3,24 - SiO_2 . Молекулярное отношение в шихте: $Na_2O:Al_2O_3=11,7$; $CaO:SiO_2=1,06$. Средняя температура в автоклавах - 273°C , время выдержки - 0,65 часа.

Извлечение глинозёма при этом составило 92,6% при содержании в растворе $54,5 \text{ г/дм}^3$, а в отмытой твёрдой фазе - 1,86%. Отложения осадков на внутренней поверхности аппаратов при этом не наблюдалось.

При двухпоточной схеме осуществлялся отдельный нагрев и подача в автоклавы известково-щелочной нефелиновой пульпы. Условия испытаний были более жесткими. Концентрация Na_2O в исходном растворе колебалась в пределах $492 \div 550 \text{ г/дм}^3$.

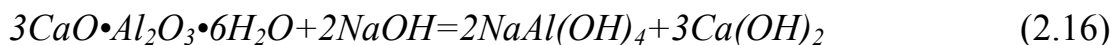
Испытания показали высокую агрессивность такой пульпы - наблюдалось разрушение греющих трубок. Испытана также фильтрация атоклавной пульпы на барабанном и ленточном вакуум-фильтрах. Установлено, что наиболее подходящими для фильтрации и промывки являются ленточные вакуум-фильтры, на которых при двухкратной промывке шлама обеспечивается практически полная отмывка щелочи и алюминия.

При испытаниях подтверждены лабораторные данные по кристаллизации алюминатов щелочей. Показана возможность выделения из растворов до 80% Al_2O_3 путём их охлаждения до $40\div 50^\circ C$.

Лабораторные и опытно-промышленные испытания классического варианта гидрохимического способа показали, что он имеет существенные недостатки. К ним, в частности, относятся применение высококонцентрированных оборотных растворов, упаривание растворов до высоких концентраций с большим расходом тепла, длительность процесса регенерации щелочи из автоклавного шлама. По этой причине способ требует совершенствования.

Был исследован и второй вариант гидрохимического способа. Сущность его заключается в использовании для разложения сырья высокомодульных растворов меньших концентраций ($300 \text{ г/дм}^3 Na_2O$) и при этом гидроксид алюминия выделяется из этих растворов через трехкальциевый гидроалюминат. Это соединение получают при взаимодействии вторичного шлама с высокомодульным раствором при $60^\circ C$ и каустический модуль этого раствора увеличивается до $55\div 60$. Раствор направляется на разложение сырья.

Трехкальциевый гидроалюминат подвергают автоклавному разложению в маточном растворе с Na_2O_K 200 г/дм^3 при $240^\circ C$ с быстрым разделением пульпы [21], по реакции (2.16)



Алюминатный раствор направляется на декомпозицию, а вновь образованный (вторичный) шлам, состоящий, в основном, из $Ca(OH)_2$, возвращают на выделение трехкальцевого гидроалюмината.

Определены следующие оптимальные условия разложения гидроалюмината кальция: концентрация исходного раствора 280 г/дм^3 ($a_K = 3,0\div 3,5$), конечный каустический модуль алюминатного раствора $a_K = 1,8\div 1,9$, температура $280^\circ C$, продолжительность – $1\div 2$ часа. В этих условиях из гидроалюмината кальция извлекается в раствор до 95% Al_2O_3 .

Третий вариант предусматривает, в отличие от первого (классического), поступление на каустификацию алюмината натрия раствора сразу после разложения сырья, минуя разбавление и обескремнивание. Это позволяет уменьшить ввод свежей воды, и снизить расход пара при выпаривании.

Обескремниванию подвергаются растворы перед декомпозицией. В этом варианте предусмотрено два подварианта: по одному из них всю извлеченную из нефелина щелочь получают в виде концентрированных каустических растворов (как и в первом и втором вариантах), а по другому - часть извлеченных щелочей (примерно половину) выделяют в каустической форме, а другую часть - в виде карбонатов - соды и поташа.

В четвёртом варианте разложение ведут низкоконцентрированными растворами щелочей с образованием двухкальцевого силиката. Это исключает необходимость регенерации шлама и, тем самым, упрощает технологическую схему.

Установлено, что в случае обработки нефелина при 300°C и мольном отношении $CaO_2 : SiO_2 = 2 : 1$ каустическими растворами, содержащими 110÷140 г/дм³ Na_2O_K , может быть обеспечено извлечение оксида алюминия и щелочи около 90% при продолжительности автоклавной обработки не более 1÷2 часов. Шлам после выщелачивания содержит (%): 0,9÷1,3 Na_2O ; 1,5÷3,1 Al_2O_3 ; 56,6÷59,4 CaO ; 29,8÷31,8 SiO_2 ; 6,2÷8,2 п.п.п. 26÷32 - влажность и могут эффективно использоваться в производстве цемента.

Растворы после выщелачивания содержат: 130÷165 г/дм³ Na_2O ; 33,0÷41,0 г/дм³ Al_2O_3 при $a_K = 6,1÷7,3$ и оксид алюминия выделяют из них в виде трехкальциевого гидроалюмината, который затем разлагают карбонатными растворами. Щелочь выделяют как в каустической, так и в карбонатной форме.

В пятом варианте руда разлагается под действием щелочных растворов повышенной концентрации. Алюминий из растворов выделяют не выпариванием с выделением алюмината натрия, а в виде трехкальциевого гидроалюмината, который затем обрабатывают карбонатными растворами. Регенерацию щелочи из шлама, полученного при автоклавном выщелачивании нефелина, проводят комбинированным методом. Щелочи выделяют в виде каустика, а также соды и поташа.

Комбинированный метод заключается в двухстадийной обработке промытого автоклавного шлама сначала содовым раствором, а затем при карбонизации (2.17, 2.18)



Сравнительные данные по основным технологическим показателям на примере Кольских нефелиновых концентратов приведены в табл. 2.14.

Таблица 2.14. Удельные расходные коэффициенты и попутная продукция (на 1т Al_2O_3)

Расход сырья и попутная продукция	варианты						Мокрое спекание
	I	II	IIIa	IIIб	IV	V	
Нефелиновый к-т, т	3,97	3,95	3,96	3,92	3,92	3,92	3,93
Известняк (влага 15%), т	3,64	3,59	3,62	3,56	6,90	3,43	7,92
Топливо (мазут) технологическое, т.у.т.	0,46	0,45	0,46	0,45	1,15	0,80	1,35
Пар на технологию, ГДж	35,8	22,3	28,9	29,8	9,7	10,0	7,96
Электроэнергия, кВт•час	600	600	600	600	800	600	1050
Сжатый воздух, м ³	500	500	500	500	500	500	1590
Свежая вода, м ³	40	40	40	40	40	30	26
Вода оборотная, м ³	300	300	300	300	300	200	296
Топливо на производственные	1,65	1,10	1,17	1,59	0,87	0,92	1,10

нужды, т.у.т.							
Общий расход топлива, т.у.т.	2,11	1,55	1,63	2,04	2,02	1,72	2,45
Попутная продукция (в пересчёте на Na ₂ O), кг	750	730	746	465	455	465	-
Карбонатный р-р на производство соды и поташа, кг	-	-	-	383	427	446	1080
Шлам (сухой), т:							
• монокальциевый	4,62	4,59	4,66	-	4,61	5,26	-
• двукальциевый	-	-	-	-	5,63	-	594

Прежде всего, они наглядно показывают, насколько существенно модернизирован первоначальный классический вариант.

Одним из главных преимуществ гидрохимических способов являются меньшие энергетические затраты, чем в способе спекания, которые в основном связаны с использованием пара или высокотемпературного органического теплоносителя, что даёт возможность использовать любые виды топлива. Капитальные вложения в объекты основного производственного назначения не выше, чем при способе спекания.

В способах, предусматривающих выделение из растворов оксида алюминия в виде гидроалюмината кальция, вредной примесью, значительно снижающей показатели процесса, является кремнезём.

Образование в процессе осаждения алюминия гидрогранатов $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$ даже при небольшом их насыщении по кремнезёму заметно снижает извлечение глинозёма. Поэтому необходимо полное осаждение алюминия проводить из обескремненных растворов оборотной известью, содержащей малые количества кремнезёма. Кроме того, в этой схеме необходимо вводить второй автоклавный передел для разложения гидроалюмината кальция.

Указанные недостатки устраняются при использовании при разложении гидроалюмината кальция и гидрогранатов бикарбоната натрия



Процесс хорошо идёт без применения автоклава при 50÷100°C. Из гидрогранатов алюминий извлекается, в зависимости от степени их насыщения по кремнию, на 80÷90%.

Таким образом, способ позволяет ещё более упростить аппаратную схему, сократить тепловые затраты и практически полностью избежать операции выпарки.

Совместная переработка мариуполитов и каолинов. С учётом наличия вблизи района месторождения мариуполитов больших запасов каолинов и

известняков, был предложен и исследован ряд схем, предусматривающих их совместную переработку.

Один из вариантов предусматривает совместное спекание мариуполитов и каолиновых концентратов.

Каолины Владимирского месторождения (Донбасс), содержащие (%): 35,8 Al_2O_3 ; 48,1 SiO_2 ; 1,2 Fe_2O_3 ; 0,6 CaO ; 0,4 Na_2O обжигали в течение 2 часов при температуре 1100÷1200°C и выщелачивали содощелочным раствором, содержащим 110÷120 г/дм³ Na_2O и 10÷15 г/дм³ K_2O при 95÷105°C в течение одного часа. В раствор переходит в виде силиката натрия диоксид кремния, а в остатке получают обогащенный каолин (%): 55÷65 Al_2O_3 ; 27÷34 SiO_2 ; 1,5÷2,0 Fe_2O_3 ; 17÷20 $Na(K)_2O$. Из раствора выделяются различные полезные продукты: силикат натрия, аморфный кремнезём и другие. Обогащенный каолин совместно с мариуполитом после отделения от него цирконийсодержащего концентрата (20,8% Al_2O_3 ; 55,2% SiO_2 ; 13,5% (Na_2O+K_2O); 3,0% Fe_2O_3 и 1,0% CaO подвергают спеканию с известняком и добавкой содового раствора при 1150÷1250°C с целью полного образования в спеке алюминатов и ферритов натрия (калия) и двухкальциевого силиката. На 1т глинозёма расходуется 2,1т мариуполита, 2,1 т каолина и 6,8 т известняка.

При выщелачивании спеков извлечение глинозёма составляет 88÷92% и щелочей – 87÷90%.

Белитовый шлам используют для производства цемента. Предложены схемы переработки мариуполитов по классическому гидрохимическому способу со спеканием каолинов или каолиновых концентратов.

Цель такого комбинирования - не только компенсировать потери дефицитных щелочей при переработке каолинов, но и получить из них глинозёмистые концентраты с использованием слабых щелочных растворов, образовавшихся после переработки мариуполитов. Это позволяет улучшить теплотехнические показатели гидрохимического способа, а также получить из каолинов концентраты, содержащие до 70% Al_2O_3 , которые с меньшими материальными потоками можно перерабатывать в ветви спекания.

Полученный спек, при переработке каолинового концентрата, выщелачивают промывной водой, как в спекательной, так и в гидрохимической ветви. В алюминатном растворе, полученном после выщелачивания спека, растворяют алюминаты гидрохимической ветви. Извлечение глинозёма в ветви спекания составляет 84%, а общее извлечение глинозёма по обеим ветвям превышает 85%.

Получаемые растворы по концентрации оксида алюминия и щелочей соответствуют растворам, получаемым в ветви Байера, их предварительно обескремнивают и направляют на декомпозицию.

При работе по такой схеме на 1т глинозёма расходуется 2,1т нефелиновой руды, 2,1т каолина (с 34,9% Al_2O_3) и 3,8т известняка.

Схема предусматривает также переработку щелочно-кремнезёмистых растворов и шламов в химические продукты и силикатные строительные материалы.

На 1т глинозёма попутно может быть получено: 1,64т белитового шлама, 2,7т автоклавного шлама (и тот и другой можно использовать в цементной промышленности), 75кг поташа, 350кг метасиликата натрия, 560кг содокремнеземистой смеси и 50кг аморфного кремнезёма.

Предложена также схема сочетания гидрохимического способа переработки мариуполитов и спекания каолиновых концентратов, в которой на спекании добавляется ещё и мариуполит [24].

Алуниты, благодаря содержащимся в них сернокислым солям представляют собой ценное комплексное сырьё, при переработке которого получают глинозём, серную кислоту, сульфаты калия и алюминия, квасцы и другие продукты.

Среднегодовые темпы прироста мирового потребления глинозёма в 1995÷1997гг. составляли 2,4%. Основными потребителями, закупающими глинозём, являются Россия, Китай и Иран. В то время как Россия увеличила импорт этого сырья, Китай и Иран в 1997г. заметно сократили его закупки. В 2007г. произошло объединение одной из крупнейших алюминиевых компаний «Русский алюминий» (РУСАЛ), третьей по величине в мире по производству алюминия с Сибирско-Уральской алюминиевой компанией (СУАЛ) и Швейцарским сырьевым трейдером «Glencore» в транснациональную компанию «Российский Алюминий» (Unaited Company Rusal).

В 2005г. компания «РУСАЛ» произвела 3,9млн.т глинозёма и 2,7 млн.т алюминия, а «СУАЛ» - 2,3млн..т и 1,05млн.т, соответственно.

Новая транснациональная компания «Российский Алюминий» является крупнейшим производителем глинозёма и алюминия в мире (2007г.), рис.2.13.

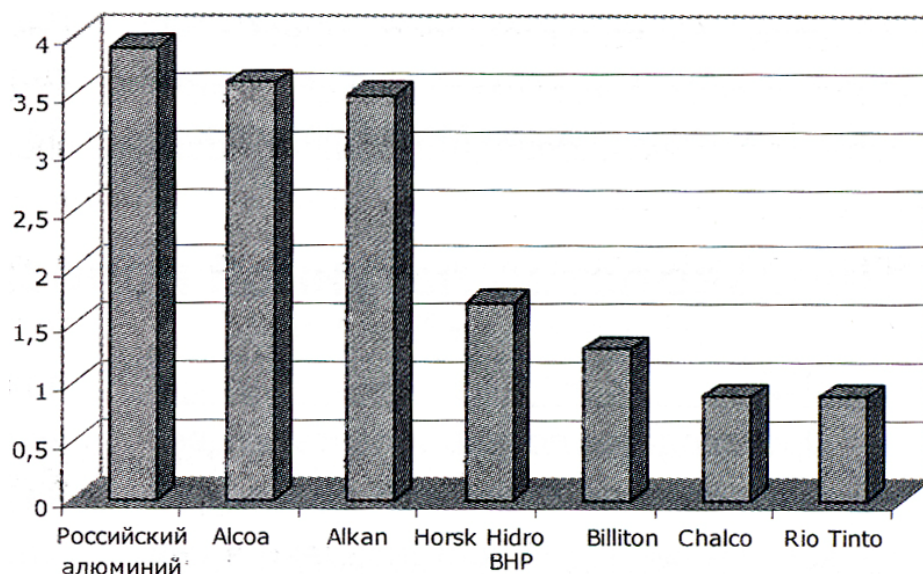


Рис. 2.13. Основные производители алюминия, млн.т (2007г.)

В компании работает 110тыс. сотрудников в 17 странах на пяти континентах. Ежегодный объём производства составляет 11млн.т глинозёма и 4млн.т алюминия, что составляет 16% и 12,5% в мире, соответственно (2006г.). В сферу деятельности компании входит добыча бокситов, производство

глинозёма, алюминия и проката-фольги (0,1млн.т алюминиевой фольги и упаковочных материалов на её основе и 3млрд. алюминиевых банок для напитков и 3млрд. крышек для банок).

Цены на бокситы металлургического сорта публикуются редко, так как крупные интегрированные корпорации, осуществляющие полную переработку алюминиевого сырья от добычи до получения металла, не разглашают подобную информацию. Для бокситов металлургического сорта не существует рынка разовых сделок, все поставки ведутся по контрактам.

На международном семинаре по бокситам и глинозёму (март 2000г., г. Барселона) отмечалось, что в конце 1999г. и в начале 2000г. на мировом рынке наблюдалось напряженное положение с поставками глинозёма.

Напряженное положение с поставками глинозёма привело к новому росту цен на это сырье.

Динамика среднемесячных цен на глинозём металлургического сорта в 2000÷2001гг. приведена на рис. 2.14.

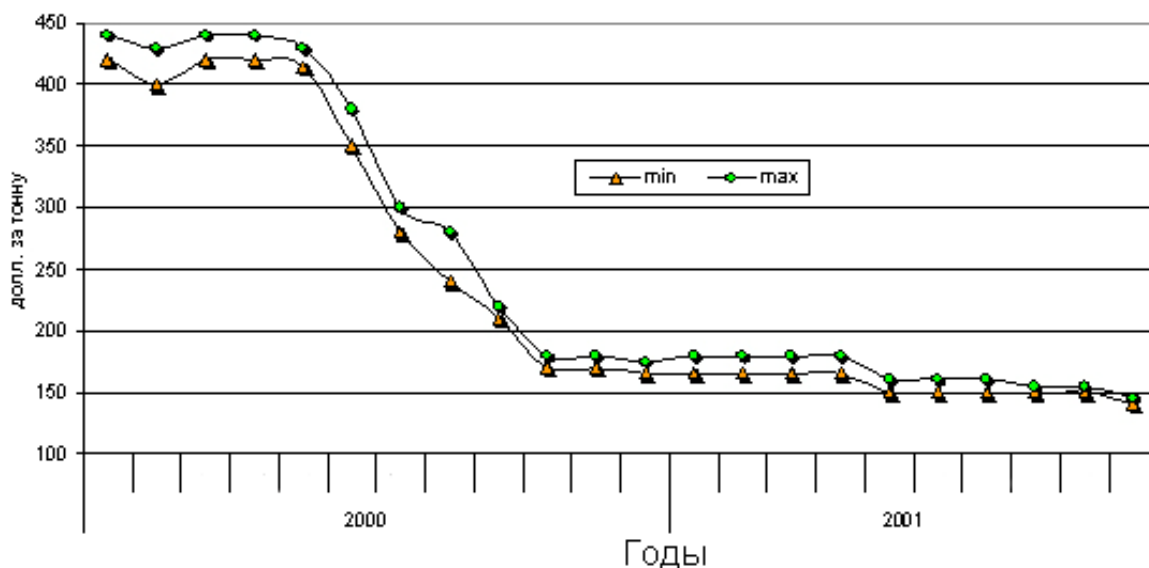


Рис. 2.14. Динамика среднемесячных цен на глинозём

Международный институт первичного алюминия (МИПА) прогнозирует существенный рост производства глинозёма, тогда как темпы производства первичного алюминия снижаются.

По мнению западных экспертов, цены на глинозём в ближайшей перспективе будут определяться объёмами закупок со стороны России и Китая. Китай, являясь крупнейшим покупателем глинозёма (одна треть закупок глинозёма на мировом рынке), оказывает большое влияние на уровень мировых цен на это сырье.

В средне- и долгосрочной перспективе цены глинозёма стабилизируются на сравнительно низком уровне — до 200 долл./т.

Конъюнктура мирового рынка алюминия за последние 10 лет характеризуется устойчивым ростом спроса на этот металл, однако, в

зависимости от экономической ситуации, темпы роста мирового потребления то ускорялись, то замедлялись.

Динамика мирового производства первичного алюминия в 1994÷1999 гг. приведено в табл. 2.15, производство первичного алюминия в ведущих странах – на рис.2.15.

Таблица 2.15. Производство первичного алюминия в мире, тыс. тонн

Страны, континенты	годы					
	1994	1995	1996	1997	1998	1999
В с е г о	19098,6	19740,6	20852,9	21800,1	22606,3	23669,7
Западная Европа	3135,9	3222,2	3307,9	3453,2	3548,3	3738,9
Норвегия	856,6	846,8	862,3	918,6	995,5	1020,2
ФРГ	505,0	575,2	576,5	571,9	612,4	633,8
Франция	384,1	364,5	380,1	399,4	423,6	453,5
Испания	338,1	361,9	361,5	359,9	360,4	363,9
Великобритания	231,2	237,9	240,0	247,7	258,4	272,2
Нидерланды	219,4	215,6	227,0	231,8	263,7	286,4
Италия	175,6	177,8	184,4	187,7	187,0	186,5
Исландия	98,6	100,2	103,4	122,9	173,4	221,5
Греция	138,0	130,9	130,9	132,6	146,1	159,5
Африка	576,0	628,3	1015,5	1103,6	1017,4	1079,7
ЮАР	172,7	233,3	617,0	682,9	692,5	686,9
АРЕ	181,5	180,3	179,2	178,2	187,2	186,7
Гана	140,7	135,4	137,0	151,6	56,1	114,2
Азия	1585,6	1653,9	1635,9	1802,2	1749,5	1908,4
Индия	472,0	528,0	530,6	547,4	541,7	614,4
ОАЭ	246,9	239,9	258,5	377,7	386,6	499,8
Бахрейн	451,9	459,0	464,5	489,9	500,7	500,9
Индонезия	221,9	228,1	223,2	216,2	133,4	111,7
Иран	80,2	92,3	109,0	109,0
Америка	7525,8	7584,5	7964,0	8033,7	8065,8	8191,7
США	3298,5	3375,2	3577,2	3603,4	3712,7	3778,5
Канада	2254,7	2172,0	2283,2	2327,2	2374,1	2389,8
Бразилия	1184,6	1188,1	1197,4	1189,1	1208,0	1249,6
Венесуэла	585,4	626,6	634,9	640,8	584,3	567,4
Аргентина	175,9	184,1	183,9	183,7	186,7	206,4
Австралия и Океания	1524,4	1566,0	1655,0	1800,3	1943,8	2046,0
Австралия	1310,8	1292,7	1370,7	1490,1	1626,2	1719,3
Новая Зеландия	213,6	273,3	284,1	310,2	317,5	326,7
Прочие страны	4743,8	5202,6	5306,3	5610,3	6103,2	6470,1
Россия	2668,4	2789,9	2840,9	2836,4	3003,4	3146,2
КНР	1498,1	1676,1	1770,9	2046,3	2335,7	2618,4
Таджикистан	236,5	237,0	230,0	198,3	195,6	229,1
Румыния	119,6	142,9	144,9	165,0	174,0	174,5
Украина	102,0	95,1	90,7	100,5	106,7	112,4

Источник «World Metal Statistics»

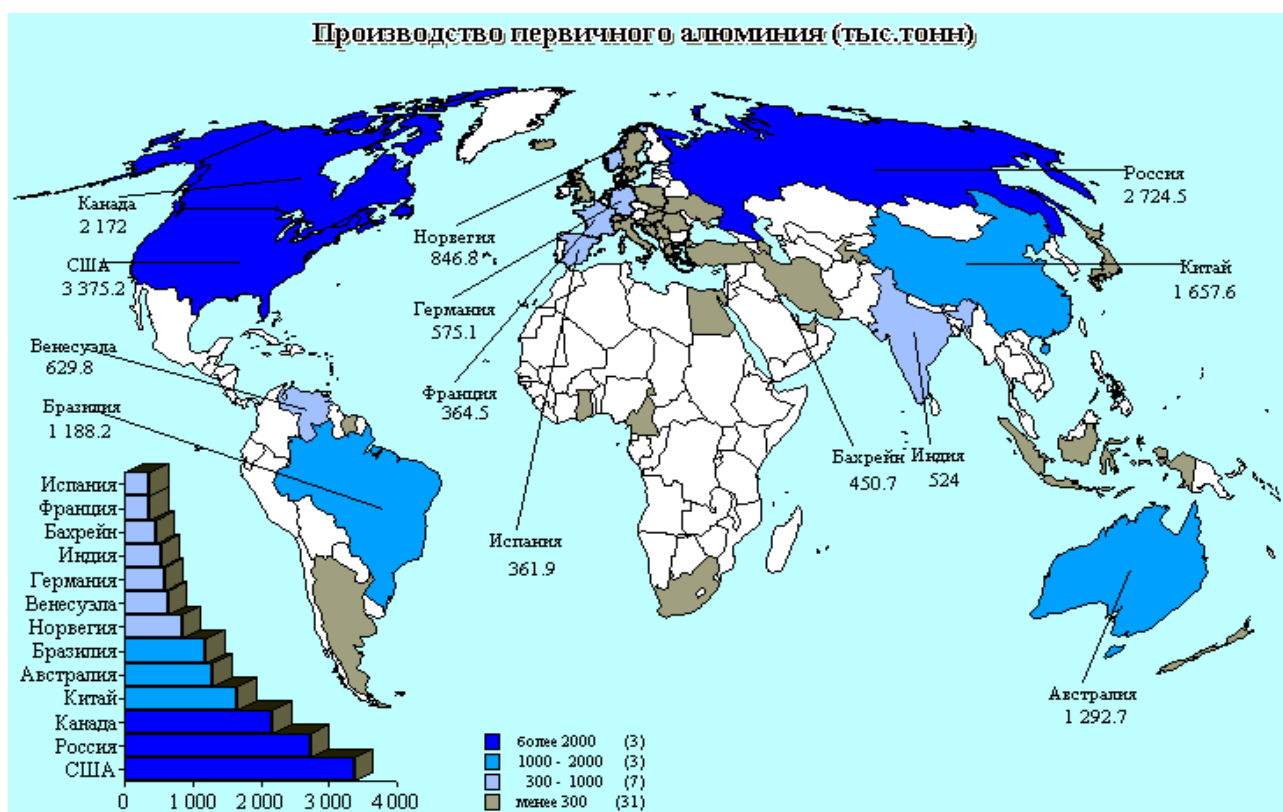


Рис.2.15. Производство первичного алюминия в мире

В 2000г. американские производители алюминия приостановили 20% своих мощностей на северо-западе страны из-за резкого роста цен на электроэнергию. По этой причине на северо-западе страны простаивали 10 алюминиевых заводов, на которые приходилось 40% производства первичного алюминия в США и 17% от мирового производства. Аналитики полагают, что закрытие мощностей на северо-западе страны будет компенсировано в основном ростом производства на других алюминиевых заводах США и Канады.

Сокращение производства алюминия в США привело к очередному росту биржевых цен на этот металл, рис. 2.16. Однако, как полагают эксперты, цены вряд ли вырастут значительно, поскольку спрос на алюминий на традиционных крупнейших рынках – США и Японии падает.

По данным Международного института первичного алюминия, мировое производство металла в первом полугодии 2000г. составило 10,53 млн. т, что на 4% больше, чем за соответствующий период 1999г. Вместе с тем, производство алюминия было сокращено в США вследствие высоких тарифов на электроэнергию. В то же время увеличилось производство металла в Канаде, Франции, России, КНР и Мозамбике.

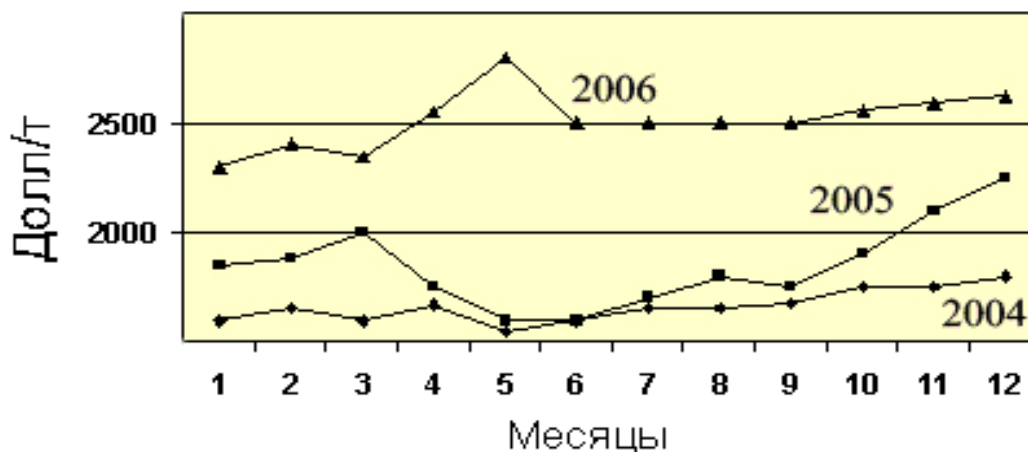


Рис.2.16. Динамика цен на алюминий в мире

Мировая алюминиевая промышленность, включающая добычу бокситов, производство глинозёма, первичного и вторичного алюминия, характеризуется высоким уровнем концентрации и вертикальной интеграции производства. Усиление процесса концентрации в мировой алюминиевой промышленности отражает существующее положение на мировом рынке, характеризующееся падением цен на алюминий. Если в 1990г. среднегодовая цена на ЛБМ составила 1644 долл./т, то в 1999г. – всего 1361,1 долл./т. В основном это обусловлено существенным ростом экспорта алюминия из России после распада СССР. В настоящее (2005г.) время на Россию приходится примерно 20% мирового экспорта металла.

В период 2001÷2002гг. мировые мощности по производству алюминия в мире увеличились на 2,8 млн.т, в основном в странах Ближнего Востока, Африки и Индии, а также США.

Наиболее высокие темпы роста потребления алюминия имели место в Северной Америке и Азии (исключая Японию). В США потребление возросло на 6,7%, в КНР – на 21,5%, в Республике Корея – на 60,9%. В Европе значительный рост потребления наблюдался в Италии (на 10,8%) и Испании (на 10,1%). Особенно быстрыми темпами спрос на алюминий возрастал в последние месяцы 1999г. Возможности продуцентов по увеличению выпуска первичного алюминия сдерживались напряженным положением на рынке глинозёма.

Мировое потребление первичного алюминия, по данным «*World Metal Statistics*», приведено в табл. 2.16.

Таблица 2.16. Мировое потребление первичного алюминия (тыс. тонн)

Континенты и основные страны- потребители	годы				
	1995	1996	1997	1998	1999
<i>В с е г о</i>	19603,3	20498,0	21786,0	21667,9	23073,0
<i>Западная Европа</i>	5092,6	5338,5	5284,8	5451,6	5699,2
ФРГ	1370,3	1503,9	1558,4	1562,5	1430,7
Франция	745,0	743,8	724,2	744,2	735,4
Италия	660,0	665,4	671,0	673,6	746,2
Великобритания	500,0	620,0	619,1	668,3	699,3
Испания	352,0	350,0	360,0	416,1	506,4
Греция	143,0	162,8	156,4	209,2	213,0
Норвегия	212,0	157,0	169,0	154,7	218,3
Швейцария	151,0	148,0	140,2	164,9	146,4
Австрия	145,0	150,0	155,0	141,7	142,9
Нидерланды	145,0	150,0	145,0	154,8	155,0
Швеция	131,0	116,2	129,0	177,0	176,0
<i>Африка</i>	244,3	253,7	241,3	282,9	219,5
ЮАР	120,5	119,7	124,4	128,3	95,5
<i>Азия</i>	4819,6	5206,0	5255,2	4469,3	5086,6
Япония	2344,8	2335,6	2392,6	2079,9	2099,7
Республика Корея	603,9	675,4	674,3	505,7	814,0
Индия	536,5	581,0	584,8	566,5	554,0
Тайвань	355,2	362,6	310,3	300,7	464,1
Турция	115,2	144,0	160,8	180,7	169,5
Иран	105,0	105,0	105,8	105,0	105,0
<i>Америка</i>	6734,3	6533,2	6902,9	7337,9	7744,0
США	5407,1	5054,8	5348,0	5813,6	6203,3
Канада	532,0	611,9	619,9	733,5	773,7
Бразилия	413,0	500,6	497,0	521,4	463,1
Венесуэла	132,7	183,0	193,4	179,7	121,8
<i>Австралия и Океания</i>	392,8	390,6	359,4	370,0	380,4
Австралия	352,8	351,8	352,0	367,1	337,4
<i>Прочие страны</i>	2319,6	2776,0	2935,5	3433,8	3943,3
КНР	1484,0	1874,9	2260,3	2508,3	2945,8
Россия	471,0	476,0	469,2	489,2	480,0
Венгрия	141,1	121,1	158,6	163,8	175,1
Польша	86,9	88,3	83,3	86,7	86,0
Украина	44,3	50,1	51,0	60,3	56,2

В США в 1999г. производство транспортных средств и упаковочных материалов, включая банки для напитков, остались самыми большими внутренними рынками для алюминиевых изделий. В производстве транспортных средств потребление составило 37% заводского потребления; производство контейнеров и упаковки - 24 %; строительство - 15 %; товары потребления длительного пользования - 8 %; электрическая промышленность - 7 %, другие области использования - 9 %.

Структура потребления алюминия в Западных странах приведена в табл. 2.17, баланс мирового производства и потребления - в табл. 2.18.

Таблица 2.17. Структура потребления алюминия, тыс. т

Области применения	годы		
	1996	1997	1998
Производство транспортных средств	6303	6851	6877
Строительство	4952	5099	4835
Производство тары	3225	3334	3377
Производство машин и оборудования	2259	2512	2429
Электротехническое машиностроение	2075	2257	2276
Производство потребительских товаров длительного пользования	1590	1599	1592
Производство прочей упаковки	1396	1426	1407
Прочие области	2442	2603	2599

Таблица 2.18. Баланс мирового производства и потребления алюминия тыс. т

Показатели	годы			
	1996	1997	1998	1999
<i>Производство</i>	20852,9	21800,1	22606,3	23669,7
Северная и Южная Америка	7964,0	8033,7	8065,8	8191,7
Западная Европа	3307,9	3453,2	3548,3	3738,9
Азия	1635,9	1802,2	1749,5	1908,4
Австралия и Океания	1655,0	1800,3	1943,8	2046,0
Страны бывшего «восточного блока», включая Китай	5306,3	5610,3	6103,2	6470,1
<i>Потребление</i>	20498,0	21786,0	21667,9	23073
Северная и Южная Америка	6533,2	6902,9	7337,9	7345
Западная Европа	5338,5	5284,8	5451,6	5699,2
Азия	5206,0	5255,2	4469,3	5086,6
Австралия и Океания	390,6	359,4	370,0	380,4
Страны бывшего «восточного блока», включая Китай	2776,0	2935,5	3433,8	3943,3

По оценке «EIU», потребление первичного алюминия в мире в первом квартале 2000г. находилось на годовом уровне 23,9 млн. т. Спрос на металл увеличивался быстрыми темпами. В целом за 2000г. потребление превысило уровень 1999г. на 3,5%. Ожидается, что импорт алюминия из стран бывшего «восточного блока» несколько уменьшится. В 2001г. спрос на алюминий несколько понизился, что привело к падению цен на него. Некоторые западные эксперты полагают, что потребители будут закупать металл только для

удовлетворения своих текущих нужд. По оценке МИПА, мощности по выпуску первичного алюминия в западных странах характеризуются следующими данными:

Показатели	горы			
	1997	1998	1999	2000
Мощности, млн. т	16,94	17,65	17,84	18,0
Загрузка мощностей, %	94,9	94,5	95,8	97,0

Вследствие высоких тарифов на электроэнергию в алюминиевой промышленности указанных стран в 2000г. суммарно бездействовали годовые мощности в 1,8млн.т, в том числе у компании «*Alcoa*» – 450 тыс.т. Полагают, что значительная часть из приостановленных мощностей бездействовала до конца 2003г. Другой проблемой, оказывающей серьезное влияние на мировой рынок алюминия, явилось увеличение мощностей по выпуску первичного металла в Китае. По оценкам, общее увеличение мощностей в 2001г. составит более 500 тыс. тонн, что уже привело к увеличению выпуска алюминия в первом полугодии 2001г. на 231 тыс. тонн по сравнению с аналогичным периодом предыдущего года. В свою очередь это вызывало снижение импорта металла в эту страну. Импорт алюминия в КНР в 2001г. снизился, по оценке, до 100 тыс. т против 700 тыс. т в 2000г. Китайским производителям удалось приобрести дешевый глинозём и создать значительные его складские запасы.

Если в последние 5 лет увеличение внутреннего спроса в Китае компенсировалось импортными поставками, то в последующие годы рост потребления будет компенсирован в основном вводом новых мощностей. Это, безусловно, оказывает давление на рынок и отчасти сдерживает цены на металл, рис2.17, 2.18.

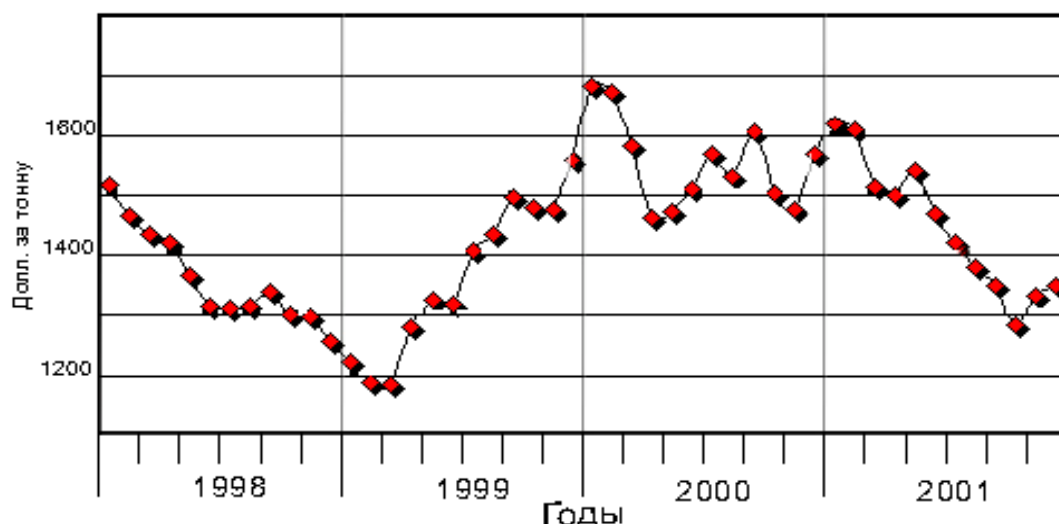


Рис.2.17. Динамика среднемесячных цен на первичный алюминий на Лондонской бирже металлов

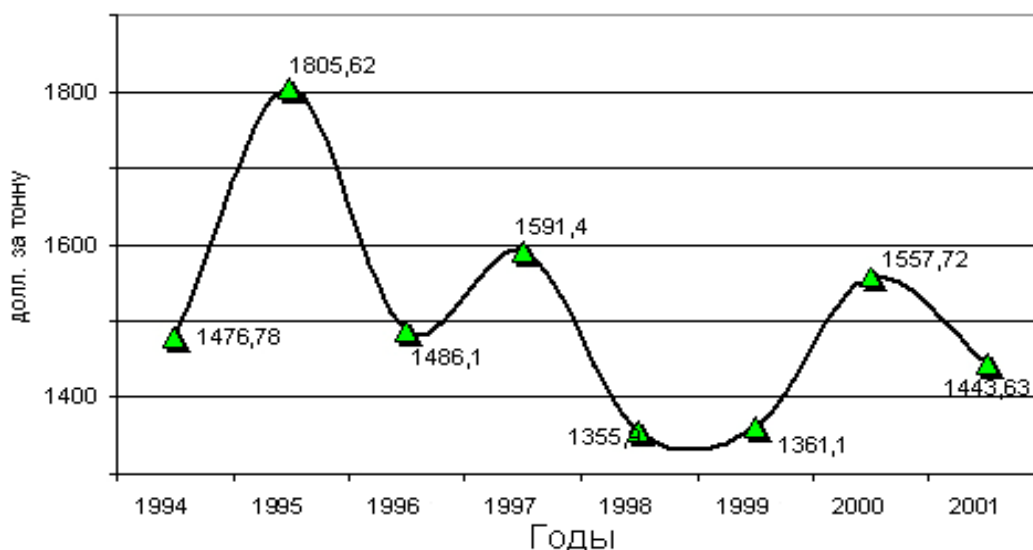


Рис.2.18. Динамика среднегодовых цен на первичный алюминий

В период 2003÷2005 гг. спрос на алюминий был достаточно активным. Значительное увеличение спроса на алюминий вызвано в основном всё более расширяющимся его использованием в авиа- и автомобилестроении, в изготовлении упаковочных материалов в пищевой промышленности. Если в 1992г. в Европе на один легковой автомобиль расход алюминия составлял в среднем 72кг, в Японии – 160кг, то в 2006г. этот показатель возрос до 192кг и 288кг, соответственно. Среднегодовые темпы роста потребления оцениваются в 13%, причём реальные показатели могут отличаться от прогнозных темпов примерно на 200 тыс. т.

Спрос на алюминий продолжит свой рост вместе с ростом мировой экономики. Однако дефицит глинозёма не позволяет крупным алюминиевым компаниям в полной мере использовать имеющиеся металлургические мощности или вводить новые, табл. 2.19.

Таблица 2.19. Спрос на первичный алюминий, млн.т

Континенты, страны	годы	
	2005	2015(прогноз)
Китай	21,0	33,0
Северная Америка	23,0	18,0
Западная Европа	22,0	17,0
Россия + СНГ	3,0	4,0
Бразилия + Индия	5,0	6,0
Другие	26,0	22,0
Всего	32,0	51,4

Как видно спрос на первичный алюминий в ближайшие 10 лет (до 2015г.) будет формироваться Китаем, и составлять до 52% от мирового спроса.

Алюминий и его сплавы применяют в электротехнике (как заменитель меди), как конструкционный материал - в машиностроении, авиастроении,

строительстве, производстве товаров народного потребления, рис.2.19. Резко возросло потребление алюминия для отделки зданий, транспортных и спортивных сооружений.

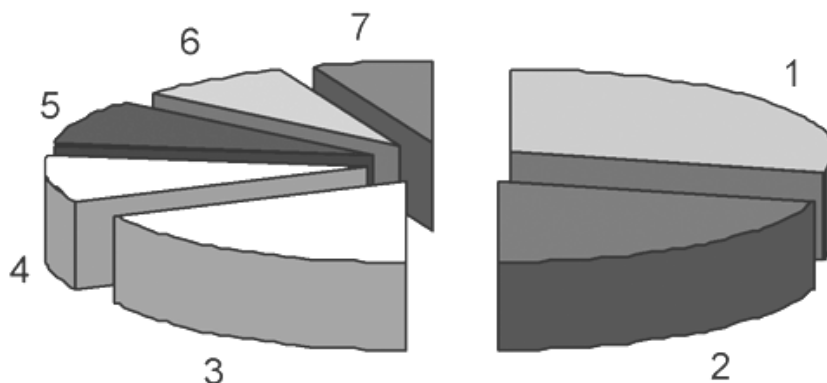


Рис.2.19. Структура потребления алюминия по отраслям
1–транспорт (29%), 2–строительство (21%), 3–упаковочные материалы (18%), 4–электрокабели (9%), 5–предметы быта (9%), 6–машиностроение (8%), 7–прочие(6%)

Алюминий применяют как конструкционный материал в ядерных реакторах. Сверхчистый алюминий в качестве проводящего материала используют при производстве полупроводниковых приборов и микросхем, для синтеза полупроводниковых соединений.

Всем известна тонкая алюминиевая фольга, которая используется как упаковочный материал для продуктов питания (например, шоколада), более толстая - для изготовления банок для напитков.

Алюминиевые сплавы обладают малой плотностью ($2500 \div 3000 \text{ кг/м}^3$) в сочетании с достаточно хорошими механическими свойствами и удовлетворительной устойчивостью к окислению. По своим прочностным характеристикам и по износостойкости они уступают сталям, некоторые из них также не обладают хорошей свариваемостью, но многие из них обладают характеристиками, превосходящими чистый алюминий.

Особо выделяются алюминиевые сплавы с повышенной пластичностью, содержащие до 2,8% *Mg* и до 2,5% *Mn* - они обладают большей, чем чистый алюминий прочностью, легко поддаются вытяжке, близки по коррозионной стойкости к чистому алюминию.

Алюминий – одна из самых распространённых легирующих добавок в сплавах на основе титана, магния, меди, цинка. Широко применяют алюминий и для получения различных химических соединений. Так, алюминиевые квасцы $[K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O]$ используют как протрава при покраске тканей и для дубления кож, оксид алюминия (Al_2O_3) - как абразивный материал, адсорбент и катализатор, в производстве огнеупорных материалов.

В сплавах на основе алюминия в качестве добавок используются медь, магний, цинк, кремний, марганец, литий, кадмий, цирконий, хром и другие элементы.

Алюминиевые сплавы делятся на: *деформируемые*, идущие на изготовление листов, прутков, профилей, поковок путём прокатки, прессования,ковки; *литейные*, предназначенные для литья; *спечённые, вспененные* и др .

Деформируемые алюминиевые сплавы по объёму производства составляют около 80%. Наибольшую известность среди них получили *дуралюмины* (система *Al-Cu-Mg-Mn*) - термоупрочняемые сплавы, широко применяемые в транспортном и авиа- ракетном машиностроении.

Дуралюмины - от французского слова *dur* - твёрдый, трудный и *aluminium* - твёрдый алюминий. Дуралюмины - сплавы на основе алюминия, содержат: 1,4÷13% *Cu*; 0,4÷2,8% *Mg*; 0,2÷1,0% *Mn*; иногда 0,5÷6,0% *Si*; 5÷7% *Zn*; 0,8÷1,8% *Fe*; 0,02÷0,35% *Ti* и др.

Дуралюмины - наиболее прочные и наименее коррозионностойкие из алюминиевых сплавов, склонны к межкристаллической коррозии. Для защиты листового дуралюмина от коррозии его поверхность плакируют чистым алюминием. Они не обладают хорошей свариваемостью, но благодаря своим остальным характеристикам применяются везде, где необходима прочность и легкость. Наибольшее применение они нашли в авиастроении для изготовления деталей турбореактивных двигателей.

Среди литейных сплавов самые распространённые - *силумины* (*Al* и до 23% *Si-Cu-Mn-Mg*). Обладают относительно высокими механическими свойствами в сочетании с коррозионной стойкостью во влажной и морской атмосферах; применяются для изготовления деталей сложной конфигурации в авто- , авиа- и судостроении. Кроме силуминов, находят применение литейные алюминиевые сплавы на основе систем *Al-Cu*; *Al-Cu-Si*; *Al-Mg* - *магналии*, содержащие 4÷13 % магния.

Магналии - названы так из-за большого содержания в них магния (*Mg*), сплавы на основе алюминия, содержащие: 5÷13% *Mg*; 0,2÷1,6% *Mn*; иногда 3,5÷4,5% *Zn*; 1,75÷2,25% *Ni*; до 0,15% *Be*; до 0,2% *Ti*; до 0,2% *Zr* и др.

К термически упрочняемым сплавам относятся также *авиали* (*Al-Mg-Si-Cu-Mn* или *Cr*), высокопрочные (*Al-Cu-Mg-Zn*), жаропрочные (*Al-Mg-Ni-Si*) и ковочные (*Al-Cu-Mg-Mn*) сплавы. Сплавы алюминия с марганцем (АМц) и с магнием - *магналии* (*Al*- 1÷7%*Mg*) относятся к термически неупрочняемым сплавам. Характеризуются средней прочностью, хорошей пластичностью и свариваемостью, высокой коррозионной стойкостью; применяются в судо- и авиастроении, в производстве сварных ёмкостей, холодильников и т.д.

Магналии отличаются высокой прочностью и устойчивостью к коррозии в пресной и даже морской воде. Магналии также хорошо устойчивы к воздействию азотной кислоты HNO_3 , разбавленной серной кислоты H_2SO_4 , ортофосфорной кислоты H_3PO_4 , а также в средах, содержащих SO_2 .

Применяются как конструкционный материал в: авиастроении; судостроении; машиностроении (сварные баки, заклепки, бензопроводы, маслопроводы); для изготовления арматуры строительных сооружений; для изготовления деталей холодильных установок; для изготовления декоративных бытовых предметов и др.

При содержании *Mg* выше 6% магналии склонны к межкристаллитной коррозии, обладают более низкими литейными свойствами, чем *силумины*.

Силумины - сплавы на основе алюминия с большим содержанием кремния (*Si*). В состав силуминов входят, %: 3÷26- *Si*, 1÷4- *Cu*, 0,2÷1,3- *Mg*, 0,2÷0,9%-*Mn*, иногда 2÷4- *Zn*, 0,8÷2- *Ni*, 0,1÷0,4- *Cr*, 0,05÷0,3- *Ti* и др.

При своих относительно невысоких прочностных характеристиках силумины обладают наилучшими из всех алюминиевых сплавов литейными свойствами. Они наиболее часто используются там, где необходимо изготовить тонкостенные или сложные по форме детали.

По коррозионной стойкости занимают промежуточное положение между дуралюминами и магналиями.

Нашли свое основное применение в: авиастроении; вагоностроении; автомобилестроении и строительстве сельскохозяйственных машин для изготовления картеров, деталей колес, корпусов и деталей приборов.

Пеноалюминий представляет собой относительно новый класс сверхлёгких ($\gamma=100\div900\text{кг/м}^3$) металлических материалов, состоящих из большого (60÷98%) количества в основном закрытых ячеек, заполненных газом. Пеноалюминий обладает высокой способностью гасить акустические и электромагнитные волны, а также является идеальным энергопоглотителем.

В настоящее время используется два способа производства пеноалюминия.

Первый способ, разработанный фирмами Norsk Hydro (Норвегия) и Alcan (США) и проданный канадской фирме СУМАТ, заключается во вспенивании алюминиевого расплава, содержащего до 15% масс. частиц *SiC*, газом (азотом, воздухом) и вытягиванием образовавшейся пены транспортёром. Закристаллизовавшаяся пена разрезается на мерные куски размером $(12\div150)\cdot1220\cdot2440\text{мм}$, плотностью $250\div650\text{кг/м}^3$ по цене 10долларов за 1кг.

«Alporas» - второй способ получения пеноалюминия из расплава был разработан в Японии в конце 80-х годов прошлого века. Получения пеноалюминия способом «Alporas» заключается в следующих операциях:

- приготовление расплава определённой вязкости, для чего в расплав замешивают 1,5% масс. *Ca*;

- вспенивание расплава алюминия при температуре 680°C происходит за счёт ввода в расплав частиц гидрида титана *TiH₂*, который разлагаясь выделяет до $44000\text{см}^3/100\text{г}$ водорода;

- охлаждения полученного блока массы с порами 1÷14мм и плотностью $180\div320\text{кг/м}^3$;

- разрезание блока на мерные полуфабрикаты.

Спечённые алюминиевые сплавы (САС) системы *Al-Si-Ni* изготавливают методами порошковой металлургии, так же как и *спечённые алюминиевые порошки (САП)*, содержащие 6÷22% дисперсных частиц *Al₂O₃*. САС, в основном, используют в приборостроении как материалы с низким коэффициентом линейного расширения, САП - как жаропрочные материалы.

В металлургических процессах алюминий используется для легирования и раскисления стали, а также как восстановитель при получении некоторых металлов методом алюмотермии.

САП - сплавы, состоящие из *Al* и 20÷22% Al_2O_3 . Получают спеканием окисленного алюминиевого порошка. После спекания частицы Al_2O_3 играют роль связки.

Прочность данного соединения при комнатной температуре ниже, чем у дуралюминов и магналиев, но при температуре превышающей 200°C превосходит их.

При этом САП обладают повышенной стойкостью к окислению, поэтому они незаменимы там, где температура эксплуатации деталей превышает 400°C.

Получение алюминия особой чистоты. Для производства полупроводниковых изделий требуется алюминий чистотой 99,9999÷99,99999% *Al*, недостижимой при электролитическом рафинировании. Глубокую очистку алюминия осуществляют зонной перекристаллизацией или дистилляцией через субфторид.

Очистка зонной перекристаллизацией основана на том, что при кристаллизации примеси металлов распределяются неравномерно между жидким и твёрдым алюминием. При температуре затвердевания алюминия (660°C), когда в жидком алюминии растут кристаллы, содержание в них железа, кремния, меди, цинка, никеля, магния значительно меньше, чем в жидком металле.

За последние годы в мире стабильно увеличивается производство алюминия из вторичного сырья (лома, шлаков, обрезки, стружки и т.п.) требующее значительно меньших по сравнению с первичным алюминием энергетических затрат. Так, в 1997г. мировой выпуск алюминия из вторичного сырья составил 7,4 млн.т; в 2000г. – 10,3; 2003г. – 9,6; 2004г. – 10,2. Спрос на вторичный алюминий зависит от цен на первичный алюминий.

2.6.2. МАГНИЙ

Магний (Mg) - химический элемент II подгруппы Периодической системы Д.И. Менделеева с атомным номером 12, атомной массой 24,303. Это серебристо-белый очень лёгкий металл[25].

Физические свойства. Магний – относится по классификации к лёгким цветным металлам, имеет гексагональную плотноупакованную кристаллическую решётку, аллотропических превращений не имеет.

Плотность магния 1739кг/м³, температура плавления – 651°C, кипения – 1107, теплопроводность – 0,37кал/(см•сек•град), теплоёмкость при температуре 651°C–0,3кал/град. Электропроводность составляет 38,6% от электропроводности меди. Удельное электросопротивление при температуре 20°C – 0,047 Ом•мм²/м. Стандартный электродный потенциал магния относительно водорода равен 2,4В, поэтому магний вытесняет большинство металлов из водных растворов солей.

На долю магния в земной коре приходится 2,4% от общей массы. Основные руды магния: *магнезит* - $MgCO_3$, *доломит* - $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, *карнолит* – $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$, *бишофит* - $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, а в морской воде магния содержится до 4кг/м³.

Источником получения магния в настоящее время являются магнезит (содержание магния 28,6%), доломит (12÷13%), рассолы соляных озер (4÷5%), морская вода (0,13%) и карналлит (8,8%). В последнее время в качестве сырья для производства магния используются *серпентиниты* - отходы обогащения асбестовых руд. Содержание магния в *серпентинитах* достигает 24%.

Около 75% всего выпускаемого оксида магния используется для производства высокотемпературной изоляции, в частности для производства огнеупорного кирпича при футеровке печей. Остальная часть магния применяется при производстве магниевых сплавов (в автомобильной промышленности), в качестве удобрения в сельском хозяйстве. Магний является основным восстановителем, используемым при рафинировании циркония и титана.

Важной областью использования магния является производство алюминиевых сплавов (около 50% общего потребления). Второй по значению областью применения магния является литье под давлением, в которой спрос на металл за последние три года вырос на 13% (в Северной Америке для этих целей используется до 70% от общего потребления металла). Ожидается, что спрос на такие магниевые отливки в производстве видеокамер, сотовых телефонов и компьютеров будет стабильным. Увеличилось также потребление магния для обессеривания (на 9%). Магний является основным восстановителем, используемым при рафинировании циркона и титана. Однако в этом производстве магний извлекается из вторичного сырья в форме хлорида и спрос на первичный металл в этой области относительно низок.

Производство магния[26]. Магний получают двумя основными способами: термическим восстановлением оксида магния и непрерывным электролизом хлористого магния.

Термический метод основан на первичном обжиге магнезита при температуре 700÷800°C, восстановлении магния углеродом или кремнием и последующей конденсации магния из газовой фазы.

Вторым методом морскую воду или воду солёных озёр смешивают с известковым молоком, которое осаждает хлористый магний. После фильтрации и обезвоживания хлористый магний направляют на электролиз, в процессе которого он разлагается на магний и хлор. Расплавленный магний собирают вакуум – ковшом, рафинируют путём промывки флюсами и жидким четырёххлористым титаном. В результате этого содержание вредной примеси железа, снижающего коррозионную стойкость магния, уменьшается в десятки раз. Применяют также рафинирование жидкого магния хлоридами марганца и циркония.

Мировое производство первичного магния в 1996г. по сравнению с 1995г. снизилось на 12,3% - до 341 тыс. т, вторичного, наоборот, возросло на 7,6% - до 92 тыс. т (табл. 2.20). В 1997г. выпуск первичного магния в мире вырос на 2,1%, а его общее производство (включая вторичный) – на 3,3%, не достигнув, однако максимума, отмеченного в 1995г. (474,5 тыс. т).

По данным «*Metals and Minerals Annual Review*», в период с 1995г. по 1998г. производство металлического магния увеличилось почти на 30% и

достигло в 1998г. 436,8 тыс. т (табл.2.20, 2.21). Его потребление в производстве отливок под давлением повысилось более чем на 50 тыс. т – до 110,1 тыс.

Таблица 2.20. Объём мирового производства магния, тыс. тонн

Основные страны - продуценты	годы						Производственные мощности на 1.01.99*)
	1993	1994	1995	1996	1997	1998	
Всего	349,7	370,7	474,5	433,0	447,1	436,8	
в том числе:							
Первичный металл	269,0	282,0	389,0	341,0	348,3	341,5	523
США	132,0	128,0	142,0	133,0	127,1	116,9	145
Канада	23,0	28,9	48,1	54,0	56,2	54,0	49
Китай	11,8	24,0	93,6	50,0	46,3	44,2	77,3
Россия*	30,0	35,4	37,5	35,7	55,2	59,0	100,1
Франция	11,0	12,3	14,5	14,0	13,4	12,9	17
Украина	14,9	12,0	13,0	13,0	13,2	13,1	54
Казахстан	2,0	-	-	9,0	8,97	9,0	65
прочие страны	27,1	28,3	30,8	32,3	28,8	24,1	
Вторичный металл	80,7	88,7	85,5	92,0	98,8	95,3	
США	58,9	62,1	65,0	70,9	75,4	77,1	
Япония	13,2	19,0	11,8	12,5	13,8	8,8	
Страны СНГ	6,0	5,0	6,0	6,0	6,4	6,6	

*)включая вторичный металл

Источник: ГНПП «Аэрогеология», Сборник «Минеральные ресурсы мира», 2000 г.

Таблица 2.21. Наиболее крупные мировые компании по производству магния

Наименование предприятий	Страна	Исходное сырьё	Производительность, тыс. т/год	Себестоимость, долл./т
« <i>Magnesium Corp. of America</i> »	США	рассол	40	2220
« <i>Alcoa</i> »	США	доломит	40	2550
« <i>Norsk Hydro</i> »	Норвегия	морская вода	52	3370
« <i>Norsk Hydro</i> »	Канада	магнезит	47	1440
« <i>Dead Sea Magnesium</i> »	Израиль	рассол	27,5	2110
« <i>Peshiney</i> »	Франция	доломит	18	2550
АО «Соликамский титано-магниевого комбинат»	Россия	карналлит	37,5	1670÷2220
АО «Ависма»	Россия	карналлит	62,6	1670÷2220
Запорожский) титано-магниевого комбинат	Украина	карналлит	10	1670-÷220

Структура потребления магния в России, США и Японии по областям применения приведена в табл. 2.22, 2.23 (данные за 1998г.).

Таблица 2.22. Структура спроса на магний в США и России, %

Области применения	США	Россия
Литьё под давлением	22	5
Сплавы с алюминием	54	80
Модифицированный чугун	2	-
Десульфуризация стали	12	1
Химические соединения	1	5
Электрохимия	6	2
Прочие области	3	7

Таблица 2.23. Структура спроса на магний в Японии, т

Сферы потребления	годы		
	1998	1999	2000
<i>Всего</i>	27384	30368	29525
Магниевые отливки	229	216	192
Магниевые отливки под давлением	2706	3322	3253
Алюминиевые сплавы	19698	20863	20386
Литейный чугун	1384	1566	1565
Порошковый магний	3098	4345	4023
Рафинированный цирконий и титан	250	-	-
Экспорт	19	56	106

Магний как химически активный металл применяется для раскисления и десульфурации стали и цветных металлов и сплавов, для восстановления (магнийтермия) редких металлов (титана, циркония, урана и др.), для получения высокопрочного модифицированного чугуна.

Магний очень хорошо обрабатывается резанием, легко сваривается, но обладает низкой коррозионной стойкостью. Основная область его применения - основа лёгких и сверхлёгких (с литьем) сплавов, легирование алюминиевых сплавов. В сплавах на основе магния в качестве основных добавок используются алюминий, цинк и марганец. Магниевые сплавы разделяют на *литейные и деформируемые*.

К литейным (сплавы МЛ) относятся сплавы на основе систем *Mg-Al-Zr*, *Mg-Nb-Zr*, *Mg-Zn-Zr*, к деформируемым (сплавы МА) - на основе систем *Mg-Mn*, *Mg-Al-Zn*, *Mg-Nd*, *Mg-Zn-Zr*. Легирование магния цирконием и торием улучшает механические и антикоррозионные свойства сплавов, а также повышает их жаропрочность. Магниевые сплавы отличаются высокой удельной прочностью и жесткостью, хорошо поглощают вибрации. Магний и сплавы на его основе немагнитные и не дают искры при ударах и трении. Магниевые сплавы представляют особый интерес для конструкций, где масса является решающей (авиация, космическая и ракетная техника, транспортное машиностроение). Они применяются также в приборостроении, радиотехнике,

текстильной и полиграфической промышленности. Детали из магниевых сплавов могут работать при криогенных и повышенных температурах.

Литейные и деформируемые магниевые сплавы в соответствии с ГОСТом обозначаются следующим образом[3,25]:

МЛ - магниевые литейные сплавы (ГОСТ 2856);

МА - магниевые деформируемые сплавы (ГОСТ 14957);

п.ч. – повышенной чистоты;

о.н. – общего назначения.

Литейные магниевые сплавы подразделяются в зависимости от способа литья: в песчаные формы, в кокиль, литьё под давлением и др.

Деформируемые магниевые сплавы классифицируются на сплавы для прессования,ковки, штамповки, для горячей и холодной прокатки. Кроме того их классифицируют и по прочности при нормальных и повышенных температурах, коррозионной стойкости и плотности.

По уровню прочности и ряду других основных свойств (жаропрочности, плотности) деформируемые магниевые сплавы подразделяются на 4, литейные - на 3 группы, (табл. 2.24) и имеют довольно широкий спектр применения, табл. 2.25.

Таблица 2.24. Классификация магниевых сплавов по прочности

Группа сплавов	Классификация сплавов	Марка литейных магниевых сплавов	Марка деформируемых магниевых сплавов
I	Сплавы средней прочности	МЛЗ	МА1,МА2,МА8,МА8п.ч., МА2-1, МА2-1п.ч., МА20
II	Сплавы высокой прочности	МЛ4, МЛ5, МЛ6, МЛ8, МЛ4п.ч., МЛ5п.ч., МЛ5о.н., МЛ12, МЛ15	МА5,МА14,МА15,МА19
III	Жаропрочные сплавы	МЛ9,МЛ10,МЛ11,МЛ19	МА11,МА12
IV	Сплавы пониженной плотности	-	МА18,МА21

Таблица 2.25. Области применения магниевых деформируемых сплавов

Марка сплава	Основные особенности и области применения
МЛЗ	Применяется очень редко в связи с низкими прочностными свойствами
МЛ4	Для литья в землю (З) и оболочковые формы (О). Обладает удовлетворительной коррозионной стойкостью
МЛ4п.ч.	Детали корпусов и систем управления самолётов, подвергающихся статическим и динамическим нагрузкам. Карпуса приборов и переносных инструментов.
AZ63A	Вращающиеся детали. (бабины) для текстильной промышленности, корпуса переносных приборов, инструментов.
МЛ1	Высокая прочность и хорошие пластичность и вязкость. Литейные свойства удовлетворительные. Отливки простой формы и небольших размеров.
МЛ5	Удовлетворительная коррозионная стойкость.
МЛ5п.н.	Повышенная (в 5÷10) коррозионная стойкость по сравнению с МЛ5
МЛ5о.н.	Пониженная коррозионная стойкость по сравнению с МЛ5. Малая склонность к образованию горячих трещин. Детали фасонного литья (З,К,О,И,Г,Д), в т.ч. сложной формы. Нагруженные детали,приборы, в т.ч. тормозные барабаны
AZ91C	Отливки с высокой прочностью, твёрдостью и хорошей пластичностью. Используется вместо

	сплава AZ63A, если не требуется высокая коррозионная стойкость.
МЛ6	Хорошие литейные свойства и удовлетворительная герметичность при изготовлении отливок методами литья З,К,Д. Пониженная пластичность. Высоко- и средненагруженные детали-различные корпуса, детали приборов. Целесообразно применять для деталей с повышенным пределом текучести
МАG3	Основной английский литейный сплав.Применяется для литья под давлением (Д)
МЛ8	Высокие и однородные механические свойства при литье методами З,К,О. Может применяться в замен алюминиевых сплавов АЛ9,АЛ4, АК4, АК6.
МЛ9	Детали с толщиной стенки 6мм выдерживают пневмодавление более 15МПа. Детали, работающие длительно при температуре 250÷300°С и кратковременно 350÷400°С
МЛ10	Хорошие литейные свойства (З,К) Для отливки деталей сложной формы, повышенная герметичность. Отливки с толщиной стенки более 5мм выдерживают пневмодавления 25÷30МПа. Детали работающие длительно при температуре до 250°С и кратковременно – до 350°С.
МЛ11	Детали двигателей, работающие при температуре до 250÷300°С.Детали с повышенной герметичностью.
МЛ12	Фасонные детали., отлитые методами – З,К,О,В,Г. Сплав обладает хорошими характеристиками усталостной прочности.
МАG4	Детали двигателей и самолётов.
МЛ15	Повышенная герметичность отливок. Детали с толщиной стенки 3мм выдерживают гидростатическое давление более 15МПа и пневмодавление более 10МПа
МС8	Применяется как материал с высокой герметичностью для работы при повышенных температурах.
Е233А	Корпуса двигателей., работает при температурах 150÷260°С.
НЗ32А	Используется для деталей двигателей работающих при температуре до 343°С.
ЗК61А	Самая высокая удельная прочность в сочетании с хорошей пластичностью. Барабаны авиационных колёс.

По прогнозу австралийской компании «*Salomon Smith Barney*» («SSB»), потребление магния может достигнуть к 2010г. – примерно 1 млн. т/год. Такие благоприятные прогнозы стимулировали появление проектов строительства новых магниевых предприятий, преобладающая часть которых приходится на Австралию.

Как сообщает «*International Magnesium Association*», из двенадцати запланированных в различных странах проектов ввода новых мощностей по производству первичного металлического магния часть уже начали осуществляться. Их ввод добавит к имеющимся мировым производственным мощностям по выпуску магния ещё примерно 900 тыс. т/год. Продукция осуществляемых проектов, расположенных в восьми странах, предназначена для удовлетворения растущего спроса на первичный магний на мировом рынке. Как отмечает «*International Magnesium Association*», дополнительно 900 тыс.т/год магния будет достаточно для того, чтобы обеспечивать каждый из выпускаемых в мире автомобилей в среднем 18кг магния. Структура потребления магния в мире и в Украине представлены в табл.2.26 и рис.2.20, соответственно.

Таблица 2.26. Структура мирового потребления магния, тыс.т

Области применения	годы		
	1993	1994	1995
Алюминиевые сплавы	126	143	157
Литьё в кокиль	39	51	154
Центробежное литьё			
Модифицирование чугуна	13	16	14

Десульфуризация стали	41	43	36
Магниетермическое восстановление	5,1	3,8	12,5
Электрохимия	9,4	11,7	
Химические реактивы	6,5	6,2	
Прочие	10,0	10,5	8
Всего	251	287	304

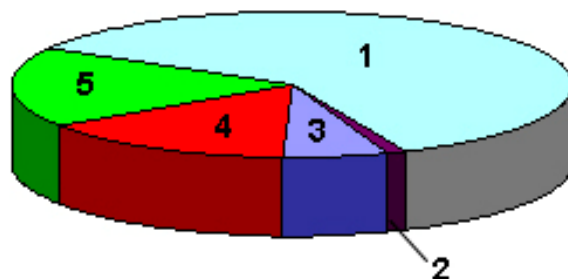


Рис. 2.20. Структура потребления магния в Украине (2005г.)
1-чёрная металлургия, 2-другие отрасли, 3-автостроение, 4- авиа- и ракетостроение, 5-цветная металлургия

По данным «*International Magnesium Association*», потенциальные производственные мощности по производству магния распределяются следующим образом, тыс. т/год: в сумме на восьми проектах в Австралии – 520, на четырёх в Канаде – 150, на трёх в Китае – 30 и на одном из каждого ниже перечисленных стран: Демократическая Республика Конго – 50, Исландия – 50, Нидерланды – 40, Россия – 40, Израиль – 20. Часть из этих проектов предусматривает строительство новых предприятий, а на остальных намечается расширение действующих производственных мощностей. В настоящее время (2005г.) мировые производственные мощности по производству первичного магния составляют примерно 541 тыс. т/год, причём загружены они далеко не полностью.

Использование магниевых отливок под давлением в автомобилестроении в последние 10 лет (до 2001г.) ежегодно увеличивалось более чем на 15%, однако и при таких темпах роста спроса производство всех магниевых сплавов регулярно превышало потребность. Таким образом, в обозримой перспективе возможности существенного расширения мирового производства магния, даже в условиях высоких темпов роста спроса со стороны автомобилестроения, могут быть не востребованы, что естественно сказывается на ценах, рис.2.21.

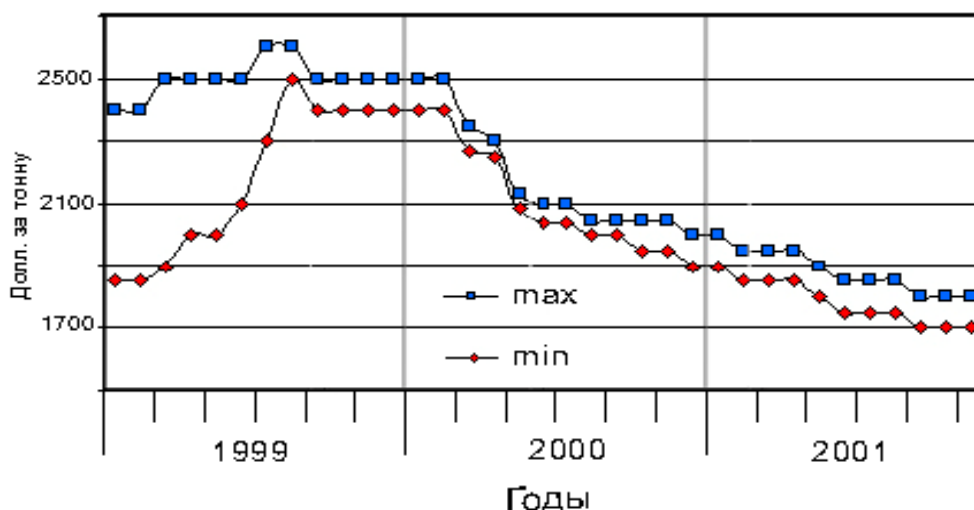


Рис. 2.21. Динамика цен на первичный магний в слитка

2.6.3. ТИТАН

Титан (*Ti*) -химический элемент IV группы Периодической системы Д.И Менделеева с атомным номером 22 и атомной массой 47,9, относится к переходным металлам с недостроенной d-оболочкой. Электронная структура свободного атома титана $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$. В конденсированном состоянии внешние валентные $3d$ и $4s$ электроны коллективируются и образуют общественную (гибридизированную) $3d-4s$ электронную полосу. Природный титан состоит из смеси 5 стабильных изотопов: $^{46}\text{Ti}(7,95\%)$, $^{47}\text{Ti}(7,95\%)$, $^{48}\text{Ti}(73,45\%)$, $^{49}\text{Ti}(5,51\%)$, $^{50}\text{Ti}(5,34\%)$. Известны искусственные изотопы $^{45}\text{Ti}(T_{1/2}=3,09\text{час})$, $^{51}\text{Ti}(T_{1/2}=5,79\text{мин})$ и др. Наиболее распространён изотоп с массовым числом 48. Титан относят к тугоплавким редким, иногда - к лёгким металлам [3,27].

В зависимости от температуры и давления титан может иметь одну из трёх кристаллических структур: гексогональную плотноупакованную (г.п.- α), объёмно-центрированную кубическую (о.ц.к.- β) и гексогональную (г.- ω). При атмосферном давлении и температуре ниже $882,5^\circ\text{C}$ стабильна α - модификация титана, при более высоких температурах вплоть до температуры плавления существует β -модификация.

Титан один из "новых" металлов, обладающих совокупностью уникальных свойств, табл. 2.27. Имеет серебристо-белый цвет, твёрдость по Бринллю менее 100 НВ. При переходе $\alpha \rightarrow \beta$ изменение объёма составляет +5,5%, тепловой эффект перехода составляет $0,38 \text{ ккал/г} \cdot \text{атом}$.

Таблица 2.27. Основные физические свойства титана

Параметр	Значение
Плотность, кг/м^3	
α – формы при температуре, $^\circ\text{C}$	
20	4505
870	4350

β- формы при температуре, 900°C	4320
Температура, °C	
плавления	1668±5
кипения	3227
Теплопроводность при температуре 20÷25°C, Вт/м•К	22,065
Электропроводность при температуре ниже 0,38±0,01К	Сверхпроводимость

Прочность на разрыв чистого (иодидного) титана составляет 200Н/мм^2 , товарного титана $30\div 400\text{Н/мм}^2$, а прочность конструкционных сплавов на основе титана составляет $1000\div 1200\text{Н/мм}^2$, а в спецсплавах достигает и больших значений. Среди конструкционных металлов титан по распространённости в земной коре занимает четвёртое место - 0.57%, уступая железу, алюминию и магнию. Титан весьма прочен и пластичен, химически активен, но исключительно коррозионноустойчив не только в атмосферных условиях, но и во многих агрессивных средах, хорошо сваривается (в защитной атмосфере), но трудно обрабатывается резанием, обладает малой тепло- и электропроводностью, немагнитный. Высокий уровень механических свойств, хорошая технологичность, низкая плотность и высокая коррозионная стойкость сделали титан одним из важнейших материалов современной техники. Он используется для легирования и раскисления сталей, модифицирования чугуна, в вакуумной технике, как добавка в литейных алюминиевых и магниевых сплавах, при производстве *твёрдых сплавов* (в виде карбида TiC) и белил (в виде оксида TiO_2).

Исходным сырьём для получения титана служит рутил и ильменит. Мировые (без России) подтвержденные запасы диоксида титана на начало 1999г. составляли около 763 млн. т, табл. 2.28. По сравнению с 1998г. они увеличились на 36.2 млн. т, в основном за счёт геологоразведочных работ в Австралии.

Сырьевую базу титановой промышленности составляют месторождения трёх геолого-промышленных типов. Это современные и древние прибрежно-морские и аллювиальные ильменитовые, рутиловые, лейкоксеновые или комплексные ильменит-рутил-цирконовые россыпи. Месторождения коренных, магматических ильменит-магнетитовых, ильменит-гематитовых и ильменит-рутиловых руд в габбро-анортозитах и анатаз-перовскит-аппатитовые отложения в латеритных корах выветривания карбонатитов.

Украина является практически монополистом среди стран СНГ по производству титанового рудного сырья. Производственные мощности предприятий по выпуску титановых концентратов составляют 420 тыс. т в год и до распада СССР Иршинский и Вольногорский (Верхнеднепровский) горно-обогатительные комбинаты ежегодно выпускали до 100 тыс. т рутилового и до 230 тыс. т ильменитового концентрата. В 1997г. на Иршинском комбинате завершена реконструкция Лемненской обогатительной фабрики, что позволило вдвое увеличить её мощность (до 200 тыс. т ильменитового концентрата в год). В то же время истощение запасов разрабатываемых россыпных месторождений Украины в ближайшее десятилетие приведёт к прекращению производства

концентратов на действующих предприятиях. Перспективным источником титанового сырья является Стремигородское месторождение коренных руд, обладающее весьма значительными запасами, но его промышленное освоение требует длительного времени и значительных затрат.

Украина, по мнению западных экспертов, обладает благоприятными возможностями для того, чтобы вновь повысить свою роль в мировой титановой промышленности. Сырьевой потенциал страны оценивается в 900 млн. т ильменита и рутила, что соответствует 30% выявленных мировых запасов. Кроме того, Украина обладает производственными мощностями, как в сфере производства концентратов, так и металлического титана.

Таблица 2.28. Подтвержденные запасы титана (1999г.) млн. т и средние содержания диоксида титана в руде (%)

Страны	Запасы	В коренных ильменитовых рудах		В коренных рутиловых рудах		В россыпных ильменитовых рудах		В россыпных рутиловых рудах	
		Запасы	Содержа- ние	Запасы	Содержа- ние	Запасы	Содержа- ние	Запасы	Содержа- ние
<i>Европа</i>	60.8	41.4	...	8.8	...	8.1	...	2.5	...
Италия	11	8.8	4.5	2.2	1
Норвегия	40	40	18
Украина	8.4	5.9	1.2	2.5	...
Финляндия	1.4	1.4	13
<i>Азия</i>	427.25	336	...	4	...	74.85	...	12.4	...
Индия	36.6	30	...	6.6	...
Китай	371	336	...	4	...	30	...	1	1.3
Шри-Ланка	17.8	13	5.6	4.8	...
<i>Африка</i>	95.1	83.7	...	11.4	...
Египет	1.7	1.7	1.5
Мадагаскар	19	19	2.8
ЮАР	71.3	63	2.6	8.3	...
<i>Америка</i>	142.5	31	...	85	...	26	...	0.5	...
Бразилия	103	85	21.8 ^r	18	1.4
Канада	31	31	31
США	8.5	8	1.5	0.5	...
<i>Австралия</i>	37.3	33	8	4.3	...
<i>Итого</i>	762.95	408.4	...	97.8	...	225.65	...	31.1	...

К началу 1999г. в мире выявлено более 300 месторождений титановых рудных проявлений, в том числе 70 – магматических, 10 – латеритных и более 230 россыпных. Из них разведано по промышленным категориям 90 месторождений, преимущественно россыпных. Коренные (магматические) месторождения составляют около 69%, месторождения кор выветривания – 11.5%, россыпные месторождения – 19.5% мировых (без России) запасов титана; из них запасов в ильмените – более 82%, в анатазе – менее 12%, в рутиле – 6%

Ильменит-магнетитовые и ильменит-гематитовые руды коренных месторождений составляют основу минерально-сырьевой базы титановой промышленности Канады, Украины, Китая и Норвегии. Месторождения кор выветривания карбонатитов известны и разрабатываются только в Бразилии. В остальных странах основные запасы титановых минералов заключены в россыпных, преимущественно комплексных месторождениях.

Наиболее распространённым методом получения титана является метод восстановления тетрахлорида титана металлическим магнием (реже - натрием). Получаемая в результате титановая губка после измельчения переплавляется в вакуумных печах в слитки.

Добыча титановых руд и титансодержащих песков в 1999÷2000 гг. осуществлялась в 12 странах. Коренные месторождения разрабатывались в Норвегии (Теллес) и Канаде (Аллард-Лейк), коренное (Панчжихуа) и россыпные – в Китае, латеритное и россыпные – в Бразилии; в остальных странах эксплуатировались только россыпные месторождения.

Титановую руду обогащают с получением селективного ильменитового, рутилового, анатазового или лейкоксенового концентрата, содержащего до 45÷70% TiO_2 , а затем концентрат подвергают плавке с получением титанового шлака (до 85% TiO_2) и чугуна. Возможен процесс переработки титановой руды на синтетический рутил.

На титановый шлак и искусственный (синтетический) рутил перерабатывают низкокачественный ильменит, непригодный для непосредственного использования в производстве металлического титана или пигментного диоксида титана. Так, на титановый шлак перерабатывают ильменит-гематитовые руды месторождения Аллард-Лейк в Канаде и месторождения Панчжихуа в Китае. Искусственный рутил получают в результате обжига ильменитового концентрата в кипящем слое с последующим выщелачиванием огарка соляной кислотой. Конечный продукт содержит 92÷98% TiO_2 . Ильменитовые (с высоким, более 50%, содержанием TiO_2) и рутиловые концентраты направляются на производство конечной продукции без предварительного передела в промежуточные продукты.

Из общего количества производимого диоксида титана на ильменитовый концентрат приходится 33%, 14% - на природный рутиловый концентрат, 16% - на синтетический рутил и 37% - на титан в титановых шлаках.

Основными производителями титановых концентратов (ильменитовых и рутиловых) являются Австралия, ЮАР, Канада и Норвегия, на долю которых

приходится 74÷78% мирового производства. В странах СНГ монопольное положение по производству концентратов занимает Украина (7÷8% мирового производства). Объёмы производства титановых концентратов приведены в табл. 2.29 и 2.30.

Таблица 2.29. Объёмы производства ильменитовых и лейкоксеновых концентратов, тыс. т (в пересчёте на TiO_2)

Основные страны - продуценты	годы				
	1995	1996	1997	1998	1999
В с е г о	4010,0	4010,0	4070,0	4140,0	3780,0
в том числе:					
Австралия	952,0	1161,1	1154,9	1218,3	1235,6
ильменит	1980,0	2028,0	2233,0	2379,0	1990,0
лейкоксен	31,0	33,0	32,0	30,0	32,0
ЮАР	680,0	751,0	758,0	618,0	631,2
Канада	561,0	602,0	522,0	612,0	618,1
Норвегия	833,24	746,58	750,0	590,0	590,0
Украина	280,0	230,0	230,0	230,0	205,0
Сьерра-Леоне	359,0	250,0	182,4	177,7	162,1
США	153,0	140,0	140,0	140,0	145,0
КНР	160,0	165,0	170,0	175,0	180,0
Бразилия	102,125	97,955	97,17	103,0	103,0
Индия	290,0	330,0	332,0	378,0	378,0
Малайзия	151,68	244,64	167,5	124,9	127,695

Таблица 2.30 . Объёмы производства рутилового концентрата, тыс. т

Основные страны - продуценты	годы				
	1995	1996	1997	1998	1999
В с е г о	416,0	366,0	406,0	441,0	390,0
в т.ч..					
Австралия	195,0	180,0	214,0	241,0	190,0
ЮАР	90,0	115,0	123,0	130,0	130,0
Украина	112,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Бразилия	1,985	2,018	1,742	1,800	1,800
Шри-Ланка	2,697	3,532	2,970	1,930	2,000
Индия	14,0	15,0	14,0	16,0	16,0

В Украине Вольногорским государственным горно-металлургическим комбинатом (ВДГМК) разрабатывается Малышевское россыпное ильменит-рутил-цирконовое месторождение, расположенное в 75км от г.Днепропетровск. В разработке месторождения принимает участие американская компания «Cometals». Проектная мощность предприятия составляет 5 млн. м³ рудных песков и 200 тыс. т ильменитового концентрата в год. В 1998г. объем добычи составил 2.5 млн. м³ песков, из которых было получено 120 тыс.т ильменитового концентрата. В 1999г. эти показатели планируется увеличить до

4.5 и 160, соответственно. На предприятии создана опытная установка мощностью 1 тыс.т/год для получения ильменитового концентрата с пониженным содержанием Cr_2O_3 ($0.3\div 0.4\%$ против $1.2\div 1.4\%$ в рядовых концентратах, выпускаемых комбинатом), что позволит использовать новый продукт для производства пигментного диоксида титана.

Иршанский ГОК продолжает разрабатывать расположенное в Житомирской обл., в 120 км северо-западнее Киева, Иршанское месторождение, а также ведёт переработку «хвостов» обогащения предыдущих лет эксплуатации. В отличие от концентратов Вольногорского комбината, иршанский ильменит характеризуется низкими концентрациями хрома, а высоким ($57\div 59,5\%$) содержанием в нём TiO_2 , что позволяет использовать его для производства пигментного диоксида титана по хлоридной технологии.

Основные мировые мощности (табл.2.31) по производству титановой губки сосредоточены в странах СНГ - России, Казахстане и Украине ($58\div 60\%$ мировых мощностей). Причём из общего количества на долю России и Казахстана приходится по 40%, на долю Украины - 20%. Мировые годовые производственные мощности по выпуску титановой губки на конец 1999г. оценивались в 110 тыс.т, в т.ч. приходится на, тыс. т: Россию - 26 , Японию- 25,8, Казахстан -22 т, США - 21,6, Китай - 7, Украину - 6.

Таблица 2.31 . Мировое производство титановой губки, тыс. т

Основные страны - продуценты	годы								
	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999
В с е г о	134,0	94,1	67,0	46,7	52,5	56,3	70,8	70,5	60,6
Япония	18,9	14,6	14,4	14,8	16,7	21,1	23,1	24,2	19,2
США	13,4	13,6	14,8	11,0	10,2	12,8	10,5	10,6	10,4
КНР	1,8	1,7	1,5	0,9	0,8	1,0	0,9	2,5	2,5
Страны СНГ	95,5	62,4	38,3	20,0	24,5	21,4	36,3	35,9	31,7

Источник: «Metals and Minerals Annual Review», 2000 г.

В Украине Запорожский титано-магниевый комбинат (ЗТМК) после завершения реконструкции в 1998г. возобновил производство титановой губки – её было выпущено 1.2 тыс. т, табл.2.32, 2.33. В Украине имеются также мощности для выпуска 1тыс. т/год титановых слитков, табл.2.34.

Таблица 2.32. Направления реализации губчатого титана в Украине, %

Направление	годы		
	2004	2005	2006
Украина	22,00	32,00	50,00
СНГ	8,37	18,65	22,21
Дальнее зарубежье	69,63	49,35	27,79

Металл Бюллетень. Украина, №11 2006, с 28÷35

Таблица 2.33. Производство титана в Украине, т

Показатели	годы					
	2000	2001	2002	2003	2004	2005

Валовый выпуск титана губчатого	5519,1	6176,7	6098,6	6782,9	7481,3	8223,9
Титан губчатый товарный	5909,0	6198,5	6122,5	6933,9	7496,8	7562,9
Слитки титановые	-	-	9,8	-	-	332,5
Ферротитан	96,3	5,9	0	0	173,8	113,6

Таблица 2.34. Сравнение действующих агрегатов и новых на ЗТМК, (Запорожье, Украина)

Показатели	Действующие агрегаты	Новые совмещенные агрегаты
Цикловый съём ТГ, т	0,86	3,8
Извлечение из тетрахлорида титана в ТГ, %	98,5	99,6
Расход магния-восстановителя, т/т	1,11	1,05
Расход тетрахлорида титана т/т	4,0125	3,96
Расход хлористого магния, т/т	3,73	3,94
Расход электроэнергии, кВт/час на 1т	6350	6000
Расход природного газа, тыс. м ³ на 1т	0,131	0,016
Часовая производительность, кг/час	13,2	23,75

Для производства металлического титана используется менее 5% ежегодно добываемых титановых минералов. Применяется наиболее высококачественное сырье – природный или синтетический рутил. Производство титана основано на восстановлении тетрахлорида титана ($TiCl_4$) магнием или натрием. Сначала получают титановую губку (губчатый титан) – промежуточный продукт, сильно загрязненный не вступившим в реакцию восстановителем и другими примесями. После очистки от примесей товарная губка переплавляется в компактный металл.

Период стремительного развития металлургии титана, начавшийся в конце 50-х годов прошлого века, к концу 80-х закончился. Это было обусловлено рядом причин, главные из которых – ослабление конфронтации крупных политических блоков и военной напряженности, сокращение заказов на вооружение. Замедление темпов экономического роста и последующий спад в экономике ряда промышленно развитых стран, наиболее сильный в странах, ранее составлявших СССР. Последовавшее за этим сокращение производства военной техники и гражданских самолетов (в среднем с 800 до 500 в год) привело к уменьшению выпуска губчатого титана в мире с 103.5 тыс. т в 1990 г. до 44.7 тыс. т в 1994 г. Существенно снизили его производство (в 1998 г. по сравнению с 1990 г.) США – на 55.5%, Япония – на 43.7% и СССР/СНГ – на 61.7%. Великобритания и Украина в 1993г. полностью прекратили выпуск титановой губки.

Начавшийся в 1995г. общий подъём экономики промышленно развитых стран и успехи в расширении сферы применения титана способствовали постепенному подъёму титановой промышленности. С 1995г. все страны-производители увеличили выпуск металлического титана, но с 1997г. производство его стало снижаться (табл. 2.35).

Таблица 2.35. Производство титана в мире, тыс.т

годы			
1997	1998	1999	2000
60	57	48	48

Производство титановых слитков и титанового проката в США в 1999г., по оценке, снизилось соответственно на 20% и 28%.

Основной причиной снижения производства титана в 1998÷1999 гг. является сокращение потребности в металле со стороны авиакосмической промышленности. Поэтому спрос на титановую губку в США в 1999г. снизился на 38% и достиг 17,5 тыс. т. Американская авиастроительная компания «Boeing», потребляющая примерно 20% всего используемого в мире титана, в 1997÷1999 гг. заключила ряд долгосрочных контрактов на поставку титана с крупнейшими производителями этого металла – американскими фирмами «Timet», «RMI Titanium» и российским АО «ВСМПО».

В производстве пигментного диоксида титана используется около 90% ежегодно добываемых титановых минералов. Первоначально для получения пигментного диоксида титана использовался сульфатный процесс, затем был разработан более экономичный и менее экологически опасный хлоридный способ. Хлоридный способ позволяет решить проблему утилизации сульфата железа, не накладывает дополнительные требования на качество титановых концентратов. В этом случае используется природный рутиловый концентрат, либо синтетический рутил, либо титановый шлак с содержанием TiO_2 55÷60% (для сульфатного способа – не менее 42% TiO_2).

В настоящее время основным сырьем для получения пигментного диоксида титана являются ильменитовые концентраты, однако для увеличения содержания TiO_2 в шихту добавляется синтетический рутил или титановый шлак. Доля природного рутила как сырья для производства пигмента в последние годы сократилась с 20% в начале 70-х годов до 5% к 1997г.

По состоянию на конец 1999г. мировые мощности по выпуску диоксида титана оценивались в 4.49 млн. т. Согласно прогнозу, к 2005г. они должны возрасти до 5.1 млн. т.

В 1998г. диоксид титана производили (табл. 2.36) 44 завода в 26 странах мира.

Таблица 2.36. Мощности по производству пигментного диоксида титана, 1998г.

Страны, континенты	Мощность, тыс.т	В том числе, тыс.т	
		по сульфатной технологии	по хлоридной технологии
Европа	1557	1117	440
Бельгия	79	24	55
Великобритания	284	75	209
Германия	389	269	120
Испания	90	90	...

Страны, континенты	Мощность, тыс.т	В том числе, тыс.т	
		по сульфатной технологии	по хлоридной технологии
Италия	81	81	...
Нидерланды	112	56	56
Украина	40	40	...
Финляндия	100	100	...
Франция	253	253	...
<i>Азия</i>	598	322	276
Китай	130	130	...
Республика Корея	50	50	...
Малайзия	50	50	...
Саудовская Аравия	74	...	74
Тайвань	90	...	90
Япония	160	92	68
<i>Африка</i>	45	45	...
ЮАР	45	45	...
<i>Америка</i>	1841	274	1567
Бразилия	60	60	...
Канада	73	18	55
Мексика	125	...	125
США	1583	196	1387
<i>Австралия</i>	162	...	162
<i>Итого</i>	4203	1758	2445

На 27 заводах применялась сульфатная технология, на 20 – хлоридная; шесть заводов использовали обе технологии. Суммарная производственная мощность всех заводов составляла, тыс. т: в 1992г. – 3640, в 1993г. – 3730, в 1994г. – 3770, в 1995г. – 3861, в 1996г. – 4020, в 1997г. – 3939, в 1998г. – 4203.

По состоянию на конец 2000г. мировые мощности по производству диоксида титана равнялись 4499 тыс. т/год, в том числе компания «DuPont» - 1057, «Millenium» - 712, «KerrMcGee» - 604, «Hundsman» («Tioxide») – 570, «Kronos» - 440, «ISK» - 206 и «Kemira» - 120 тыс. т.

Западные эксперты отмечают, что в 2000г. загрузка мощностей в целом в мире составила 91%, в том числе в США и Европе – 95%, в странах Азиатско-тихоокеанского региона – 85÷90%.

Потребление диоксида титана (2001г.) в мире достигло 4062 тыс. т. При этом на долю лакокрасочной промышленности приходится 59%, пластмасс – 20%, на производство ламинированной бумаги – 13%. В ближайшие годы (после 2001г.) наиболее высокими темпами будет расти потребление диоксида титана на производство ламинированной бумаги – 4÷6% в год, а на производство пластмасс – 4% в год. Потребление диоксида титана в лакокрасочной промышленности будет расти более медленными темпами – не более 1,8÷2% в год.

В Украине компания «Агрохим» в г.Сумы и «Крымский Титан» в г.Армянске производят пигментный диоксид титана по сульфатной технологии на двух заводах мощностью 20 и 40 тыс. т/год, соответственно. Австрийская торговая компания «ITA Privest GmbH» профинансировала реконструкцию

Крымского титано-магниевого комбината в г.Армянске с увеличением мощности комбината до 50÷60 тыс. т/год (2001г).

По состоянию на конец 2000г. мировые мощности по производству диоксида титана равнялись 4499 тыс.т/год, в том числе у компании «DuPont» - 1057, «Millenium» - 712, «KerrMcGee» - 604, «Hundsman» («Tioxide») – 570, «Kronos» - 440, «ISK» - 206 и «Kemira» - 120 тыс. т.

Западные эксперты отмечают, что в 2000г. загрузка мощностей в целом в мире составила 91%, в том числе в США и Европе – 95%, в странах Азиатско-тихоокеанского региона – 85-90%. Полагают, что в 2001г. целом в мире загрузка мощностей может увеличиться до 92%.

Согласно оценке американской компании «IBMA», мировое потребление диоксида титана в 2001г. достигло 4062 тыс. т, в том числе на долю лакокрасочной промышленности приходится 59%, пластмасс – 20% и на производство ламинированной бумаги – 13%.

Производство *синтетического рутила* осуществляется в Австралии (пять заводов), Индии (четыре завода), США (один завод компании «Kerr-McGreen Chemical Corp.») и в Малайзии (один завод). В 1998г. в Австралии было произведено 717 тыс. т синтетического рутила. В Индии компания «Kerala Minerals and Metals Ltd.» после реконструкции всех своих предприятий планирует увеличить производство синтетического рутила на основе ильменитового концентрата (55% TiO_2), поставляемого компанией «Indian Rare Earths Ltd.», с 30 до 100 тыс. т/год.

Объектами торговли на мировом рынке титановых продуктов являются титановые минералы – концентраты, получаемые при обогащении титановых руд, титановый шлак, титановая губка, металлический титан и пигментный диоксид титана.

Большинство стран-производителей титанового сырья поставляет на мировой рынок титановые минералы преимущественно в виде ильменитового и рутилового концентратов. Канада, Норвегия, Россия, Украина и ЮАР часть концентратов перерабатывают в титановый шлак с более высоким содержанием TiO_2 . Эти страны и Австралия – крупнейшие экспортеры титанового сырья, табл.2.37.

Таблица 2.37. Динамика экспорта титановых минералов, тонн

Страны	годы					соотношение 1997/1996,
	1993	1994	1995	1996	1997	
Австралия	1156000	1428000	1313000	1259000	1592000	126.4
Германия	1608	1119	1141	970	588	60.6
Индия	166755	187645	219052	50360	...	0
Канада	911200	187645	900000	1100000	800000	72.7
Китай	16707	5496	5819	24912	18673	75
Республика Корея	147341	108040	64400	59920	36190	60.4
Малайзия	132422	157130	169001	115122	...	0

Страны	годы					соотношение 1997/1996,
	1993	1994	1995	1996	1997	
Нидерланды	43638	12705	6226	7992	8693	108.8
Норвегия	454122	559078	461240	400932	...	0
США	15917	19823	33400	15825	24359	153.9
Таиланд	10130	15023	23112	4178	...	0
Украина	126822	122590	211877	172.8
Шри-Ланка	42642	56285	54235	22375	30100	134.5
ЮАР	766300	740600	735500	896100	...	0
Япония	20006	11446	9	35	10	28.6
<i>Итого</i>	4092209	3712108	4115409	4084092	2724081	66.7

Источник: ГНПП «Аэрогеология», Справочник «Минерально-сырьевые ресурсы мира», 2000 г.

В начале 1999г. цены на рутиловый (95%) концентрат на рынке Западной Европы держались на уровне 470÷530 долл./т. Однако, начиная с мая, цены стали снижаться, достигнув в конце года значений в 400÷435 долл./т. В первые месяцы 2000 г. цены на рутиловый концентрат стали снова расти – до 450÷500 долл./т. Начиная с ноября 2000г. и по август 2001г. цены на рутиловый концентрат стабилизировались на уровне 470÷500 долл./т, рис. 2.22, 2.23.

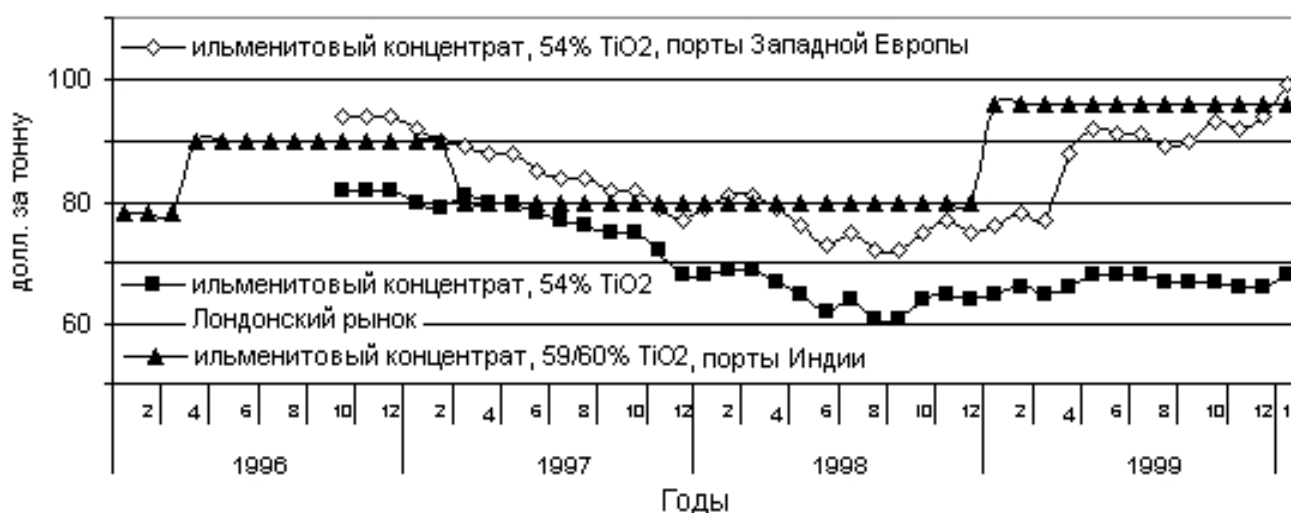


Рис. 2.22. Динамика среднемесячных цен на ильменитовый концентрат на рынках западных стран в 1996÷1999г.

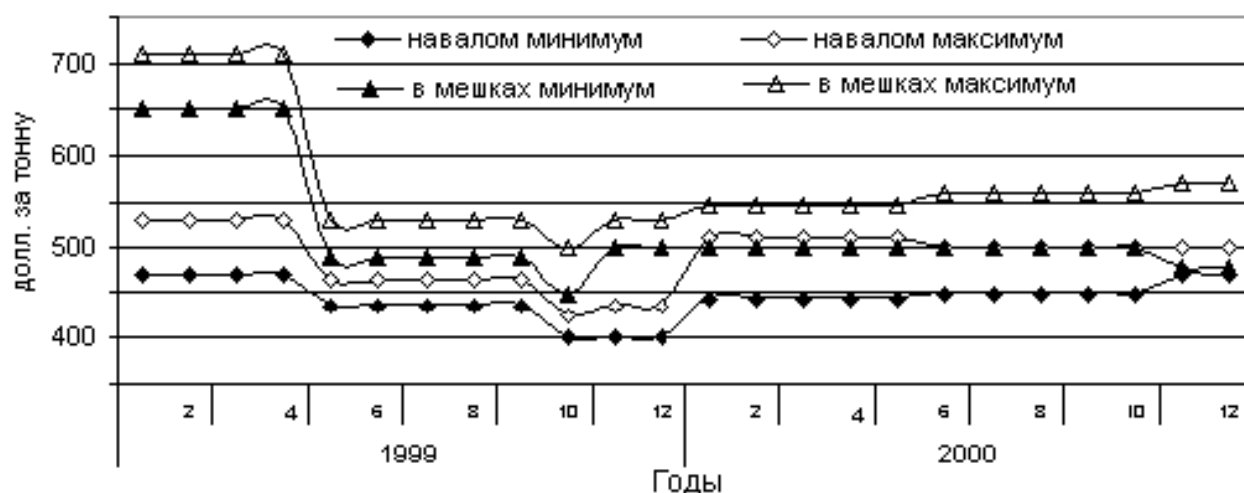


Рис. 2.23. Динамика среднемесячных цен на рутиловый концентрат на рынке Западной Европы в 1999÷2000 гг. (минимальное содержание TiO_2 95%)

В перспективе, как полагают, спрос на титан со стороны находящегося в состоянии спада коммерческого авиастроения, несомненно, снизится, однако поддержанию рынка этого металла будет способствовать подъём в военном авиастроении и производстве оружия (например, истребителей «F-22 Raptor» и легких гаубиц «XM-777»).

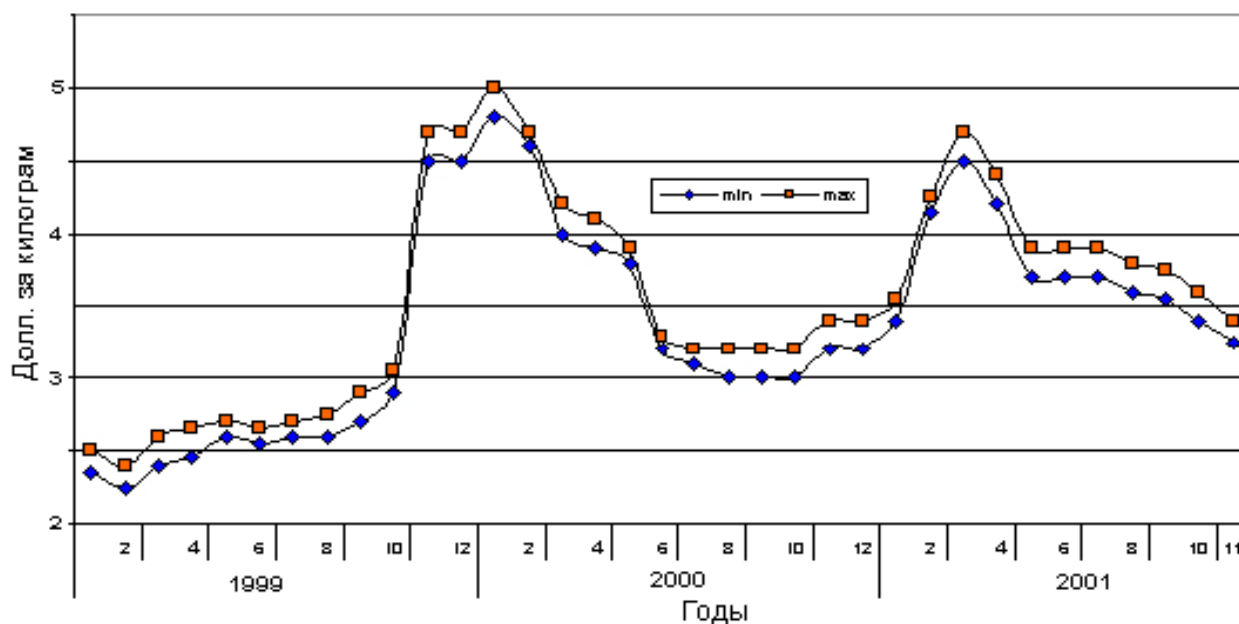


Рис. 2.24. Динамика среднемесячных цен ферротитана на рынке Западной Европы (долл./кг титана, 70% TiO_2 , макс., Al не более 4,5%)

Кроме авиа- и ракетостроения, титановые сплавы применяют в судостроении, энергомашиностроении, химической промышленности, в машинах и оборудовании легкой и пищевой промышленности, криогенной технике, рис. 2.25.

Титан - основа сплавов для авиационной и ракетной техники. В качестве легирующих добавок в титановых сплавах используются алюминий, ванадий, молибден, марганец, олово, ниобий, кремний, цирконий, палладий и другие элементы. Многие титановые сплавы по прочности, превосходят легированную сталь.

В 80-е годы СССР по выпуску губчатого титана занимал первое место в мире (около 80 тыс. т/год), примерно в 4 раза превышая производство его в США. После распада СССР, произошла дезинтеграция промышленности стран СНГ. Добыча и обогащение сырья практически полностью сосредоточены в Украине - Вольногорский и Иршинский комбинаты. Производство губчатого титана рассредоточено между заводами России (АО «АВИСМА титано-магниевого комбинат» - 40% производства бывшего СССР), Казахстана (Усть-Каменогорский титано-магниевого комбинат - 40%) и Украины (Запорожский титано-магниевого комбинат - 20%). Производство же титановых слитков и проката почти полностью сосредоточено в России (Верхнесалдинское МПО – 90% производства бывшего СССР).

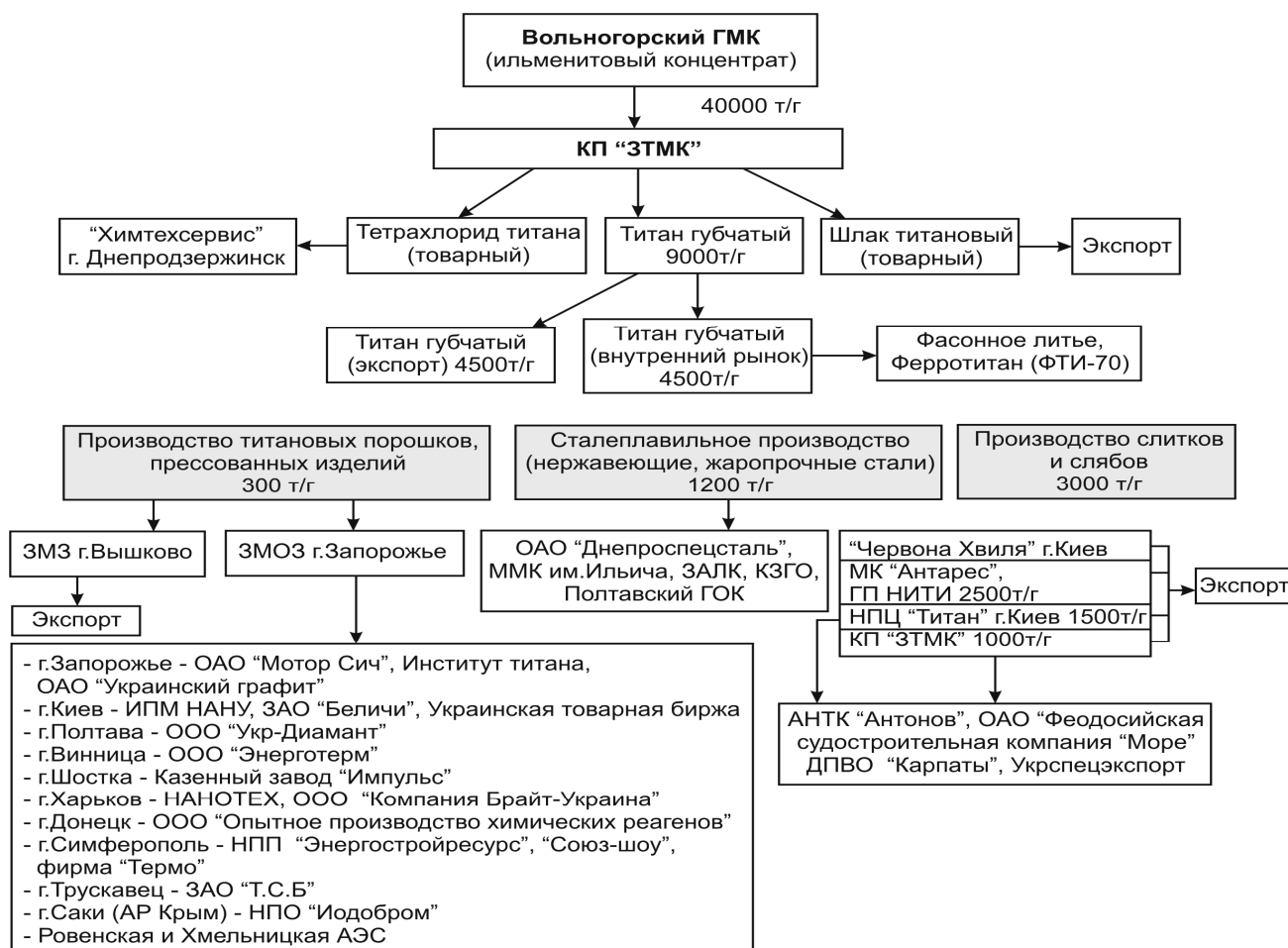


Рис.2.25. Структура производства и потребления титана в Украине, 2006г.

Экономический кризис в странах СНГ (конец XX века), сопровождавшийся значительным снижением спроса на цветные металлы, способствовал резкому падению производства титановой губки, которое продолжалось до 1995г.

Только в России объёмы её производства в период 1991÷1994 гг. снизились до 10 тыс. т, однако, начиная с 1995г. производство губки стало расти и в 1998г. достигло 21,9 тыс.т, но в 1999г. снова снизилось до 16,2 тыс.т, табл. 2.38.

Таблица 2.38. Производство титановой губки в странах СНГ, тыс. т

Страны	годы							
	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999
Всего	62,4	38,3	20,0	24,5	21,4	36,3	35,9	31,7
Россия	33,4	23,3	10,0	14,7	9,3	23,2	21,9	16,2
Казах- стан	17,0	15,0	10,0	9,8	12,1	13,1	12,8	13,0
Украина	12,0	6,0	5,0	-	-	-	1,2	2,5
Всего в мире	94,1	67,0	46,7	52,5	56,3	70,8	70,5	60,6

*Источники: ГНПП «Аэрогеология», «Минеральные ресурсы России и других стран СНГ» 1998,

После распада СССР выпуск титановой губки в Украине также резко упал, и к 1994г. в условиях экономического спада он вообще прекратился. Однако в октябре 1998г. ЗТМК после проведения реконструкции возобновил производство в ограниченных масштабах, табл.2.39. В настоящее время (2007г.) в Украине осуществляется программа развития титановой промышленности с полным циклом производства – от сырья до готовой титановой продукции.

Таблица 2.39. Объёмы производства губчатого титана в Укаине

Показатели	годы					
Объём производства губчатого титана, т	2000	2001	2002	2003	2004	2005
	5508	6177	6099	6783	7481	8224

2.6.4. МЕДЬ

Медь (Cu) – элемент I группы Периодической системы Д.И.Менделеева, атомный номер 29, атомная масса 63,57. По классификации относится к группе тяжёлых цветных металлов.

В природе медь состоит из смеси двух стабильных изотопов с массовыми числами ^{63}Cu (69,1%) и ^{65}Cu (30,9%). Получены радиоактивные изотопы ^{58}Cu , ^{59}Cu , ^{60}Cu , ^{61}Cu , ^{62}Cu , ^{64}Cu , ^{66}Cu , ^{67}Cu , ^{68}Cu с периодами полураспада от $T_{1/2}=0,18$ с до $T_{1/2}=58,5$ часа. Из искусственных радиоактивных изотопов в качестве меченых атомов используют ^{61}Cu ($T_{1/2}=3,3$ час) и ^{64}Cu ($T_{1/2}=12,8$ час). Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов атомов меди $3,59 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$. Работа выхода электронов $\phi = 4,40 \text{ эВ}$, а для расплавленной меди $\phi = 5,5 \text{ эВ}$.

Плотность меди ρ зависит от её чистоты и способа производства. Плотность электротехнической меди по МЭК (1913г.) составляет 8890 кг/м^3 ,

при этом: при 20С° - 8920; при 1083С°(твёрдое состояние) - 8320; при 1083С°(жидкое состояние) – 7990 [28].

Электрическая проводимость (объёмная) электротехнической меди при 20С° составляет $58,0 \div 58,9 \text{ м/Ом} \cdot \text{мм}^2$ или $100,0 \div 101,5$ в % IACS. Электрическая проводимость меди заметно не изменяется под влиянием *Bi*, *Pb*, *S*, *Se*, *Te*, но сильно уменьшается под влиянием незначительной примеси мышьяка, а также сурьмы.

Изменение удельного электрического сопротивления при плавлении составляет $\rho_{\text{ж}}/\rho_{\text{тв}}=2,1 \div 2,2$. Электрическое сопротивление меди при снижении температуры уменьшается, табл.2.40. Абсолютный коэффициент т.э.д.с. (термоэлектродвижущая сила) при 571°С составляет $e = 1,7 \text{ мкВ/}^\circ\text{С}$, в жидкой фазе при 1629°С $e = +15 \text{ мкВ/}^\circ\text{С}$. Постоянная Холла при комнатной температуре $R = -0,52 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{Кл}$, а при 1073°С $R = -0,58 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{Кл}$. Магнитная восприимчивость $\chi_{296\text{К}} = -0,0860 \cdot 10^{-9}$, а жидкой (99,9% Cu) $\chi = 0,097 \cdot 10^{-9}$.

Таблица 2.40. Электросопротивление меди в функции температуры

Температура, °С	Сопротивление, Ом•см•10 ⁻⁶
20	1,682
- 100	0,904
- 206,6	0,163
- 258,6	0,014

Температура плавления $t_{\text{пл}}=1083^\circ\text{С}$, температура кипения $t_{\text{кип}}=2595^\circ\text{С}$, характеристическая температура $\theta_{\text{Д}}=618^\circ\text{С}$, удельная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}}=239 \text{ кДж/кг}$, удельная теплота испарения $\Delta H_{\text{исп}}=4790 \text{ кДж/кг}$. Удельная теплоёмкость меди при 566°С при постоянном давлении $c_p=384,2 \text{ Дж/(кг} \cdot ^\circ\text{С)}$, а жидкой (при температуре плавления) $495 \text{ Дж/(кг} \cdot ^\circ\text{С)}$. Электронная теплоёмкость $c_p^{\text{эл}} = [0,688 \text{ мДж/моль} \cdot ^\circ\text{С}^2] \cdot T$.

Кристаллическая структура твёрдой меди обладает кубической гранецентрированной решёткой с длиной ребра 3,608нм.

Среднее массовое содержание меди в земной коре составляет $4,7 \cdot 10^{-3}\%$. Из многочисленных минералов меди наибольшее распространение имеют сульфиды, фосфаты, сульфаты, хлориды. Медь встречается и в самородном виде, а также в карбонатах и в оксидах.

В мировой практике 80% меди получают при переработке концентратов пирометаллургическими методами, которые последовательно включают: обжиг, плавку, конвертирование, огневое и электролитическое рафинирование, табл.2.41.

Таблица 2.41. Динамика производства рафинированной меди, тыс.т

Страны, континенты	ГОДЫ						
	1993	1995	1987	1998	1999	2000	2001
Германия	632	616	673	808	696	708	720
Польша	404	407	441	516	477	479	478

Бельгия	379	376	386	496	388	416	423
<i>ЕВРОПА</i>	<i>2179</i>	<i>2199</i>	<i>2550</i>	<i>2970</i>	<i>1862</i>	<i>1895</i>	<i>2600</i>
Япония	1189	1188	1279	1494	1342	1397	1435
Китай	733	1080	1230	1176	1140	1260	1307
Казахстан	318	255	302	388	363	410	425
<i>АЗИЯ</i>	<i>2940</i>	<i>3245</i>	<i>3649</i>	<i>4120</i>	<i>3614</i>	<i>3880</i>	<i>4055</i>
США	2252	2280	2450	2848	2132	1830	1830
Чили	1268	1491	2116	2640	2666	2699	2795
Канада	361	573	560	632	541	546	593
<i>АМЕРИКА</i>	<i>4691</i>	<i>5914</i>	<i>6001</i>	<i>7092</i>	<i>6379</i>	<i>6000</i>	<i>6400</i>
<i>АФРИКА</i>	<i>612</i>	<i>502</i>	<i>512</i>	<i>488</i>	<i>623</i>	<i>391</i>	<i>437</i>
Россия	537	560	627	714	1745	1870	1943
<i>Всего в мире</i>	<i>11306</i>	<i>11818</i>	<i>13630</i>	<i>15768</i>	<i>14410</i>	<i>14756</i>	<i>15489</i>

Гидрометаллургическая переработка включает: выщелачивание, осаждение меди из раствора цементацией, экстракцией или электроосаждением.

Широкое применение меди (табл.2.42) обусловлено рядом её ценных свойств и прежде всего высокой электро- и теплопроводностью, пластичностью, хорошей коррозионной стойкостью и хорошей жидкотекучестью. Медь и её сплавы хорошо обрабатываются давлением, свариваются всеми видами сварки и легко поддаются пайке.

Около 50% всей добываемой меди идёт на нужды электро- и радиотехнической промышленности. Порядка 30÷40% меди идёт на производства сплавов, среди которых наибольший вес занимают латуни, бронзы и медно-никелевые сплавы.

Медь используется также для изготовления химической аппаратуры (теплообменников, холодильников и т.п.). Соли меди используются для приготовления минеральных пигментов, для борьбы с вредителями и болезнями растений, микроудобрений, катализаторов окислительных процессов, при производстве искусственного шелка, в кожевенной и меховой промышленности.

Таблица 2.42. Динамика потребления рафинированной меди, тыс. т

Страны, континенты	ГОДЫ						
	1993	1995	1997	1998	1999	2000	2001
Германия	921	1066	1040	1498	1145	1265	1278
Италия	490	498	521	590	630	643	665
Франция	474	539	558	656	530	548	557
Бельгия	332	362	355	422	320	333	335
Англия	325	398	408	526	345	363	363
<i>ЕВРОПА</i>	<i>3333</i>	<i>3784</i>	<i>3872</i>	<i>5134</i>	<i>3562</i>	<i>3793</i>	<i>4030</i>
Япония	1384	1414	1440	1534	1294	1323	1340
Тайвань	477	563	588	692	540	538	568
Южная Корея	400	539	618	648	91	98	102
<i>АЗИЯ</i>	<i>4116</i>	<i>4609</i>	<i>5029</i>	<i>5560</i>	<i>5330</i>	<i>5797</i>	<i>6077</i>
США	2359	2534	2790	3470	3015	3023	3083

Канада	186	190	225	288	265	278	283
Мексика	172	172	230	270	440	455	483
<i>АМЕРИКА</i>	3049	3279	3701	4572	4200	4300	4410
<i>АФРИКА</i>	106	115	118	130	111	119	123
РОССИЯ	219	187	165	192	173	220	230
<i>ВСЕГО</i>	10995	12165	13093	15798	14206	15084	15662

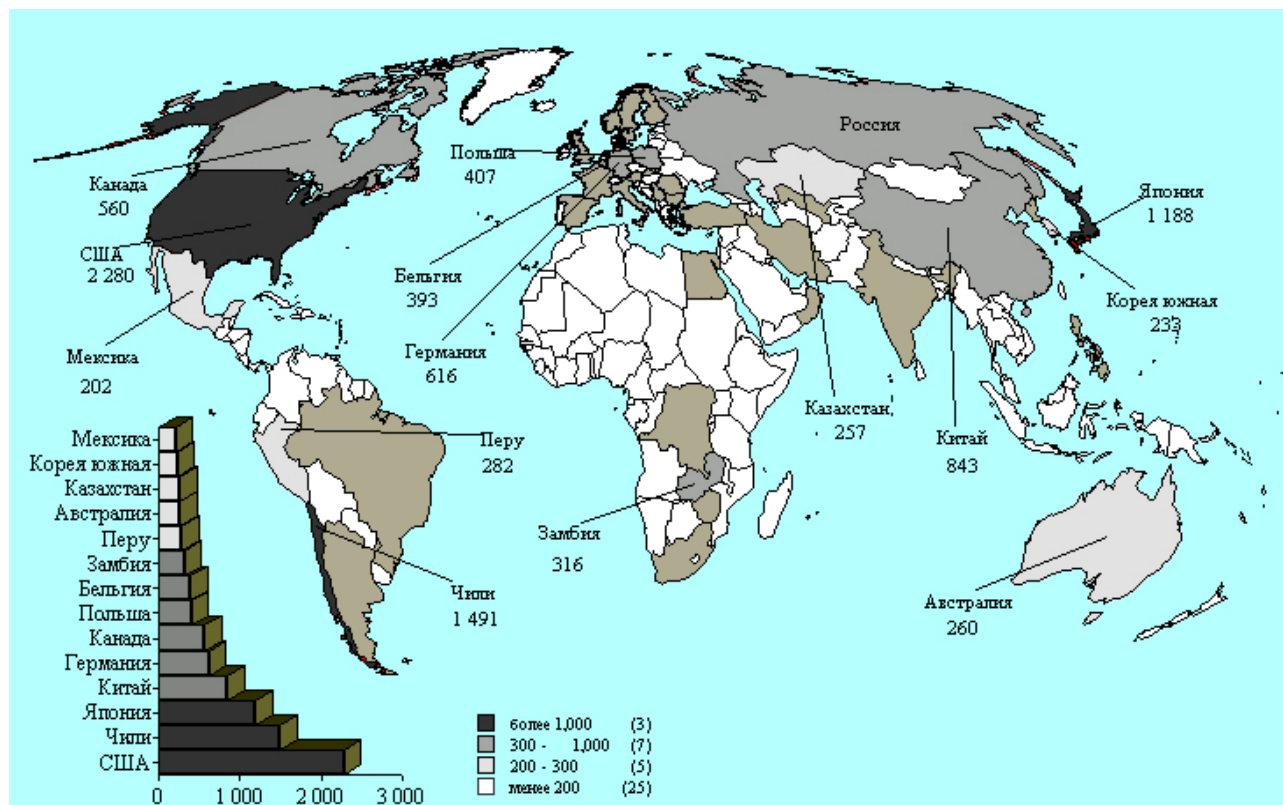


Рис. 2.26. Распределение производства меди в мире

Применяемая в промышленности медь регламентируется стандартом ГОСТ 859–2001, IDT (ДСТУ 859:2003) и имеет 12 марок, табл. 2.43.

В других странах различают следующие промышленные сорта меди, табл.2.44.

1. **Электролитическая, или катодная медь** (соответствует марке М0 и М1) – медь, полученная электролитическим рафинированием или электролизом содержащих медь растворов от выщелачивания медных руд.

2. **Бескислородная медь высокой электропроводности**, полученная плавкой и отливкой без доступа кислорода в нейтральной атмосфере.

3. **Бескислородная медь низкой проводимости**, полученная плавкой без доступа кислорода и раскисленная добавкой фосфора (при остаточном содержании не более 0,01% Р).

4. **Спрессованная медь**, полученная прессованием особо изготовляемых гранулированных катодов в восстановительной атмосфере в горячем состоянии.

Таблица 2.43. Химический состав (%) и применение технической меди, ГОСТ 859-2001

Марка	Способ получения	Cu, не менее	Cu+Ag не менее	Примеси, не более								Области применения			
				Bi	Sb	As	Fe	Ni	Pb	Sn	S		O	Zn	P
Катоды															
M00к	Электролитическое рафинирование	—	0,002 (Ag)	0,0002	0,0004	0,0005	0,001	0,002	0,0005	—	0,002	0,01	-	0,0015	
M0к		99,97	0,0005	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,015	0,001	0,001	
M1к		99,95	0,001	0,002	0,002	0,003	0,002	0,003	0,002	0,003	0,002	0,004	0,02	0,003	0,002
M2к		99,93	0,001	0,002	0,002	0,005	0,003	0,005	0,002	0,005	0,002	0,01	0,03	0,004	0,002
Слитки и полуфабрикаты															
M00б	Переплавка катодов в восстановительной, инертной атмосфере или в вакууме	99,9	-	0,0005	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,0003	
M0б		-	99,7	0,001	0,002	0,002	0,004	0,002	0,003	0,002	0,003	0,001	0,003	0,002	
M1б		-	99,5	0,001	0,002	0,002	0,004	0,002	0,004	0,002	0,004	0,003	0,003	0,002	
M00	Переплавка катодов	99,96	-	0,0005	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,03	0,001	0,0005	
M0		-	99,93	0,0005	0,002	0,001	0,004	0,002	0,003	0,001	0,003	0,04	0,003	-	
M1		-	99,90	0,001	0,002	0,002	0,005	0,002	0,002	0,005	0,002	0,004	0,05	0,004	-
M1p	Переплавка с раскислением	-	99,90	0,001	0,002	0,002	0,005	0,002	0,005	0,002	0,002	0,01	0,005	0,002±0,012	
M1ф		-	99,90	0,001	0,002	0,002	0,005	0,002	0,005	0,002	0,005	-	0,005	0,012±0,04	
M2p		-	99,70	0,002	0,005	-	0,05	0,2	0,01	0,05	0,01	0,01	-	0,005±0,06	
M3p		-	99,50	0,003	0,05	0,05	0,05	0,2	0,2	0,03	0,05	0,01	0,01	-	0,005±0,06

Твёрдость по Бринеллю для меди колеблется в диапазоне 250÷400Н/мм² в зависимости от её чистоты и температуры отжига. Коэффициент линейного расширения меди при 20°C равен $16,42 \cdot 10^{-6}$. Прочность на разрыв 220÷250Н/мм², удлинение 58%, относительное сужение 72,8%.

Холодная обработка повышает электросопротивление меди, но отжиг восстанавливает его нормальную величину.

Таблица 2.44. Марки меди по национальным стандартам

Содержание Cu+Ag,% (по массе) не менее	По национальным стандартам				Стандарт ISO	ГОСТ 859- 2001
	США	Франция	Германия	Япония		
МЕДЬ КАТОДНАЯ						
99,90	Cu- CATH	Cu- d	KE - Cu	Cu- CATH	Cu-CATH ISO/DR2311	M1k, M0k
МЕДЬ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ (КАТОДНАЯ) ПЕРЕПЛАВЛЕННАЯ						
99,90	C11000	Cu- al	E2- Cu58 E- Cu57	C1100	Cu-ETR ¹⁾ ISO/R 1431	M1, M1y
МЕДЬ ОГНЕВОГО РАФИНИРОВАНИЯ						
99,90	C11020	Cu- a2	E2- Cu58	Нет данных Нет данных	Cu-FRHC ²⁾ ISO/R 1428	-
99,85	C12500	Cu- a3	E- Cu57		Cu-FRTP ³⁾ ISO/R 1429	-
МЕДЬ РАСКИСЛЕННАЯ ФОСФОРОМ						
99,90	C10200	Cu-в2	SE-Cu ⁴⁾ ,	C1201	Cu-DLP, ISO/R1430	M1p
99,90		Cu-в1	Sw-Cu SF-Cu	-	Cu-DHP ISO/R1430	-
МЕДЬ БЕСКИСЛОРОДНАЯ						
99,95	C10200	Cu-C2	OF-Cu	C1020	Cu-OF	M0б
99,99	C10100	Cu-C1	-	-	Cu-OFE	M00б

¹⁾ Массовая доля кислорода в меди Cu-TTP от 0,02 до 0,07%.

²⁾ Cu-FRHC – медь огневого рафинирования высокой электропроводности.

³⁾ Cu-FRTP - медь огневого рафинирования низкой электропроводности.

⁴⁾ В меди SE-Cu фосфор может быть заменён другим раскислителем.

Так как все примеси меди понижают её электропроводность, в электротехнике в качестве материала для проводников применяют медь высокой чистоты, т.е. электролитная (катодная), марки M0 и M1. Особенно желательна для этой цели медь бескислородная, высокой проводимости, имеющая электропроводность 102%.

Диоксид меди встречается в природе в виде минерала *куприта*. Цвет минерала от темно-красного до чёрного с различными оттенками. Оксид меди встречается в природе в виде минералов *мелаконита* и *тенорита* чёрного цвета.

Механические свойства меди

	<i>Cu</i> (мягкая)	<i>Cu</i> (твёрдая)
Временное сопротивление σ_B , МПа	220÷240	400
Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	70	340
Относительное удлинение δ , %	50	8
Относительное сужение ψ , %	75	35
Сопротивление срезу $\tau_{ср}$, МПа	150	210
Твёрдость НВ, МПа	450	1100

Нормальный электродный потенциал реакции $Cu - 2e \leftrightarrow Cu^{2+}$, $\varphi_0 = 0,34V$, а реакции $Cu - e \leftrightarrow Cu^+$, $\varphi_0 = 0,52V$. В соединениях медь проявляет степени окисления +1, +2, +3 (реже).

Медь обладает удовлетворительной коррозионной стойкостью в атмосферных условиях при комнатной температуре. Коррозионная стойкость меди, как правило, тем выше, чем чище медь. Наиболее вредные примеси - кислород, сера, висмут, свинец, железо. Сухой воздух и влага при комнатной температуре порознь не действуют на медь, но во влажном воздухе, содержащем CO_2 , на поверхности меди образуется зелёная плёнка основного карбоната. При нагреве на воздухе выше $185^\circ C$ медь покрывается слоем диоксида меди Cu_2O , который при $1025^\circ C$ переходит в оксид меди CuO .

При нагревании медь растворяется в серной и азотной кислотах, а также в аммиаке.

Влажный хлор взаимодействует с медью при обычной температуре, образуя хлорид меди - $CuCl_2$, хорошо растворимый в воде. Медь легко соединяется с другими галогенами. Особое сродство проявляет медь к сере и селену. С водородом, азотом и углеродом медь не реагирует даже при высоких температурах.

Примеси, присутствующие в меди и попадающие в неё при плавке, сильно влияют на физические и технологические свойства.

Алюминий повышает коррозионную стойкость меди и резко снижает её окисляемость при комнатной и повышенных температурах.

Висмут и *свинец* в твёрдом состоянии практически в меди нерастворимы.

Сурьма растворима в меди в твёрдом состоянии; при температуре эвтектики равной $645^\circ C$ растворяется до 9,5 % *Sb*. С понижением температуры растворимость её резко уменьшается.

Кислород мало растворим в меди в твёрдом состоянии. При кристаллизации кислород выделяется в виде эвтектики медь - оксид меди, располагающейся по границам зёрен, что служит причиной хрупкости и хладоломкости меди при холодной деформации. При повышении содержания кислорода заметно снижаются пластичность и коррозионные свойства меди, а также затрудняются процессы пайки, сварки, лужения и плакирования. При

содержании более 0,1% кислорода медь легко разрушается при горячей обработке давлением.

Водород хорошо растворим в твёрдой и жидкой меди; с понижением температуры растворимость снижается.

Железо растворяется в меди в твёрдом состоянии незначительно.

Мышьяк растворим в меди в твёрдом состоянии до 7,5 %.

Сера хорошо растворяется в жидкой меди; в твёрдой меди её растворимость снижается до нуля.

Фосфор ограниченно растворим в меди в твёрдом состоянии. При 700°C растворимость фосфора достигает 1,3%, а при 200°C снижается до 0,4 %.

Селен в твёрдом состоянии в меди растворяется менее 0,1%. При затвердевании селен выделяется в виде соединения Cu_2Se .

Теллур незначительно растворим в меди в твёрдом состоянии (около 0,01%).

Электрохимический эквивалент меди составляет 0,32938 мг/Кл.

Температура литья меди 1150÷1230°C. Линейная усадка при литье в кокиль 2,1%, жидкотекучесть (литьё в песок) 350мм.

Медь имеет хорошую пластичность в отожжённом состоянии, при обработке давлением выдерживает без промежуточных отжигов обжатие до 85÷95%. Вакуумная плавка улучшает пластичность меди.

Широкое применение меди в промышленности обусловлено её высокой электрической проводимостью, пластичностью, хорошей коррозионной устойчивостью, теплопроводностью, хорошими литейными качествами и др. Из цветных металлов медь уступает по уровню потребления только алюминию. Основные отрасли промышленности, потребляющие медь и её сплавы в различных странах:

- электротехника и электроника (обмотки в электромашинах, провода, кабели, шины, детали в радио – и электроаппаратуре);
- машиностроение (теплообменники, элементы криогенных и опреснительных установок);
- транспорт (детали и узлы вагонов, тепловозов, судов, самолетов);
- бытовая техника (стиральные машины, кондиционеры, часы и др.);
- строительные материалы (фитинговая арматура, декоративные украшения);
- химическая промышленность (катализаторы, краски, аппаратура и др.);
- сельское хозяйство (ядохимикаты).

Сплавы меди обладают повышенной коррозионной стойкостью в атмосферных условиях. Медь в значительных количествах используют в сплавах, как легирующей компонент.

Используют медь и в качестве легирующей присадки к железным сплавам для улучшения их свойств. Так присадка меди к конструкционным сталям повышает их предел текучести, коррозионную стойкость и увеличивает прокаливаемость.

Медь обладает природными бактерицидными свойствами, а поэтому является наиболее подходящим материалом для дверных ручек, поручней, перил, воздухопроводов в местах большого скопления людей с целью снижения эффективности бактериобмена.

В пирамиде Хеопса археологи обнаружили часть древнего водопровода. Трубы были изготовлены из меди и находились в рабочем состоянии спустя более 5 тысяч лет после их установки!

Медь зримо или незримо присутствует в повседневной жизни дома или в офисе, в промышленности и на отдыхе. Свет, электробытовые приборы, телефоны, компьютеры и кондиционеры используют непревзойденное свойство меди передавать электричество и тепло с наибольшей эффективностью из всех драгоценных металлов.

Латунями называют двойные или многокомпонентные сплавы меди, основным легирующим элементом которых является цинк. Цвет (от красноватого до светло-жёлтого) и механические свойства латуней изменяются при увеличении содержания в них цинка. Их маркируют буквой Л, за которой ставится цифра, указывающая процентное содержание меди, например латунь марки Л68 содержит 68% меди, остальное - цинк. Если латунь, помимо цинка, содержит другие элементы (*Al, Mn, Si* и др.), то после буквы Л ставят условное обозначение этих элементов (А - алюминий, Ж - железо, Н - никель, К - кремний, Т - титан, О - олово, С - свинец, Ф - фосфор, Мш - мышьяк, Мц - марганец и т.д.), а затем цифры, указывающие на среднее содержание элемента. Например, латунь марки ЛАЖМц66-6-3-2 содержит 66% меди, 6% алюминия, 3% железа и 2% марганца, остальное - цинк. Латуни хорошо обрабатываются давлением, характеризуются достаточной прочностью, высокой пластичностью и стойкостью против коррозии.

Бронзы - сплавы на основе меди, в которых главными добавками являются олово, алюминий, бериллий, кремний, свинец, хром или другие элементы, за исключением цинка и никеля. Соответственно бронзы называют оловянными, алюминиевыми, бериллиевыми и т.д. Разнообразные бронзы, имеющие высокие прочность, пластичность, стойкость против коррозии, антифрикционные свойства и другие ценные качества, применяют во многих отраслях техники и для отливки художественных изделий. Обозначают бронзы двумя буквами Бр, затем ставят первые буквы основных легирующих элементов и цифры, показывающие их процентное содержание. Так, например, Бр ОФ10-1 содержит 10% олова и 1% фосфора, остальное - медь.

Медноникелевые сплавы - сплавы на основе меди с преобладающим легирующим элементом - никелем. Медноникелевые сплавы условно делят на конструкционные и электротехнические. К первой группе относят коррозионностойкие сплавы типа *куниаль* (*Cu-Ni-Al*), *мельхиор* (*Cu-Ni-Mn-Fe*), *нейзильбер* (*Cu-Ni-Zn*), *монель-металл* (*Ni-Cu-Fe-Mn*), применяемые в судостроении, для производства посуды и художественных изделий. Ко второй - сплавы с относительно высоким электрическим сопротивлением типа *константан* (*Cu-Ni-Mn*), *копель* (*Cu-Ni-Mn*), *манганин* (*Cu-Mn-Ni*), применяемые для изготовления реостатов, резисторов и термопар.

Динамика потребления меди и её сплавов в Украине, представленная в табл.2.45, указывает на резкое снижение её потребления машиностроением и промышленностью в целом. За период 2000÷2005гг. заготовка снизилась до 70тыс.т[29].

Таблица 2.45. Динамика потребления меди и её сплавов в Украине

Объёмы Потребления, тыс.т	ГОДЫ						
	1985	1990	1995	1998	2001	2003	2005
	297	325,1	64,66	64,07	70,36	69	70

В табл. 2.46. представлены данные по объёмам заготовки отходов меди и её сплавов.

За период 1985÷2005гг. существенно изменилась видовая структура заготавливаемых отходов меди и её сплавов. До 1990г. наиболее значимыми видами в структуре заготовки являлись стружка, обрезь, шлак (56,6%), а объём образования стружки составлял – 32,2%. В настоящее время (2000÷2006г.г.) основную долю в заготовке составляет электротехнический лом (кабель, проводники тока и т.п.), а стружка составляет всего лишь 0,3% от всего объёма образования лома.

Таблица 2.46. Объёмы заготовки и потребление отходов меди и её сплавов в Украине

Годы	Потребление, тыс.т	Заготовка, тыс. т		
		Всего лома и отходов	Отходов	% к потреблению
1985	297,0	132,5	79,5	26,8
1990	325,1	119	66,33	20,4
1995	64,66	41,3	7,43	11,5
1997	57,3	118,0	8,8	15,4
1999	63,0	145,0	9,0	14,3
2001	70,36	121,0	9,6	13,64
2003	69,0	82,0	7,8	11,15
2005	70,0	70,0	7,5	10,2

2.6.5. ЦИНК

Цинк (Zn)- элемент II группы Периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 30 и атомной массой 65,37, имеет 12 стабильных естественных изотопов с массовыми числами от 62 до 73. Кристаллическая решётка цинка–гексагональная кристаллическая сингония с плотной упаковкой атомов и имеет следующие параметры: $a = 2,6596\text{E}(\sim 0,266\text{нм})$, $c = 4,9368\text{E}(\sim 0,494\text{нм})$. Цинк – не полиморфен. Основные физические свойства цинка представлены в табл.2.47.

Таблица 2.47. Физические свойства цинка

Параметры	Значения
Плотность, кг/м ³ в твёрдом состоянии при 20°C в жидком состоянии при 450°C	7100÷7200 6600
Температура, °C плавления кипения	419,4 905,4
Теплота, кДж/кг плавления испарения	100,8 1,75
Поверхностное натяжение при температуре 450°C, Н/м ²	0,755
Теплоёмкость, Дж/(кг•K) в твёрдом состоянии при 20°C в жидком состоянии при 450°C	394 502
Удельная электросопротивление, мк•Ом•м в жидком состоянии при 450°C в жидком состоянии при 450°C	0,059 0,354
Магнитные характеристики	Диамагнитен

Цинк имеет голубовато-серебристый блестящий цвет и относится по классификационной группе к тяжёлым цветным металлам. Твёрдость по Бринеллю 400÷500Н/мм², предел прочности 200÷250Н/мм².

Цинк по сравнению со многими элементами имеет более отрицательный электронный потенциал, благодаря которому является одним из лучших протектором для защиты от коррозии, в частности стальных изделий.

Среднее массовое содержание цинка в земной коре составляет 1,5•10⁻³%. Цинк широко распространен в природе и встречается в небольших количествах почти во всех породах вулканического происхождения, табл.2.48. Основной минерал цинка сфалерит (цинковая обманка).

Таблица 2.48. Запасы цинка в мире и среднее содержание его в руде

Континент, страна	Запасы, тыс. т		Подтверждённые запасы, % от мировых	Содержание в руде, %
	Подтверждённые	общие		
<i>Европа</i>	42777	66732	15,51	
Германия	1200	3000	0,43	2,8
Ирландия	9420	13320	3,41	10,2
Испания	5680	9000	2,06	5,3
Польша	8095	12395	2,93	3,7
Португалия	4500	6000	1,63	4,4
<i>Азия</i>	105384	177288	38,20	
Индия	17660	25700	6,40	5,0
Казахстан	34340	41295	12,45	2,3
Китай	16080	49080	5,83	8,0

Таджикистан	4660	5600	1,69	2,0
Турция	5400	6700	1,96	6,2
Узбекистан	4745	5745	1,72	3,1
Африка	19330	35655	7,01	
Буркина-Фасо	1080	2000	0,39	18,0
Марокко	1445	3345	0,52	5,6
ЮАР	11850	15050	4,30	5,3
<i>Америка</i>	68509	137466	24,83	
Бразилия	2718	8720	0,99	8,0
Канада	23880	53876	8,66	7,3
США	23725	48725	8,60	3,0
<i>Океания и Австралия</i>	39880	54480	14,46	
Австралия	39880	54480	14,46	12,8
<i>Итого</i>	275880	471621	100	

Цинк получают, как правило, из полиметаллических руд, гидрометаллургическим (обжиг, выщелачивание, электроосаждение) и пирометаллургическим (обжиг, дистилляция, ректификация) методами.

По объёму производства цинк среди цветных металлов занимает третье место после алюминия и меди, табл. 2.49.

Цинк отличается достаточно высокой коррозионной стойкостью, хорошей жидкотекучестью, имеет удовлетворительные механические свойства и хорошо обрабатывается резанием.

Таблица 2.49. Динамика производства рафинированного цинка, тыс.т

Страна, континент	годы					
	1993	1994	1995	1996	1997	1998
<i>Европа</i>	2410,8	2386,9	2388,1	2479,1	2466,5	2450,2
Бельгия	210,1	211,2	211,1	207,4	213,6	226,2
Германия	380,9	359,9	322,5	327,0	317,7	332,8
Испания	327,6	3000,7	346,1	369,8	362,2	335,8
Италия	253,9	255,9	259,6	269,6	268,3	263,4
Нидерланды	206,0	212,6	206,3	297,1	201,1	215,8
Франция	309,8	308,6	290,0	324,3	317,2	300,8
<i>Азия</i>	2487,1	2512,9	2529,6	2611,3	2854,9	2994,5
Казахстан	238,5	172,5	147,7	170,4	181,1	218,2
Китай	856,9	1017,0	1076,7	1184,8	1330,1	1338,8
Корея Южная	276,4	271,9	279,3	286,6	335,4	342,5
Япония	695,7	665,5	663,6	599,1	603,1	635,4
<i>Африка</i>	138,5	118,9	126,6	130,4	137,8	170,1
Алжир	33,4	24,3	27,2	29,3	29,3	29,4
ЮАР	96,2	93,9	98,8	101,1	108,5	136,6
<i>Америка</i>	1643,6	1641,1	1694,4	1690,8	1682,0	1792,1
Бразилия	193,4	198,9	194,0	177,5	185,7	187,2
Канада	669,9	691,0	720,3	715,6	702,2	715,3
Мексика	208,7	209,7	222,6	223,0	222,8	222,0
Перу	158,7	150,8	158,9	173,1	166,1	169,3
США	381,8	356,0	362,8	365,2	367,0	392,3
<i>Австралия</i>	290,0	322,5	316,1	326,0	307,3	274,4

Россия	204,0	137,9	167,0	164,4	164,4	164,4
Всего в мире	7174,0	7120,2	7221,8	7402,0	7613,5	7770,4

Около 50% цинка потребляется для покрытий, предохраняющих стальные изделия от коррозии (цинкование), около 35% - для производства различных сплавов, например с медью (латуни). Сплавы на основе цинка, содержащие алюминий, медь и магний, относятся к так называемым подшипниковым и типографским сплавам. Цинк широко применяется для изготовления литых под давлением деталей, входит в состав электродов химических источников тока, легирования алюминиевых сплавов. Соединения цинка используются для приготовления красок: оксид ZnO - цинковых белил, сульфид ZnS - литопона, нетоксичных и обладающих хорошей кроющей способностью. Потребность в цинке и широкое использование его во многих отраслях промышленности (табл.2.50) диктует рост цены цинка в мире, рис.2.27.

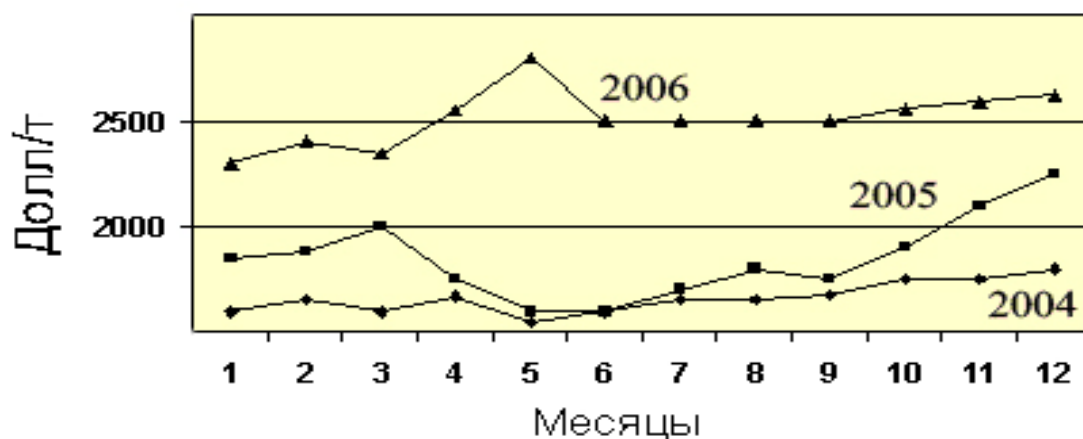


Рис.2.27. Динамика среднемесячных цен цинка на ЛБМ

Таблица 2.50. Характерные свойства и области применения цинка

Марки	Характерные свойства	Продукция	ГОСТ	Области применения
ЦВ0	Очень высокие коррозионная стойкость и химическая чистота	чушки	3640-94	Для научных целей, производства химически чистых реактивов
ЦВ0 ЦВ	Очень высокие коррозионные свойства, высокая жидкотекучесть и заправляемость литейных форм, высокая степень чистоты	Чушки, блоки	3640-94	Литьё под давлением особо ответственных деталей авиаприборов, деталей в тропическом исполнении, производства оксида цинка для микрофармацевтической промышленности, химически чистых реактивов, порошки для производства аккумуляторов
Ц0А	Высокая коррозионная стойкость, высокая жидкотекучесть и заправляемость литейных форм	Чушки, блоки	3640-94	Литьё под давлением; производство цинковых сплавов, обрабатываемых давлением; белил; цинкового порошка марки ПЦ0, для легирования алюминиевых сплавов
Ц0 Ц1С Ц1	Сравнительно высокая коррозионная стойкость	Плиты, Аноды, Листы	1150-72 1180-91 ТУ08-98-68	Протекторы для судов и защиты котлов Для гальванического покрытия Для химических источников тока
Ц0	Сравнительно высокая коррозионная стойкость	Фольга	18846-73	Для источников тока специального назначения
Ц1	Сравнительно высокая коррозионная стойкость	Проволока	13073-77	Для нанесения цинковых покрытий распылением
Ц0 Ц1 Ц2	Сравнительно высокая коррозионная стойкость	Ленты Листы	18327-73 598-90	Для электротехнической, автомобильной и других отраслей промышленности; Для отраслей промышленности кроме электротехнической и полиграфической
Ц2 Ц2С	Сравнительно высокая коррозионная стойкость	Чушки, блоки	3640-94	Для производства цинковых сплавов, производство муфельных белил, горячее цинкование стальных листов, производство порошка
Ц3 Ц3С	Сравнительно высокая коррозионная стойкость	Чушки, блоки	3640-94	Листы для полиграфии, для сплавов, горячего цинкования, для производства порошка марки ПЦ3

По данным «Metal Bulletin», мировой спрос на рафинированный цинк в 2005г. практически не увеличился по сравнению с 2004г., составил 10,64млн.т. Резкое увеличение потребления цинка в КНР, Индии и Южной Корее было компенсировано некоторым сокращением потребления цинка в США, Японии и странах Европы. В целом в мире добыча цинка в 2005г. выросла на 2,3% (до 10,02млн.т) во многом благодаря значительному расширению добычи в КНР и Индии, табл.2.51.

Таблица 2.51. Положение в мировой цинковой промышленности

Показатели	Значение показателя по годам, млн.т				
	2001	2002	2003	2004	2005
Добыча цинка (содержание Zn в руде)	8,93	8,9	9,58	9,79	10,02
Производство рафинированного цинка	9,22	9,71	9,87	10,36	10,26
Потребление рафинированного цинка	8,92	9,38	9,85	10,66	10,64

2.6.6. СВИНЕЦ

Свинец (*Pb*) – элемент IV группы Периодической системы Д.И.Менделеева с порядковым номером 82. Средняя атомная масса составляет 207,21. Известно четыре устойчивых изотопа свинца: ^{204}Pb – с атомной массой 204,0363; ^{206}Pb – 206,03872; ^{207}Pb – 207,04050; ^{208}Pb – 208,04160. Валентность свинца обычно 2 или 4. Кларк свинца в земной коре в различных изверженных породах составляет от $1,6 \cdot 10^{-3}$ до $8 \cdot 10^{-4}$. Свинец в природе известен в виде кубической гранецентрированной модификации. Наиболее важный минерал свинца – *галенит*, встречается во всех сульфидных рудах гидротермического происхождения.

Свинец –серовато-белый металл, относится по классификации к группе тяжёлых цветных металлов, блестящий в свежем изломе, очень мягкий, хорошо прокатывается и куется, хорошо сваривается, поддается пайке, стоек против коррозии. При повышении давления до 2000 кг/см^2 свинцовую стружку можно превратить в сплошную монолитную массу. Усадка свинца при охлаждении с 600 до 326°C составляет 0,83% объёма[30].

Плотность литого в вакууме свинца 11340 кг/м^3 , жидкого при 331°C – 10660 кг/см^3 , при 731°C – 10190 кг/м^3 . Температура плавления $327,4^\circ\text{C}$, температура кипения 1725°C ; скрытая теплота плавления 6,24 кал/г, испарения 201 кал/г. Средняя удельная теплоёмкость очень низкая и для твёрдого свинца в интервале $18 \div 100^\circ\text{C}$ равна 0,0306; в интервале $18 \div 300^\circ\text{C}$ равна 0,0327; для жидкого свинца в интервале $365 \div 459^\circ\text{C}$ равна 0,034 кал/г·град. Теплосодержание жидкого свинца при температуре плавления – 1,6 кал/г. Теплопроводность свинца низкая: при 18°C коэффициент теплопроводности равен $0,083 \text{ кал/см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$, удельное электросопротивление – $19,2 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$.

Твёрдость по Бринеллю – $2,5 \div 4 \text{ кгс/мм}^2$, предел прочности при растяжении – $1,2 \div 1,3 \text{ кгс/мм}^2$.

Общие запасы свинца в мире на начало 1999г. составляли около 200.1 млн. т. Большая часть (69,2%) запасов приходилась на 11 стран, в каждой из которых они превышают 5 млн. т - это США, Австралия, Казахстан, Китай, Канада, Россия, ЮАР, Таджикистан, Индия, Иран и Северная Корея.

Руды свинца добываются преимущественно из месторождений шести геолого–промышленных типов:

- 1) колчеданно-полиметаллический в вулканогенно-осадочных породах;
- 2) колчеданно-полиметаллический в терригенных и карбонатно-терригенных породах;
- 3) свинцово-цинковый «стратиформный» в карбонатных породах;
- 4) железо-марганец-барит-колчеданно-полиметаллический в углисто-кремнисто-карбонатных породах;
- 5) скарново-полиметаллический в карбонатных породах;
- 6) полиметаллический жильный в различных по составу породах.

На долю месторождений первых четырёх из перечисленных типов приходится примерно 90% разведанных мировых запасов и 80% добычи свинца.

Большая часть подтверждённых мировых запасов свинца располагаются в 68 месторождениях. Из них 37 крупные месторождения, с запасами более 1 млн. т металла; 31 – средние, с запасами $0.5 \div 1$ млн. т, рис.2.28.

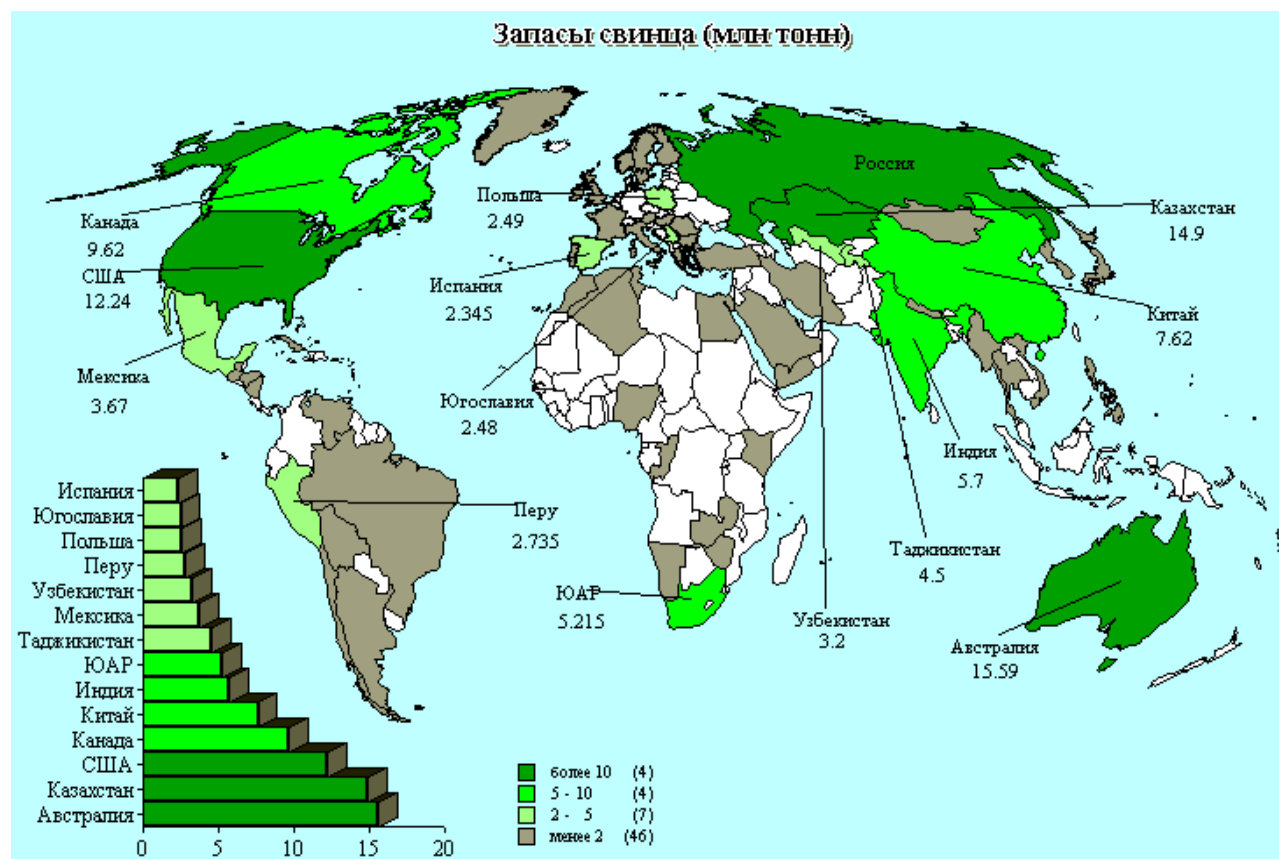


Рис. 2.28. Распределение месторождений свинца в мире

Краткая характеристика наиболее крупных месторождений с разведанными запасами свинца свыше 2 млн. т приведена в табл. 2.52.

Таблица 2.52. Краткая характеристика наиболее крупных месторождений свинца

Страны	Месторождения	Геолого-промышленные типы	Разведанные запасы свинца, тыс. т	Среднее содержание свинца, %
Австралия	Брокен-Хилл	Колчеданно-полиметаллический	16320	8.5
	Маунт-Айза, Хилтон		3860	7.3
	МакАртур-Ривер		8000	4.1
	Сенчери		2700	2.3
	Каннингтон		5030	10.7
	Джордж Фишер		1344	5.6
Канада	Салливан		2325	4.6
	Брансуик-12		3700	3.6
	Вибурнум	Свинцово-цинковый «стратиформный»	3025	5.1
США	Рэд-Дог	Колчеданно-полиметаллический	5400	5.0
ЮАР	Блэк-Маунтин		2500	2.7
Россия	Горевское	Свинцово-цинковый «стратиформный»	6000	7.0
Казахстан	Жайрем	Барит-колчеданно-полиметаллический	3100	1.8
Узбекистан	Уч-Кулач	Свинцово-цинковый «стратиформный»	2450	1.9

Источник ГНПП «Аэрогеология», Справочник «Минеральные ресурсы мира на начало 1999 г.»

Наиболее крупными странами по добыче и производству свинца в концентратах являются Австралия (20% мирового производства), США (17,4%), Китай (11,1%), Канада (8,5%), Перу (6,6%) и Мексика (6,1%).

Семь стран - Китай, Австралия, США, Перу, Канада, Мексика и Швеция – обеспечивают 80% мирового производства свинцовых концентратов. В каждой из них выпуск этой продукции превышает 100 тыс.т. По сравнению с 1997г. увеличилось производство концентратов в Австралии, США, Китае, Швеции, Канаде, практически прежний уровень производства сохранился в Мексике и Перу. Лидировали в производстве свинцовых концентратов компании «Baiyin Non-Ferrous Metals Co.» (Китай), «BHP Minerals Holdings Pty. Ltd.», «Pasminco Ltd.», «Western Metals NL» (Австралия), «Asarco Inc». (США), «Cominco Ltd». (Канада).

В 1999г. мировая добыча свинца снизилась незначительно – всего на 0,7% (до 3050 тыс. т). Снижение добычи в странах Америки и Азии было компенсировано её ростом в Австралии и Европе. По оценке «GENERAL SOURCES OF INFORMATION. U.S. Geological Survey Publications», добыча свинца в мире (по содержанию металла в концентрате) в 2000г. увеличилась до 3100 тыс.т. Наиболее значительный рост производства имел место в Австралии, Мексике и Китае. В то же время оно сократилось в США (на 10%) и в Канаде (на 8%).

Распределение объёмов добычи свинца по континентам приведено в табл.2.53. Мировая добыча свинца в 2000г., по оценке «*International Lead and Zinc Study Group*» (ILZSG), увеличилась на 4% - до 3,24 млн. т, а в западных странах на 3,32% - до 2,32 млн. т. Повысилась добыча в Австралии, Китае, Ирландии и Испании, но снизилась в США и Канаде. Рост добычи связан с расширением мощностей на руднике «*Century*» в Австралии, выход которого на полную мощность позволил производить 170 тыс. т металла в год, а также на руднике «*Los Frailes*» в Испании и вводом нового рудника «*Lisheen*» в Ирландии.

Таблица 2.53. Добыча свинца в мире по континентам, тыс. тонн

Континенты	годы			
	1996	1997	1998	1999
<i>Всего</i>	3001	3033	3093	3116
Америка	1157	1125	1115	1128
Европа	361	383	361	364
Азия	819	859	856	840
Австралия и Океания	475	486	583	600
Африка	189	180	178	184

Источник «Lead and Zinc Statistics»

Согласно прогнозу Международной исследовательской группы по свинцу и цинку (МИГСЦ), добыча свинца в руде в мире в 2001г. увеличилась по сравнению с 2000г. примерно на 1% - до 2,99 млн. т, в т.ч. в странах Запада на 1,4% - до 2,3 млн. т. Прирост добычи достигнут в основном за счёт роста производства в Австралии (на руднике «*Century*»), Ирландии (на руднике «*Lisheen*»), а также в Мексике и Швеции.

Распределение мирового производства свинца в концентратах по странам мира приведено на рис. 2.29.

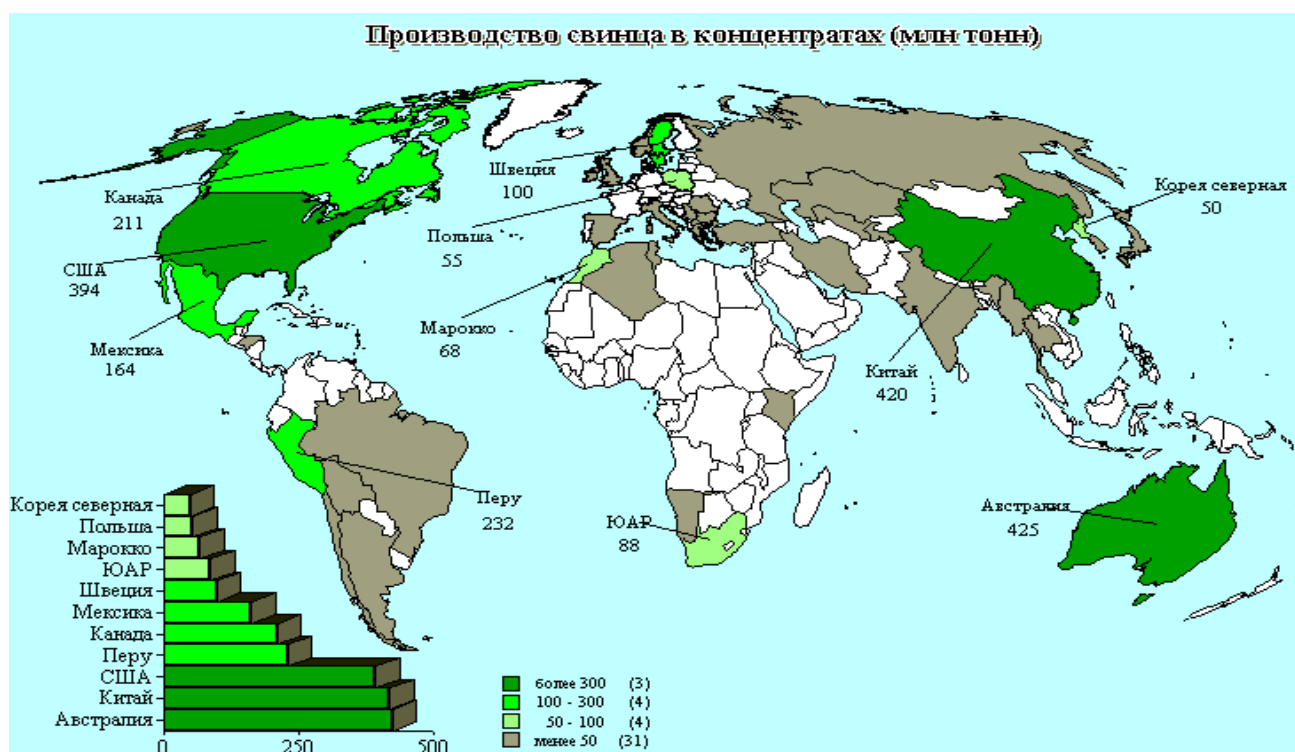


Рис.2.29. Производство концентратов свинца по странам

По производству рафинированного свинца первое место принадлежит США -23,1%, затем идут Великобритания -9,7%, Китай -7,9%, ФРГ -5,8%, Франция -5,5%, Япония -5,3%-, Канада -5,2%, Австралия -4,3% и Мексика -4%.

Производство рафинированного свинца в мире (включая вторичный) по континентам распределяется следующим образом, табл. 2.54.

Таблица 2.54. Производство рафинированного свинца, тыс.т

Континенты	годы			
	1996	1997	1998	1999
<i>Всего</i>	5841	6032	5994	6092
Америка	2122	2174	2187	2199
Европа	1826	1917	1881	1888
Азия	1528	1580	1588	1664
Австралия и Океания	234	235	206	220
Африка	131	126	132	121

Источник «Lead and Zinc Statistics»

Свыше 50% рафинированного свинца производится из вторичного сырья. В 1998г. на долю 12 стран, выпускающих свыше 100 тыс. т металлического свинца, в числе которых были США, Китай, Великобритания, Германия Япония, Франция, Мексика, Канада, Австралия, Южная Корея, Италия и Перу, приходилось примерно 78% мирового производства всего рафинированного свинца и 75% – первичного.

В 2000г мировое производство рафинированного свинца, включая вторичный, увеличилось, по оценке, на 2,1% - до 6,55 млн. т (в первом

полугодии было произведено 3742тыс.т), а в западных странах на 1,8% - до 5,07 млн. т. Рост выпуска металла имел место в Австралии, Бельгии, ФРГ, Италии, Румынии, Великобритании и США.

Производство рафинированного свинца в мире (включая вторичный) в 2001г. возросло ещё на 2,3% и составило 6,7 млн. т, в т.ч. в странах Запада на 2,7% - до 5,2 млн. т. В результате ввода новых плавильных мощностей увеличилось производство рафинированного свинца в Израиле, Малайзии, Республике Корея. Кроме того, ожидается рост выпуска металла в Австралии, Канаде, США и, в особенности, в Китае (более чем на 40%). Повысить выпуск металла позволил выход на проектную мощность завода «*Trial Kivcet*» в Канаде (90 тыс. т), «*Tsumeb*» в Намибии (30 тыс. т) и «*Nordenham*» в Германии (90 тыс. т), а также модернизация завода «*La Oroya*» в Перу (110 тыс. т). По мнению западных экспертов, в 2001г. значительно увеличилось производство вторичного свинца.

Распределение мирового производства рафинированного свинца по континентам приведено на рис. 2.30. Динамика производства свинца в концентратах и в виде металла (включая вторичный свинец) по континентам приведено в табл. 2.55.

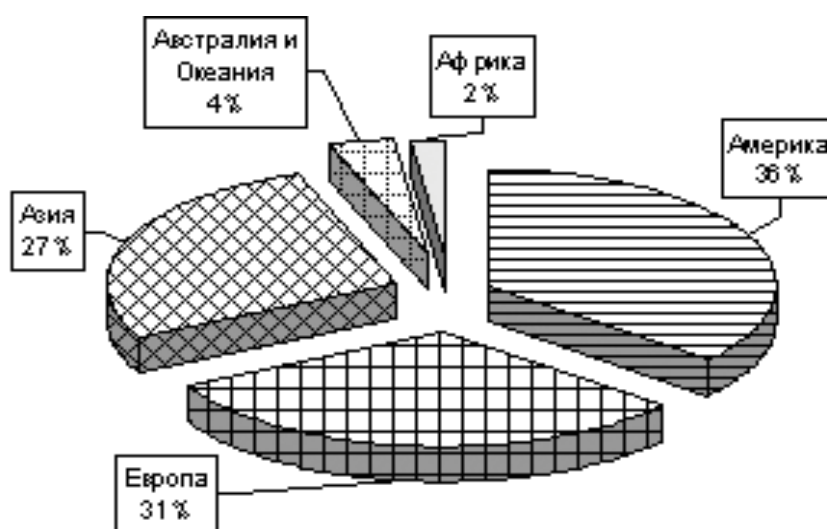


Рис. 2.30. Распределение производства свинца по континентам

Таблица 2.55. Динамика производства свинца в мире, тыс. т

Страна, континент	Свинец в концентратах					Свинец рафинированный				
	1996	1997	1998	1999	2000	1996.	1997	1998.	1999.	2000
Всего	3001	3033	3087,9	3055,2	3103,8	5841	6032	5994	6000,7	6549,3
Америка	1157	1125	1155,3	1119,1	1084,7	2122	2174	2187	2080,3	2146,7
США	436	459	493,0	520,0	468,0	1377	1417	1440	1460,0	1470,0
Перу	249	258	259,7	271,8	270,5	94	98	104	111,3	116,4
Канада	257	186	189,7	155,3	143,0	311	270	261	262,9	282,8

Мексика	174	174	166,6	125,6	156,0	232	267	263	130,0	160,0
Азия	819	859	765,4	732,5	762,5	1528	1580	1588	1706,4	2123,4
Китай	643	712	580,0	549,0	570,0	706	707	757	730,0	1030,0
Индия	35	33	39,3	32,1	28,9	67	60	67	92,0	96,0
КНДР	40	35	70,0	70,0	70,0	40	30	25	75,0	75,0
Казахстан	28	29	30,0	34,1	40,0	69	82	89,3	160,0	210,0
Япония	8	5	6,2	6,0	8,8	287	297	304	293,5	312,1
Республика Корея	4	4	3,5	1,8	1,5	141	182	180	150,0	181,0
Австралия и Океания	475,0	486,0	618,0	681,0	699,0	234,0	235,0	206,0	281,0	261,8
Австралия	475	486	618,0	681,0	699,0	228	229	200	275,0	251,8

Крупнейшей сферой потребления свинца является производство аккумуляторных батарей, где используется 65÷66% его суммарного потребления. В этой сфере в 1994÷1995 гг. наблюдались наиболее высокие темпы роста спроса на этот металл (по 3,6% в год). Преобладающая часть мирового потребления приходится на промышленно развитые страны.

Около 76% мирового потребления свинца в 1998г. приходилось на 12 стран, к числу которых относятся, %: США – 29; Китай – 8.5; Германия – 6.1; Великобритания – 5.2; Япония – 5.2; Италия – 4.4; Франция – 4.2; Южная Корея – 4; Испания – 2.7; Мексика – 2.7; Тайвань – 2.2; Бразилия – 1.9.

Таблица 2.56. Структура потребления свинца в %% от общего количества свинца, использованного в конкретной стране

Продукция	США	Канада	Япония	Франция	Италия	Германия	Австралия
Аккумуляторные батареи	88	83	71	70	60	55	67
Кабели	1	–	1	5	8	1	2
Сплавы	3	4	3	2	1	2	5
Трубы и пластины	2	–	4	6	4	16	24
Химические соединения	4	6	11	7	15	23	–
Прочее	2	7	10	10	12	3	2

Источник: «Lead and Zinc Statistics», 1999 г.

Мировое потребление свинца по отдельным континентам приведено в табл. 2.57, а по странам в табл. 2.58.

Таблица 2.57. Потребление свинца по континентам

Континенты	годы			
	1996	1997	1998	1999
ВСЕГО	5992	6011	5953	6136
Америка	2056	2088	2178	2176

Европа	1954	1960	1955	2004
Азия	1788	1771	1666	1764
Африка	120	122	131	128
Австралия и Океания	74	70	63	64

Источник «Lead and Zinc Statistics»

По прогнозу «Australia Mineral Economics» («AME»), мировое потребление свинца в ближайшее десятилетие (2006÷2016г.г) в среднем будет увеличиваться на 1,7% в год, при этом мощности по добыче руды будут увеличиваться ежегодно в среднем только на 0,2%.

Ожидается также, что после 2004г. цены на свинец быстро возрастут (в период до 2008г. прогнозируется ежегодный рост на 2,1%).

Таблица 2.58. Потребление свинца по странам

Страны и континенты	в концентратах					рафинированного				
	1996	1997	1998	1999	2000	1996	1997	1998	1999	2000
Европа	361	383	364,6	340,9	376,9	1826	1917	1881	1815	1900,3
Англия	2	2	1,6	1,0	1,0	406	427	396	348,0	337,1
ФРГ	-	-	-	-	-	238	329	353	374,0	415,0
Франция	-	-	-	-	-	301	283	289	269,0	258,0
Италия	12	12	6,8	6,0	2,0	210	212	202	215,0	235,0
Швеция	99	109	114,4	116,3	108,0	84	86	86	87,0	82,8
Бельгия	-	-	-	-	-	121	111	91	110,0	118,0
Испания	24	23	18,8	15,0	51,0	91	88	85	85,0	120,0
Польша	59	55	60,0	61,0	60,0	66	65	72	65,0	45,4
Болгария	28	32	25,0	18,0	15,0	74	73	71	73,0	70,0
Россия	18	16	13,0	13,0	13,3	30	52	50	30,0	59,0
Африка	189	180	184,64	181,7	180,7	131	126	132	118	117,1
ЮАР	89	83	84,1	80,2	75,3	32	43	50	40,0	40,0
Марокко	74	77	79,3	79,8	79,7	62	64	65	60,0	60,0
Прочие страны	-	-	-	-	-	5	4	5	6	5,1

Источники: «Minerals Yearbook», БИКИ №№ 112 и 113 от 25 и 28 сентября 1999 г., № 1 от 8 января 2002 г.

Свинец и его сплавы широко применяются в различных деталях и изделиях в автотракторной, электротехнической, химической, радио и других отраслях промышленности.

Основным направлением использования свинца в промышленности является изготовление аккумуляторов, оболочек кабеля, производство красителей и сплавов, табл.2.59.

Таблица 2.59. Структура потребления свинца по направлениям использования, %

Производство аккумуляторов	55
Производство кабеля	25
Производство пигментов	8
Производство баббитов	7
Производство припоев	2
Прочие	3

Значительное количество свинца возвращается в промышленность в виде лома аккумуляторов и кабельного лома.

Свинец, как и другие цветные металлы, является предметом постоянного внимания со стороны бизнеса, что отражается на ценах на Лондонской (ЛБМ) и других мировых биржах металлов, рис.2.31, 2.32.

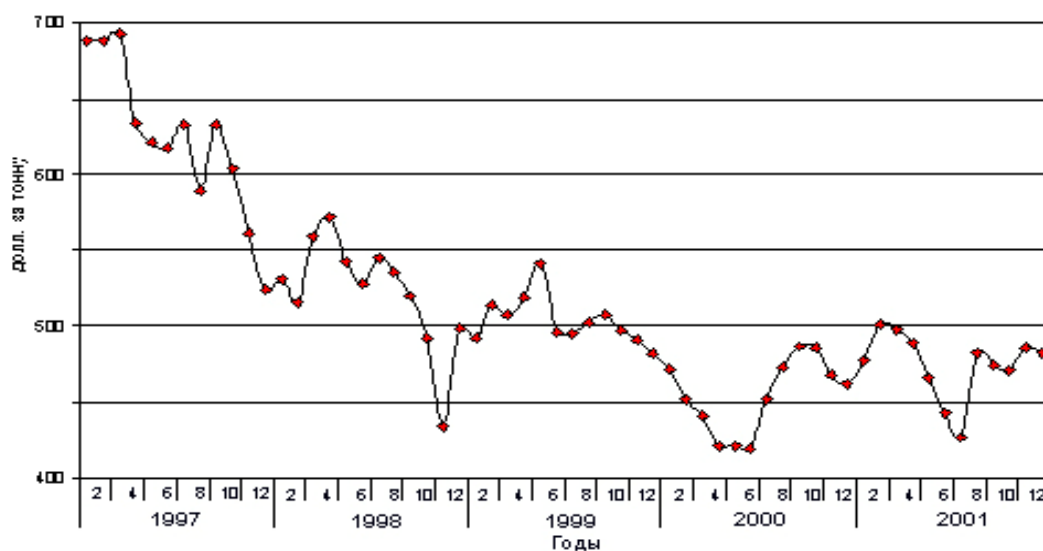


Рис.2.31. Колебания среднемесячных цен на свинец, ЛБМ

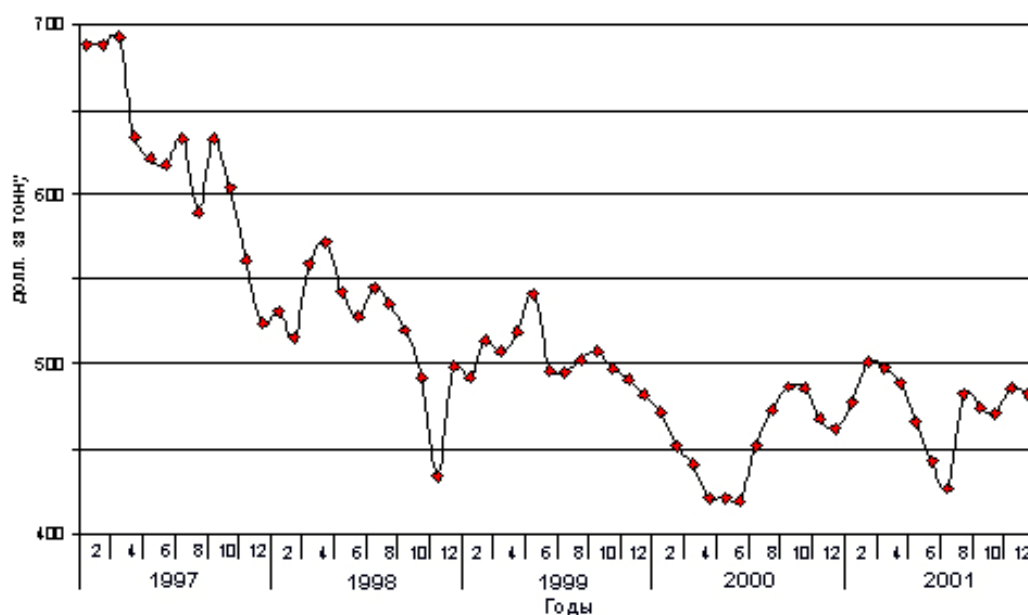


Рис.2.32. Динамика среднегодовых цен на свинец, ЛБМ

Производство свинца из вторичного сырья занимает значительное место в объеме его производства. Более 35% свинца в мире производится из вторичного сырья. В развитых странах к 1950 году выпуск вторичного сырья по сравнению с производством свинца из рудного сырья составил, %: в США – 48, Англии – 47, Японии – 40, Германии – 18. К 1975 году производство вторичного свинца в этих странах соответственно составляло, %: в США – 53, Англии – 75, Франции – 75, Японии – 75, Западной Германии – 40. В Украине, в виду отсутствия рудной базы производят свинец только из вторичного сырья.

Динамика производства и потребления рафинированного и вторичного свинца в развитых и развивающихся странах приведено (табл. 2.60.) [31,32].

Металлургия с использованием вторичного свинецсодержащего сырья стала развиваться лишь в XX веке в связи с развитием автомобильной и электротехнической промышленности, что способствовало образованию и накоплению амортизационного аккумуляторного, кабельного лома, отходов химической промышленности, а также отходов производства сплавов на основе свинца.

Таблица 2.60. Производство и потребление свинца рафинированного, тыс т

Металл	Производство по годам						Потребление по годам					
	1995	1996	1997	1998	1999	2000	1995	1996	1997	1998	1999	2000
Всего	5637	5841	6009	6123	6141	6450	5644	5992	5906	5959	5955	6100
в т.ч.												
Европа	1815	1826	1849	1860	1831	1930	1897	1954	1817	1890	н/д	н/д
Германия	311	240	н/д	н/д	н/д	415	368	342	340	360	н/д	н/д
Америка	2062	2122	2174	2204	2115	2180	1882	2056	2043	2098	2196	2250
США	1346	1377	1417	1440	н/д	1470	1472	1642	1650	1741	н/д	н/д
Азия	1382	1528	1632	1723	1790	1900	1691	1788	1859	1766	1656	1700
Япония	288	287	297	304	н/д	312	334	330	330	308	н/д	н/д
Китай	608	706	707	707	н/д	1030	448	470	485	505	н/д	н/д
Африка	140	131	126	132	118	120	92	120	114	130	104	100
Австра- лия и Океания	238	234	235	206	287	300	82	74	73	72	63	50

Уже к 1980г. удельный вес свинца, получаемого из вторичного сырья в виде сплавов и рафинированного, достиг 35% от общего мирового объёма его производства.

В странах, обладающих развитой автомобильной промышленностью и большим автомобильным парком, доля производства свинца из вторичного сырья в 1980г. составляла, %: в Англии – 75, Франции – 60, Японии – более 75.

В США и Японии до 75% вторичного свинца используется для производства свинцово-сурьмянистого и других сплавов; в Англии и в ФРГ используется в основном для производства рафинированного свинца.

Основным источником производства свинца из вторичного сырья в бывшем СССР являлся аккумуляторный лом (около 75%) и отходы аккумуляторной промышленности, в меньшей степени лом кабелей и отходы химической промышленности. В Украине в 1989г. вторичного сырья было заготовлено 29,5тыс. т (считая по свинцу), в том числе аккумуляторный лом составлял 24,5тыс. т (~ 83%).

Свинец и его сплавы из вторичного свинецсодержащего сырья получают, в большинстве случаев, пирометаллургическим способом и, прежде всего восстановительной плавкой в шахтных, отражательных, короткобарабанных печах, электропечах и котлах.

Переработка аккумуляторного лома в шахтных и отражательных печах по известным причинам не может считаться рациональной технологией (необходимость агломерации мелкой фракции сырья, повышенные потери свинца и сурьмы, большие объёмы газов с высокой температурой и большим пылеобразованием). Тем не менее, в Украине и за рубежом шахтная плавка вторичного сырья имеет широкое распространение.

В последнее время все большее развитие получают способы плавки в короткобарабанных печах. В Англии, Германии, Чехии, Польше, Болгарии, Украине этот способ нашел промышленное применение. Соответственно разрабатываются и внедряются в промышленное производство механизированные способы разделки свинцовых аккумуляторов и подготовки других видов сырья к металлургической переработке.

Другим направлением в металлургической переработке вторичного свинцового сырья является его переработка методом электроплавки. Этот метод используют: завод “Неферал” (Румыния); Лениногорский полиметаллический комбинат (Казахстан) и Подольский завод цветных металлов (Россия). Лом металлического свинца (кабельная оболочка, трубы, рольный свинец, выплавки и т.д.) обычно переплавляет в котлах. Для этого используют электрообогреваемые котлы или же котлы с газовым обогревом.

В настоящее время выпускают шесть марок свинца, состав которых и примерное назначение по ГОСТ 3778-98 приведены в табл.2.61.

Наличие примесей повышает прочность свинца. Наиболее высокий предел прочности при растяжении равен 23Н/мм^2 (при удлинении 30%). Предел прочности свинца на сжатие также невелик – 50Н/мм^2 , твёрдость по Бринеллю 40Н/мм^2 . Свинец обладает большой пластичностью, что позволяет в холодном состоянии его вальцевать в тончайшую фольгу. Вместе с тем

вытянуть из него тонкую проволоку практически невозможно. Свинец обладает высокой вязкостью, при этом вязкость его в три раза больше, чем воды.

Свинец получают почти исключительно из сульфидных руд путём агломерирующего обжига концентратов, затем плавка агломерата в шахтной печи в смеси с восстановителем – коксом с получением чернового свинца, затем проводят очистку чернового свинца от примесей.

Основная масса (25÷30%) производимого свинца идёт на изготовление пластин для кислотных аккумуляторов. Благодаря высокой коррозионной стойкости свинец также применяется в качестве футеровки при изготовлении химической аппаратуры, для оболочек электрических кабелей и т.п. Свинец – один из основных материалов для защиты от радиационного излучения.

Таблица 2.61. Марки свинца, их химический состав и назначение (по ГОСТ 3778-98)

Обоз- наче- ние марки	Химический состав											Примерное назначение
	Массовая доля примесей, не более											
	Pb	Ag	Cu	Zn	Bi	As	Sn	Sb	Fe	Mg, Ca, Na в сумме	Всего	
C0	99,992	3·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁴	0,001	0,004	5·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁴	0,001	0,002	0,008	Для аккумуляторной промышленности; для матричных пластин полиграфической промышленности
C1C	99,99	0,001	0,001	0,001	0,005	0,0005	0,0005	0,001	0,001	0,001	0,01	
C1	99,985	0,001	0,001	0,001	0,006	0,0005	0,0005	0,001	0,001	0,002	0,015	Для аккумуляторов, сурика, глётта и производства оборудования специального назначения
C2C	99,97	0,002	0,001	0,001	0,02	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003	0,03	
C2	99,95	0,002	0,001	0,001	0,03	0,002	0,002	0,005	0,002	0,010	0,05	Для химической промышленности: роли, листы и трубы
C3	99,90	0,002	0,002	0,001	0,06	0,003	0,002	0,005	0,005	0,020	0,10	
C3C	99,50	0,01	0,09	0,07	1,15	0,05	0,10	0,20	0,20	-	0,50	Для припоев, баббитов марок БН, Б16, Б6 и БТ, кабельных оболочек, типографских сплавов и дроби

Сплавы на основе свинца с добавками олова, сурьмы, меди и других элементов характеризуются малой твёрдостью, низкой температурой плавления, большой плотностью, хорошими технологическими и антифрикционными свойствами, стойкостью против коррозии. Применяются они как подшипниковые материалы (*бabbиты*), типографские и другие легкоплавкие сплавы, для производства дроби и припоев. Разнообразно применение соединений свинца: антидетонатор-тетраэтилсвинец; различные краски - красный сурик Pb_3O_4 , жёлтый глет PbO , белила $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$; сульфид PbS - полупроводник.

2.6.7. ОЛОВО

Олово (*Sn*)- элемент IV группы периодической системы Д.И. Менделеева, атомный номер 50, атомная масса 118,69, в чистом виде имеет серебристо-белый цвет со светложёлтым оттенком. Электронная конфигурация свободного атома олова в нормальном состоянии (ОК) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4d^{10} 5s^2 5p^2$. Это мягкий и пластичный металл, легко обрабатывается давлением, температура плавления 232°C . Олово существует в трёх кристаллических модификациях: кубической (до 14°C) - α -*Sn* (серое олово) с плотностью 5846кг/м^3 ; тетрагональной (до 173°C) - β -*Sn* (белое олово) с плотностью 7295кг/м^3 ; ромбической (до 232°C) - γ -*Sn* с плотностью $6520 \div 6560\text{кг/м}^3$. Переход при низких температурах ($-13,2^\circ\text{C}$) белого олова в серое известен под названием "оловянной чумы": металл при этом рассыпается в порошок из-за резкого (на 25%) увеличения удельного объёма в результате перестройки кристаллической решётки, табл.2.62.

Таблица 2.62. Физические свойства олова

Наименование параметров	Значение параметра
Плотность, кг/м^3	
в твёрдом состоянии при 20°C	7300
в жидком состоянии при $T_{\text{плавления}}$	6980
Температура, $^\circ\text{C}$	231,9
плавления	2200
кипения	
Удельная теплоёмкость, $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$	
в твёрдом состоянии при 20°C	226
в жидком состоянии при $T_{\text{плавления}}$	268
Теплопроводность при 20°C , $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{K})$	65,8
Удельное электросопротивление при 20°C , $\text{мк} \cdot \text{Ом} \cdot \text{м}$	0,115
Удельная электропроводность при 20°C , $\text{М} \cdot \text{См}/\text{м}$	8,69

Основным минералом олова является *касситерит*, представляющий собой оксид олова (SnO_2). Меньшее практическое значение имеет другой

минерал – смешанный сульфид олова, меди и железа – *станин* (Cu_2FeSnS_4). Содержание олова в рудах обычно составляет 0,1÷3%. Руды оловянных месторождений подразделяются на россыпные и коренные. Россыпные руды значительно легче обогащаются гравитационными методами, чем руды коренных месторождений, они не требуют применения дорогостоящих процессов дробления, измельчения. Доводка черновых концентратов легко осуществляется магнитными, электрическими и др. методами сепарации.

Основные разведанные запасы олова стран СНГ (90,9%) сосредоточены в месторождениях России, главным образом в Республике Саха-Якутия, Магаданской области, Хабаровском и Приморском краях. В отличие от зарубежных стран, преобладающая часть запасов (86,2%) заключена в коренных рудах и только 13,8% - в россыпных месторождениях (в странах дальнего зарубежья это соотношение составляет 52,8% и 47,2% соответственно). Наиболее крупными месторождениями являются Депутатское (13% от общероссийских запасов промышленных категорий) и Одинокое (7,7%) в Республике Якутия, Пыркакайская группа штокверков (15,8%) на Чукотке, Правоурмийское (7,4%) и Фестивальное (4,9%) в Хабаровском крае и Верхнее (5,1%) в Приморском крае. Второе место в СНГ по разведанным запасам олова принадлежит Киргизии (7,2% от общих запасов СНГ), где запасы учтены по месторождениям Трудовое, Сары-Джаз и Учкошкон.

Небольшие запасы олова (1,3% от общих по СНГ) заключены в комплексных месторождениях тантал-ниобиевых и вольфрамовых руд Казахстана - Караобинское, Акчатауское, Бакенное, Белогорское и др.. Небольшие месторождения имеются также в Таджикистане и Украине, экономичность освоение которых весьма неопределенна.

Распределение запасов олова, разведанных в странах СНГ, приведено в табл. 2.63.

Таблица 2.63. Разведанные запасы олова в странах СНГ

<i>Основные страны</i>	Количество месторождений	Содержание олова в коренных рудах, %	% от общих запасов стран СНГ
Всего СНГ	223
Россия	215	0,33	90,9
в т.ч. в россыпных	131	...	12,3
Кыргызстан	3	0,50	7,8
Казахстан	5	0,12	1,3

Основным недостатком минерально-сырьевой базы оловянной промышленности стран СНГ является весьма низкое качество руд, присущее всем без исключения крупным по запасам месторождениям. Так в самом крупном месторождении России – Пыркакайском содержание олова составляет 0,226%, в Депутатском – 1,17%, Фестивальном – 0,69%, Верхнем – 0,3%. Содержание олова в месторождениях Киргизии также невысокое: в Учкошконе - 0,54%, в Трудовом – 0,64%. В рудах Боливии, Бразилии и Китая

(основных стран по добыче рудного олова) содержание олова в руде колеблется в пределах 1,0÷1,5%.

Выявленные ресурсы олова (включающие общие запасы и условно экономические ресурсы) в недрах 67 стран мира на начало 1999г. составляли 29.8 млн. т, или 64.5% мировых ресурсов. Почти 55% выявленных ресурсов олова приходится на долю Азии, в Америке сосредоточено 25%, в Африке – 10%, в Европе – 8%, в Австралии и Океании – 2%. Лидирующее положение в мире по выявленным ресурсам олова занимает Бразилия (15.1% мировых). На долю Индонезии и Малайзии приходится по 13.4%, Китая – 12.8%, Таиланда – 11.7%, Демократической республики Конго – 6.7%, СНГ – 6.1%, Боливии – 5.7%, России – 4.7%.

Общие запасы олова в 40 странах мира оцениваются в 10.2 млн. т, из них подтвержденные составляют 8.1 млн. т (табл.2.64, рис.2.33).

Таблица 2.64. Выявленные ресурсы и запасы олова на 1.01.1999 г. (тыс. т) и средние содержания олова в коренных рудах (%) и касситерита в россыпях (кг/м³)

Страны	Ресурсы	Запасы		из них в россыпях	Содержание	
		общие	подтв.		олова	касситерита
Россия	1400	300	300
Европа	992	285	234	0
Великобритания	500	20 ^г	14	--	1.58	--
Испания	150	65	45	--	0.7	--
Португалия	120	85	70	--	2.6	--
Франция	100	65	65	--	0.13	--
Азия	16268	4870	4440	3060
Вьетнам	170	85	85	30	0.6	0.5
Индия	100	7	5	5	--	0.3
Индонезия	4000	800	750	750	--	0.5
Киргизия	320	70	55	--	0.5	--
Китай	3800	2100	1600	400	0.5	0.8
Лаос	80	80	65	65	--	0.4
Малайзия	4000	1200	1200	1190	1.34	0.3
Монголия	50	30	20	10	0.5	0.5
Мьянма	80	20	20	10	0.9	0.7
Таджикистан	73	20	8	--	0.8	...
Таиланд	3500	700	600	600	--	0.4
Африка	3041	680	415	136
Дем.рес.Конго	2000	400	210	50	0.2	1.2
Зимбабве	55	30	20	--	0.25	--
Намибия	125	70	50	--	0.14	--
Нигерия	600	110	90	80	0.8	0.35
Руанда	80	27	10	1	0.4	0.3
ЮАР	50	30	25	--	0.3	--
Америка	7445	3855	2577	615
Аргентина	85	70	47	--	0.31	--
Боливия	1700	900	450	--	0.35	--

Страны	Ресурсы	Запасы		из них в россыпях	Содержание	
		общие	подтв.		олова	касситерита
Бразилия	4500	2000	1500	600	0.2	1.25
Канада	220	155	90	--	0.17	--
Перу	750	700	470	--	5.85	--
США	150	20	10	5	0.27	0.4
Австралия	642	250	120	10^г	1.6^г	0.4
Итого	29793	10240	8086	3821

Источник ГНПП «Аэрогеология». Справочники «Минеральные ресурсы мира», 2000 гг

В мировых минерально-сырьевых ресурсах олова россыпные месторождения по-прежнему сохраняют значение основного и наиболее рентабельно разрабатываемого источника олова. К началу 1999г. доля оловоносных россыпей в мировых подтвержденных запасах составляла немногим более 47%, хотя по сравнению, например, с 1991г., когда она превышала 60%, промышленная значимость россыпных месторождений существенно снизилась. Ведущим геолого-промышленным типом коренных месторождений является касситерит-сульфидный (17% мировых подтвержденных запасов), на касситерит-грейзеновые месторождения приходится 15%, на касситерит-силикатные – 11%, на касситерит-кварцевые – 7%, на редкометально-пегматитовые – 3%.

В большей части россыпных и коренных месторождений олова руды средние по качеству, с содержаниями полезных компонентов (касситерита и олова), соответственно, $0,3 \div 0,5 \text{ кг/м}^3$ и $0,4 \div 1\%$. В наиболее богатых россыпях (Демократическая республика Конго и Бразилия) концентрации касситерита достигают $1,2 \div 2 \text{ кг/м}^3$. Руды коренных месторождений бывают собственно оловянными и комплексными оловосодержащими (вольфрамовыми, медноцинковыми, полиметаллическими, редко-метальными и др.). Наиболее высоким качеством ($2,6 \div 5,85\% \text{ Sn}$) характеризуются касситерит-сульфидные руды комплексных медно-оловянных месторождений Перу и Португалии.

Минерально-сырьевая база оловодобывающей промышленности мира отличается весьма высокой степенью концентрации запасов. Почти 87% мировых подтвержденных запасов олова сосредоточено в Азии и Америке, более 89% – в десяти странах: Китае, Бразилии, Малайзии, Индонезии, Таиланде, Перу, Боливии, России, Демократической республике Конго и Австралии.

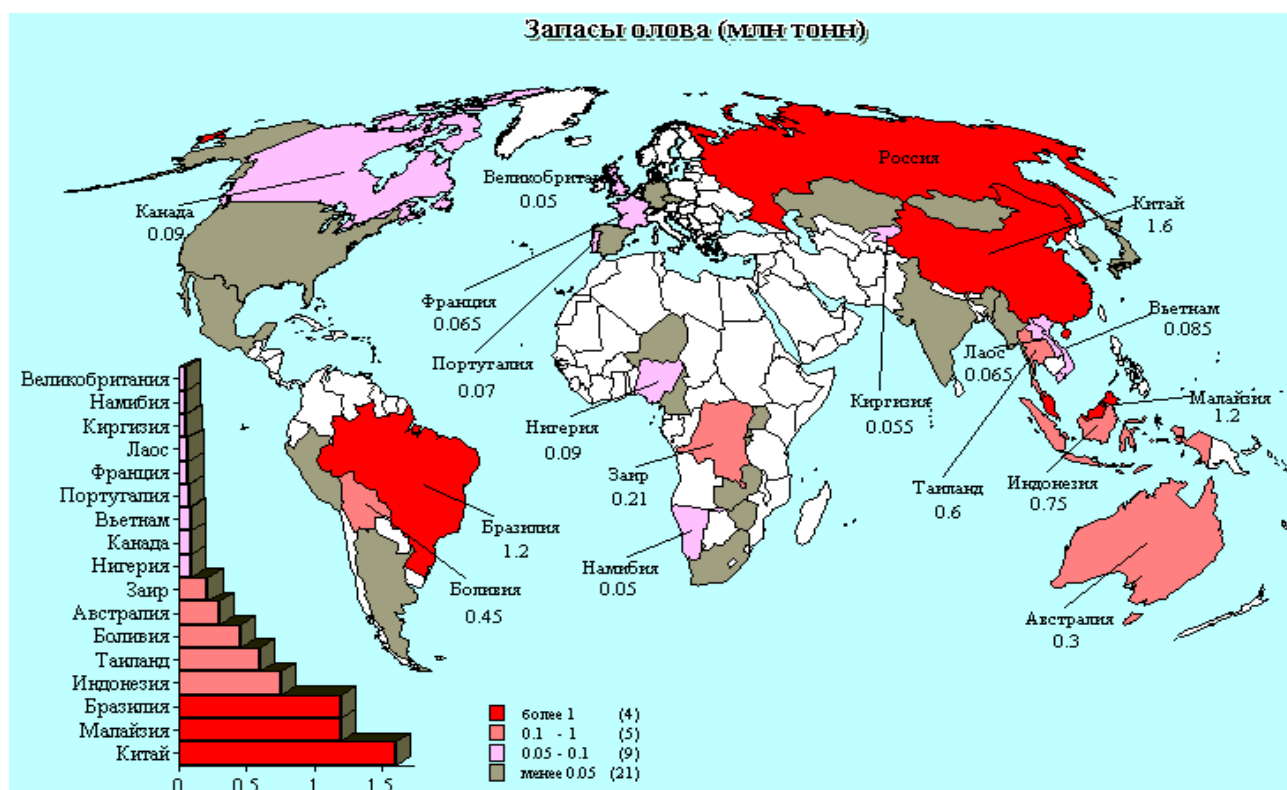


Рис. 2.33. Распределение запасов олова в мире

По данным Геологической службы США («*Minerals Yearbook*»), мировая добыча оловянной руды в 1999г. по сравнению с 1998г. увеличилась на 4,3%, а в 2000г. по сравнению с предыдущим годом – ещё на 10,2%, табл. 2.64, а производство - табл.2.65, рис.2.35.

Таблица 2.65. Добыча оловянной руды в мире, тыс. т

Страны	годы		
	1998	1999	2000
Всего	207	216	238
КНР	70,1	80,1	97,0
Индонезия	54,0	47,75	48,0
Перу	25,74	30,4	37,4
Бразилия	14,6	13,2	13,0
Боливия	11,3	12,4	12,46
Австралия	10,2	10,0	9,14
Малайзия	5,75	7,34	6,3
Россия	4,5	4,5	5,0
Португалия	3,1	2,2	1,2
Таиланд	1,65	2,71	1,93
Лаос	0,62	0,49	0,6
Руанда	0,26	0,24	0,34
Нигерия	0,12	0,12	0,18
Мьянма	0,03	0,03	-

Таблица 2.66. Производство в мире олова в концентратах, тыс.т

Страны	годы			
	1996	1997	1998	1999
Всего	228,8	230,2	227,5	236,4
в т.ч.:				
Страны Запада	146,0	150,8	150,9	147,4
Индонезия	51,0	55,2	55,9	52,6
Перу	27,0	28,0	25,6	27,0
Бразилия	20,3	20,4	20,4	17,0
Таиланд	11,4	12,8	16,1	16,8
Боливия	14,8	12,9	11,3	12,0
Австралия	8,8	10,2	10,0	9,0
Малайзия	5,2	5,1	5,8	7,0
Португалия	4,8	3,5	3,1	4,0
Нигерия	2,7	2,7	2,7	2,0
Прочие страны	82,8	79,4	76,6	89,0
Китай	69,6	67,5	67,4	80,0
Россия	8,7	7,1	4,6	4,7
Вьетнам	4,5	4,8	4,5	4,3

Источник: GENERAL SOURCES OF INFORMATION. U.S. Geological Survey Publications, 1995-2000 гг.
James F. Carlin, Jr. «TIN»

Технологическая схема металлургической переработки оловянных концентратов включает следующие переделы: обжиг- удаление вредных примесей (As , S), выщелачивание, восстановительная плавка концентрата на черновое олово, рафинирование черного олова с получением марочного металла, рис. 2.34.

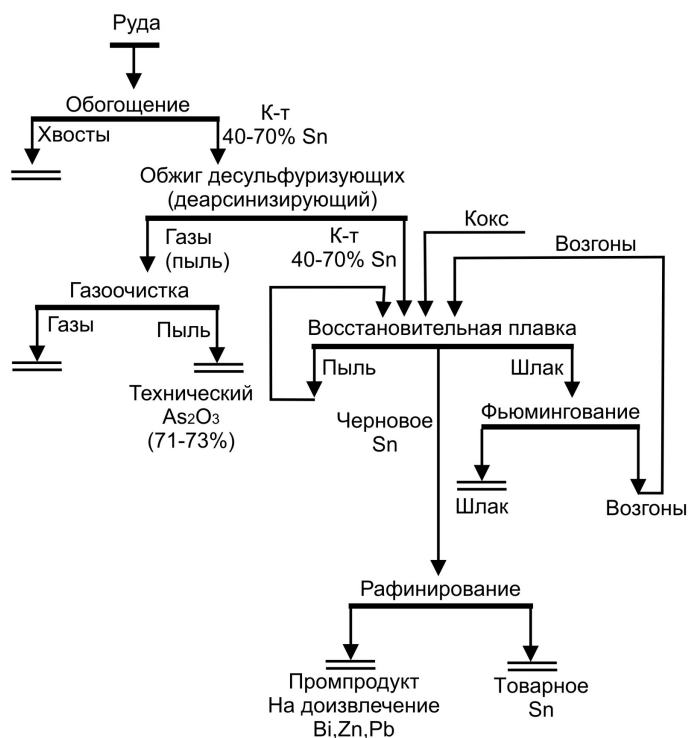


Рис. 2.34. Принципиальная технологическая схема переработки оловянных концентратов

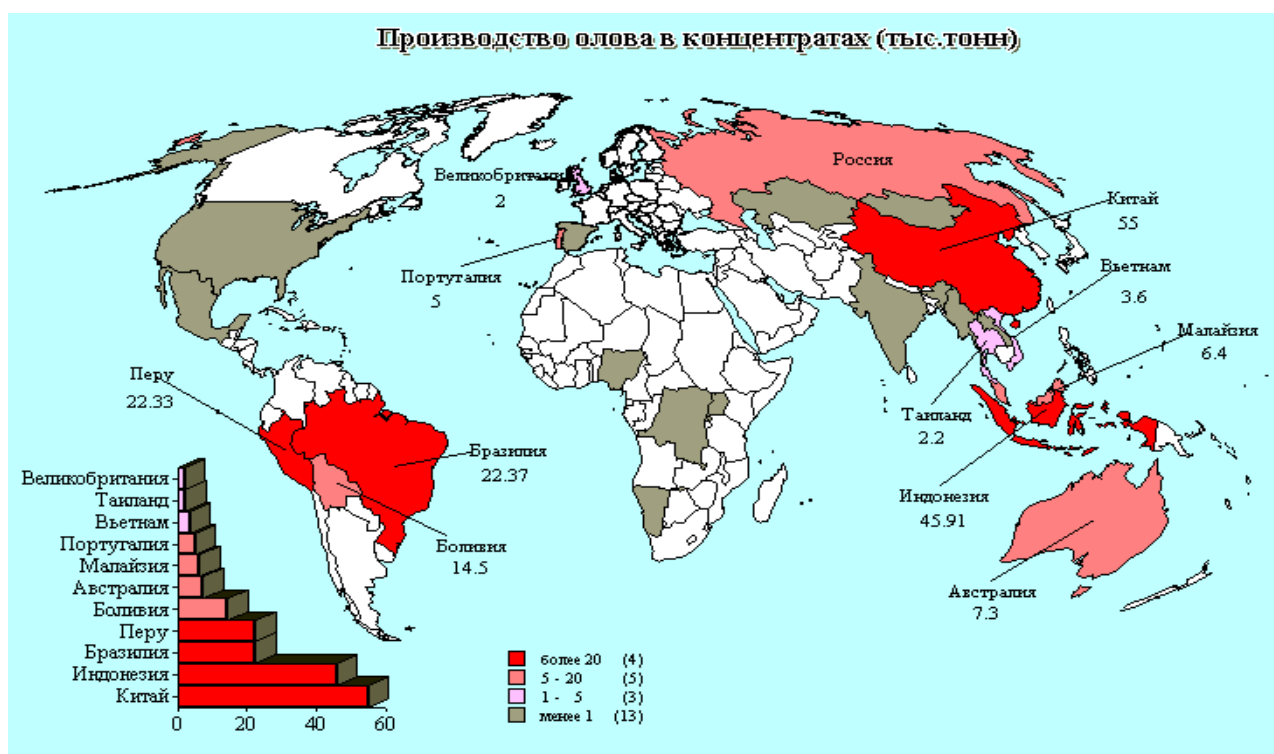


Рис. 2.35. Производство олова в концентратах, тыс.т

В 1998г. производство рафинированного олова в мире увеличилось по сравнению с 1997г. на 4,4% - до 240,6 тыс. т. Особенно существенно оно выросло в Китае (на 16,2%) и Боливии (на 20,7%). Вместе с тем в некоторых других странах оно сократилось, особенно в Бразилии (на 17,1%) и России (на 60%).

Мировое производство рафинированного олова приведено в табл. 2.67, распределение производства олова по странам мира – на рис.2.36.

Таблица 2.67. Мировое производство рафинированного олова в (включая вторичный металл), тыс. т

Страны	годы									
	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
В с е г о	195,4	193,3	187,7	189,4	202,7	231,5	230,3	240,6	269,0	283,0
в т.ч.:										
Азия	85,2	85,6	78,6	81,7	91,7	98,9	104,0	108,9	103,1	95,1
Индонезия	30,4	28,3	28,5	33,9	42,9	49,0	52,6	54,6	49,1	50,0
Малайзия	42,7	45,6	40,7	38,8	38,2	38,1	38,4	37,9	35,8	27,2
Таиланд	11,3	10,9	8,6	8,2	9,8	11,0	12,2	15,6	17,3	17,1
Америка	45,7	44,4	43,4	41,7	39,6	37,5	36,8	37,3	57,4	59,1
Бразилия	29,5	28,5	23,3	21,1	19,4	18,4	17,5	14,5	13,5	13,25
Боливия	14,7	14,4	18,6	18,9	18,1	16,7	16,9	20,4	11,0	9,35
США	13,1	13,7	12,0	11,7	11,6	11,6	12,4	16,3	16,3	15,1
Перу	-	-	-	-	-	2,4	9,0	14,4	16,0	20,0
Западная Европа	7,9	7,7	8,2	8,5	8,9	8,5	8,3	8,3	8,4	8,65

Бельгия	7,6	7,4	7,9	8,2	8,6	8,2	8,0	8,0	8,0	8,5
Африка	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,05	
Прочие страны	56,3	53,3	54,2	53,3	57,9	82,0	77,6	85,8	97,95	118,6
КНР	36,0	37,7	39,6	40,5	46,4	71,5	67,7	78,8	92,3	111,0
Россия	18,6	13,2	12,1	10,2	9,0	8,2	7,5	4,6	3,25	5,2

Источники: GENERAL SOURCES OF INFORMATION. U.S. Geological Survey Publications, 1995-2000, James F. Carlin, Jr. «TIN», БИКИ № 2-3 от 17 января 2002 г. «Производство рафинированного олова в мире в 2000 г.»

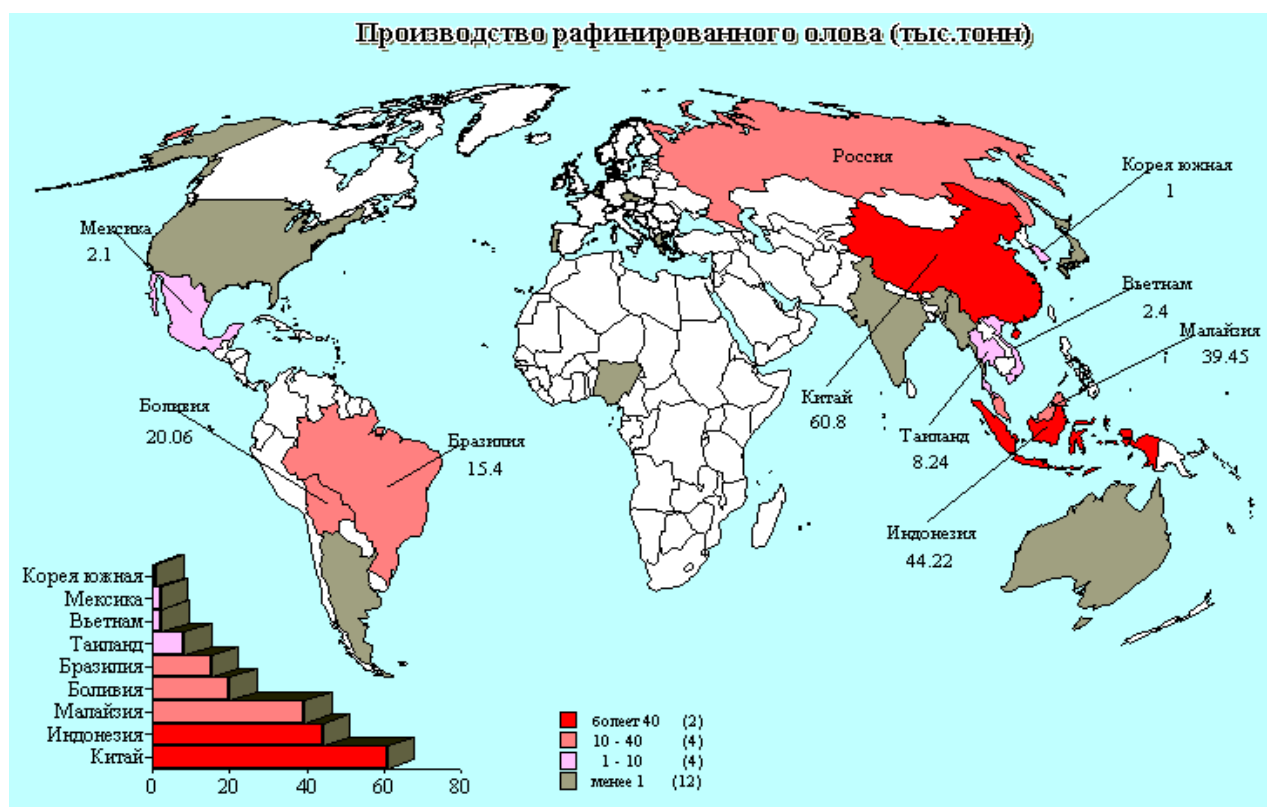


Рис.2.36. Производство рафинированного олова в мире

Производство олова из вторичного сырья в 1998г. осуществлялось в 14 странах мира, и по сравнению с уровнем 1997г. выросло на 17%. К числу ведущих стран-производителей вторичного олова относились США – 61,5% мирового производства, Бельгия – 30,5%, Россия – 3,8%.

Мировое производство олова из руды в мире характеризуется высокой степенью концентрации. Так, в 1998г. всего семь стран обеспечили 90% его, в том числе, %: Китай – 35,2; Индонезия – 25,2; Перу – 11,6; Бразилия – 8,2; Боливия – 5,1; Австралия – 4,6; Россия – 2,5.

Более 78% олова в концентратах было выпущено 11 крупнейшими оловодобывающими компаниями мира, табл.2.63.

Производство рафинированного олова в 1998÷1999 гг. осуществлялось в 18 странах мира,

Основными производителями олова в мире являются Китай (33,9% мирового производства), Индонезия (23,2%), Малайзия (12,5%), Бразилия (7,5%), Боливия (4,8%) и Таиланд (6,7), которые, за исключением Малайзии и Индонезии, входят в Ассоциацию стран-производителей олова (АСПО).

Россия по производству металлического олова в 1998г. занимала 8-ое место в мире (1,7% мирового производства). В странах СНГ олово выпускается в соответствии с ГОСТ 860-75 и имеет 9 марок (*ОВЧ-000**, *О1пч*, *О1***, *О2****, *О1пч-первая*, *О1*, *О2*, *О3*, *О4*).

Производство металлического олова осуществляется путём восстановительной плавки оловянных концентратов. В качестве восстановителя используется углесодержащие материалы – коксовая мелочь, каменный и древесный уголь. Процесс проводят при температуре 1200÷1500°С. Восстановительная плавка состоит из двух этапов. Первый-расплавление шихты, состоящей из оловянного концентрата коксовой мелочи и, как правило, извести, в результате чего образуется металлическое олово, шлак и газы. Второй – доработка полученного шлакового расплава перегревом последнего в присутствии восстановителя.

При низком содержании железа в концентратах их плавка и доводка шлаков ведется таким образом, чтобы основное количество железа переходило в шлак и удерживалось в нём, что позволяет получить олово с низким содержанием железа. Шлак дорабатывается по отдельной технологии или направляется в отвал с содержанием в нём олова ~1%. Такая технология носит названия плавки на железистые шлаки.

При высоком содержании железа часть его восстановится уже на стадии расплавления шихты, при этом образуется высокожелезистое олово, которое до выпуска из печи должно быть отрафинировано от железа. Рафинирование олова осуществляется введением при доводке шлаков кускового кремния, который реагируя с железом металлического олова, образует с ним ферросплав, не растворимый в олове.

Выпускаемые из печи металлическое олово, ферросилиций и шлак послойно распределяются в приёмной ванне, и после застывания два последних продукта отделяются от олова. Такая плавка носит название плавки на отвальные шлаки.

Выбор того или иного способа плавки зависит от от многих факторов и, в первую очередь, от состава сырья. Возможны четыре варианта плавки оловянных концентратов.

1. Углетермическая плавка на железистые шлаки с последующей их переплавкой.



2. Металлотермическая плавка на отвальные шлаки.



3. Металлотермическая плавка на железистые шлаки с последующим дороботкой шлаков.



4. Металлотермическая плавка на отвальные шлаки



В период 1991÷1993гг. мировой рынок олова характеризовался падением спроса, избыточными складскими запасами и стабильным снижением цен. В связи с этим, в указанный период имело место устойчивое снижение объёмов производства рафинированного олова. С 1990г. по 1993г. выпуск его уменьшился на 47,9 тыс. т или на 20%. Наибольшее падение производства имело место в развитых странах (почти в 5,7 раза), в меньшей степени - в развивающихся (на 16,6%).

Таблица 2.68. Производственные показатели крупнейших оловодобывающих компаний мира в 1998г.(тыс. тонн)

Страна	Месторождения, рудник	Компания	Производственные мощности	Производство олова
Индонезия	Россыпи островов Банка, Кундур, Белитунг	«P.T.Tambang Timah»	50.0	43.7
Перу	Сан-Рафаэль	«Mineras Sur S.A.» («Minsur»)	30.0	25.8
Китай	Район Гэцзю	«Yunnan Tin Co.» («YTC»)	30.0	30.0
Китай	Дачан	«Dachang Mining Bureau»	25.0	25.0
Бразилия	Питинга	«Paranapanema»	15.0	11.0
Индонезия	Россыпи о.Банка	«P.T.Koba Tin»	10.0	10.1
Австралия	Ренисон	«Murchison United N.L.»	10.0	9.9
Бразилия	Бон-Футуру	«EBESA»	12.0	5.0
Китай	Район Гэцзю	«Gejui Zhill Smelter»	5.0	5.0
Боливия	Уануни, Колкири	«Corporation Minera de Bolivia» («Comibol»)	5.7	4.3
Португалия	Невеш-Корву	«Sdad Mineira de Neves Corvo» («Somincor»)	15.0	3.1

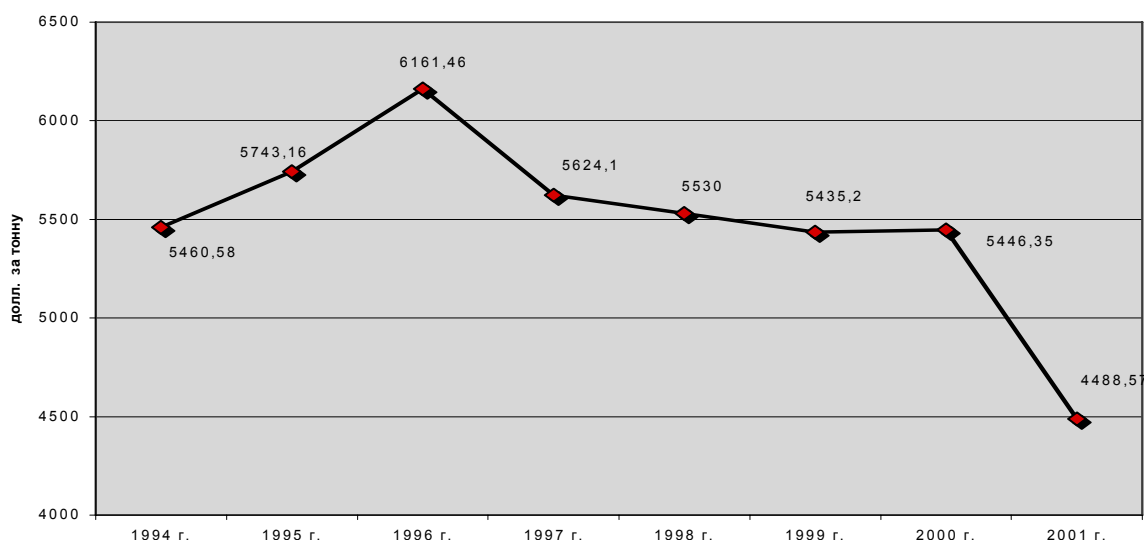


Рис.2.37. Динамика среднемесячных цен на олово (ЛБМ)

Разработкой и внедрением новых технологий производства экологически чистых оловосодержащих материалов успешно занимается Международный исследовательский институт олова (МИИО) в Лондоне. Наиболее перспективными считаются следующие направления: производство безсвинцовых сплавов, в том числе припоев; производство неорганических оловянных наполнителей как заменителей триоксида сурьмы в химических замедлителях горения полимерных материалов; производство боеприпасов.

В последние годы произошли радикальные изменения в сфере потребления олова в электронной промышленности. Их дальнейшее развитие может привести к значительному росту потребления в этой отрасли. Во многих странах на законодательной основе происходит замена олово-свинцовых припоев на безсвинцовые высокооловянные или почти полностью оловянные сплавы. В Европе этот переход завершился в 2004г., в Японии ещё раньше – в 2001г. Содержание олова в новых безсвинцовых сплавах (*Sn-Ag*, *Sn-Cu*, *Sn-Cu-Bi*, *Sn-In*) превышает 90%, тогда как в традиционных сплавах Sn-Pb оно составляет 63%. Потенциал роста мирового потребления олова только в сфере производства припоев оценивался в 26 тыс. т /год. В применении безсвинцовых припоев в Европе лидирующее положение занимает Дания. В Японии компания «*Matsushita Corp.*» объявила, что четыре вида её электронной продукции с 2001г. не содержит свинца. В табл. 2.69. представлены свойства олова и области его применения.

Таблица 2.69. Свойства различных марок олова и области их применения

Марка олова	Свойства	Виды продукции	Номер ГОСТ	Область применения
ОВЧ-000	Нетоксичность, очень высокая коррозионная стойкость	Чушки, прутки	860-75	Для полупроводниковой техники
О1пч	Нетоксичность, высокая коррозионная стойкость	Блоки, чушки	860-75	Для производства консервной тары

О1	То же	Блоки, чушки	860-75	Для производства электротехнических изделий, сплавов и припоев
О2	Нетоксичность, высокая коррозионная стойкость	Чушки Фольга	860-75 18394-73	Для производства баббитов, сплавов, припоев, порошка, лужения, кухонных приборов
О3	То же	Чушки	860-75	Для производства припоев и солей
О4	То же	Чушки	860-75	Для производства баббитов, сплавов, модифицирование серого чугуна

Важным свойством олова является его высокая коррозионная стойкость, кроме того продукты оксиды олова безвредны для организма. Благодаря этому треть производимого олова используется для лужения при производстве белой жести - упаковочного материала консервной промышленности. Основные механические и технологические свойства олова представлены ниже.

Механические и технологические свойства олова

Временное сопротивление разрыву, σ_B , МПа.....	20
Относительное удлинение, %	80
Твёрдость по Бринеллю, НВ	5
Температура литья, °С	260÷300

Сплавы на основе олова можно разделить на три группы: подшипниковые, легкоплавкие и припой. Подшипниковые или антифрикционные сплавы - это баббиты, представляющие собой сплавы на основе олова или свинца с добавками сурьмы, меди и других элементов. Оловянистые баббиты (до 90% олова) применяются для заливки подшипников скольжения, работающих при больших удельных нагрузках. Легкоплавкие сплавы на основе олова, свинца и висмута применяют в электротехнической промышленности и медицине, а также для других целей. В состав этих сплавов могут входить также кадмий, индий и ртуть, температура плавления их не выше 140°C. Мягкие припои типа ПОС (припой оловянно-свинцовый) представляют собой сплавы легкоплавких элементов: олова, свинца, сурьмы. Они применяются для пайки латуни, меди, жести, посуды, медицинской, электро- и радиоаппаратуры и других изделий.

Олово, как легирующий элемент, входит в состав медных сплавов (бронз и латуней), свинцовых - типографских и сплавов для кабельных оболочек, циркониевых (для атомных реакторов), титановых (для турбин), ниобиевых (для сверхпроводников). Олово входит также в состав органических соединений, применяемых для получения эффективных инсектицидов. Оловосодержащие стёкла защищают от рентгеновского облучения.

Диоксид олова (SnO_2) применяется для изготовления жаростойких эмалей и глазурей. Соль – *станнит натрия* ($\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) используется в протравном крашении тканей. Кристаллическое SnS_2 (сусальное золото) входит в состав шлаков, имитирующих позолоту. Станнид ниобия Nb_3Sn является сверхпроводящим сплавом и используется при изготовлении мощных электромагнитов.

Олово - дефицитный цветной металл. Это объясняется тем, что ресурсы природного оловянного сырья весьма ограничены, а извлечение металла из него затруднено, так как перерабатываемые оловянные руды очень бедны по его содержанию. В связи с этим особенно важным становится проблема использования вторичного оловянного сырья.

2.6.8. НИКЕЛЬ

Никель (Ni)-металл серебристо-белого цвета VIII группу Периодической таблицы Д.И.Менделеева с порядковым номером 28 с атомной массой – 58,7. Никель полиморфен и образует две модификации: α - с гранецентрированной кубической решёткой и β - с гексагональной решёткой. Указанная α – модификация является стабильной при низких температурах, но при 200°C она превращается в кубическую модификацию[4].

Никель обладает прекрасной коррозионной стойкостью, достаточно высокими механическими свойствами, хорошо обрабатывается давлением в холодном и горячем состоянии, табл.2.69.

Таблица 2.69. Физические свойства никеля

Наименование параметров	Значение параметров
Плотность при температуре 20°C, кг/м ³	8900
Температура, °C: плавления кипения	1453 3000
Удельная теплоёмкость, Дж/(кг•K): в твёрдом состоянии при 20°C в жидком состоянии при температуре плавления	440 670
Удельное электросопротивление при 20°C, мк•Ом•м	0,074
Магнитная характеристика:	
α - модификация	Ферромагнитен
β - модификация	Неферромагнитен
Теплопроводность при температуре 20°C, Вт/(м•K)	92

Более 99% разведанных и эксплуатируемых мировых запасов никелевых руд представлены месторождениями двух геолого-промышленных типов: сульфидного медно-никелевого и силикатного железо-никелевого (железо-кобальт-никелевого). Доли этих двух месторождений составляет 33,4 и 65,9%, соответственно. На долю месторождений арсенидного, сульфо–арсенидного никелево-кобальтового;

ильменит-магнетитового никеленосного; колчедонного никеленосного; жильного приходится лишь порядка 0,7% от мировых запасов никеля. Силикатные никелевые месторождения в России, на Кубе, Филиппинах, в Новой Каледонии, Индии, Индонезии и Бразилии, большей частью доступны для открытой разработки с содержанием никеля 0,2÷2% и очень редко достигают 5%.

Мировые прогнозные ресурсы никеля в недрах оцениваются в 190÷200млн.т. Запасы никеля в недрах распределены весьма неравномерно. Уникальными общими запасами никеля, превышающими 20,0млн.т, обладают Куба и Новая Каледония; очень крупными запасами (более 10млн.т) располагают Индонезия и Канада, табл. 2.70, рис.2.38.

Таблица 2.70. Запасы никеля в недрах земли

Континенты, страны	Запасы никеля, тыс.т		Подтверждённые запасы в % к мировым	Среднее содержание Ni в руде, %
	Подтверждённые	Общие		
<i>Европа</i>	5168	8330	7,97
Албания	1000	3300	1,54	1,2
Греция	2216	2365	3,42	1,00
<i>Азия</i>	6190	29207	9,54
Индонезия	2960	10416	4,56	1,68
Казахстан	795	1100	1,23	0,75
Китай	1010	7500	1,56	0,87
<i>Африка</i>	8960	18579	13,81
Ботсвана	640	855	0,99	0,70
Мадагаскар	1440	1530	2,22	1,35
ЮАР	6565	9415	10,12	0,36
<i>Америка</i>	29053	39798	44,78
Бразилия	620	2950	0,96	1,72
Венесуэла	620	860	0,96	1,17
Гватемала	900	1545	1,39	1,80
Канада	7250	10050	11,18	1,48
Куба	18010	21180	27,76	1,10
<i>Океания</i>	15505	32035	23,90
Австралия	2360	5800	3,64	2,11
Н.Каледония	11700	24600	18,03	2,10
Гвинея	1230	1420	1,90	0,96
<i>Всего в мире</i>	64876	127948	100

Добыча никелевых руд в мире осуществляется в 22 странах, рис.2.39. Первое место в мире по добыче никелевых руд занимает Россия (21,9% от мировой добычи), далее следует Канада (18,6%), Австралия (12,1%), Новая Каледония (11,2) и Индонезия (7,3%), табл.2.71.

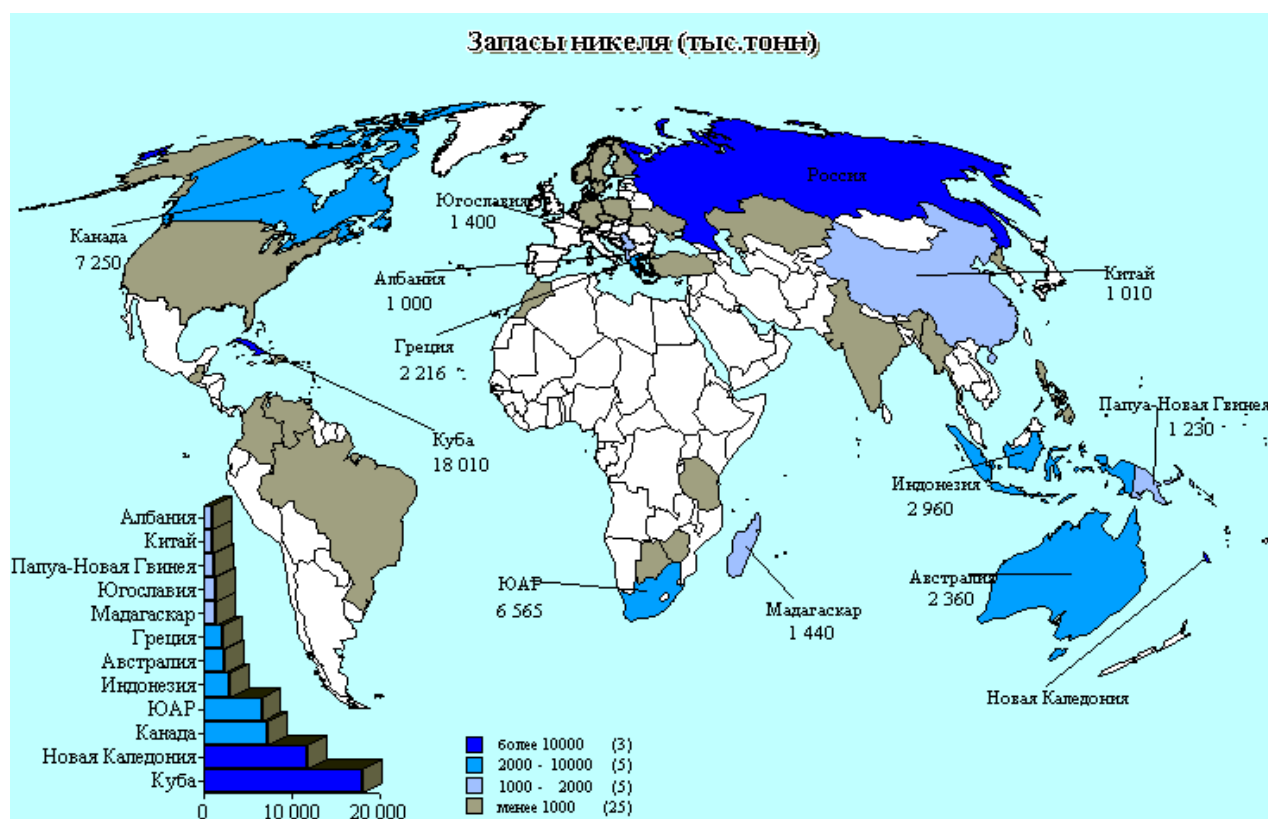


Рис. 2.37. Распределения запасов руд никеля в мире

Таблиц 2.71. Динамика добычи никелевых руд в мире (в пересчёте на металл), тыс.т

Континенты, Страны	годы					
	1993	1994	1995	1996	1997	1998
<i>Европа</i>	29,1	23,1	29,1	31,8	33,3	24,8
Греция	12,6	16,2	17,2	17,8	17,9	16,8
Финляндия	8,3	7,2	4,4	3,9	3,2	2,6
<i>Азия</i>	105,2	133,7	146,8	147,6	142,4	145,8
Индонезия	65,8	81,2	86,6	87,9	75,3	76,4
Китай	30,7	36,9	41,8	43,8	48,5	40,8
<i>Америка</i>	279,5	249,1	295,8	317,2	320,0	361,2
Бразилия	15,2	16,5	15,7	16,4	18,2	19,0
Доминиканская республика	23,9	30,8	30,9	30,4	32,5	30,0
Канада	188,1	149,9	181,8	192,6	190,5	230,0
Куба	29,6	31,1	41,2	53,6	53,6	54,0
<i>Африка</i>	61,4	62,8	59,6	68,1	65,3	72,2
Ботсвана	19,7	19,0	18,1	22,9	20,6	21,6
ЮАР	28,9	30,1	29,8	33,6	33,7	39,0
<i>Океания</i>	161,8	176,3	218,4	237,9	238,1	236,0
Австралия	64,7	79,0	98,5	113,1	123,7	129,2
Н. Коледония	97,1	97,3	110,9	124,8	114,4	109,6
<i>Россия</i>	209,0	212,2	224,0	224,0	224,4	224,2
<i>Всего в мире</i>	846,0	867,1	973,7	1926,6	1023,5	1065,6

Мировое производство рафинированного никеля составляет 1017тыс.т (1997г.). Россия занимает первое место в мире по производству никеля (~25% от мирового производства). Основу минерально-сырьевой базы никелевой промышленности в России образуют сульфидные медно-никелевые месторождения Норильского района: Норильск-1, Талнахское и Октябрьское. На их долю приходится не менее 85% подтвержденных запасов никеля. Полезными компонентами в рудах кроме никеля, меди, кобальта, является золото, серебро, платина, палладий, рутений, родий, иридий, осмий, селен и теллур. По запасам в недрах и содержаниям полезных компонентов норильские месторождения являются уникальными. В настоящее время (2002г.) «Норильская горная компания» располагает 35,8% всех мировых запасов никеля; 9,7% запасов меди; 14,5% запасов кобальта и 40,2% запасов металлов платиновой группы.

В сульфидных месторождениях Мурманской области заключено 10% подтвержденных запасов никеля. Остальные 5% связаны с силикатными никелевыми рудами месторождений Среднего и Южного Урала, среди которых наиболее крупными являются Буруктадьское, Сахаринское и Серовское. Первые два разрабатываются карьерами АО «Южуралникель», последнее – АО «Уфалейникель».

К числу крупнейших продуцентов никеля относятся, %: Россия -25, Канада -12,9, Япония -12,6, Австралия -7,2 и Норвегия -6,2 (табл.2.72, рис.2.38).

Таблица 2.72. Динамика производства рафинированного никеля, тыс.т

Континенты, страны	годы					
	1993	1994	1995	1996	1997	1998
<i>Европа</i>	128,7	148,7	141,6	172,6	176,2	185,2
Норвегия	56,8	68,4	53,2	61,6	62,7	67,6
<i>Азия</i>	141,2	149,7	184,6	184,7	178,3	182,0
Япония	105,4	112,6	135,0	130,5	128,4	132,6
<i>Америка</i>	203,5	187,3	226,4	241,9	257,5	285,4
Канада	123,1	105,1	125,3	130,1	131,6	152,6
<i>Африка</i>	48,1	49,7	46,3	50,7	52,8	53,8
ЮАР	29,9	30,1	29,8	33,6	33,7	36,2
<i>Океания</i>	87,3	106,1	119,5	116,2	118,0	121,4
Австралия	50,4	66,6	77,3	74,0	73,7	75,6
<i>Россия</i>	187,8	190,7	201,9	190,5	234,2	273,0
<i>Всего в мире</i>	796,6	832,2	920,3	956,6	1017,0	1110,8

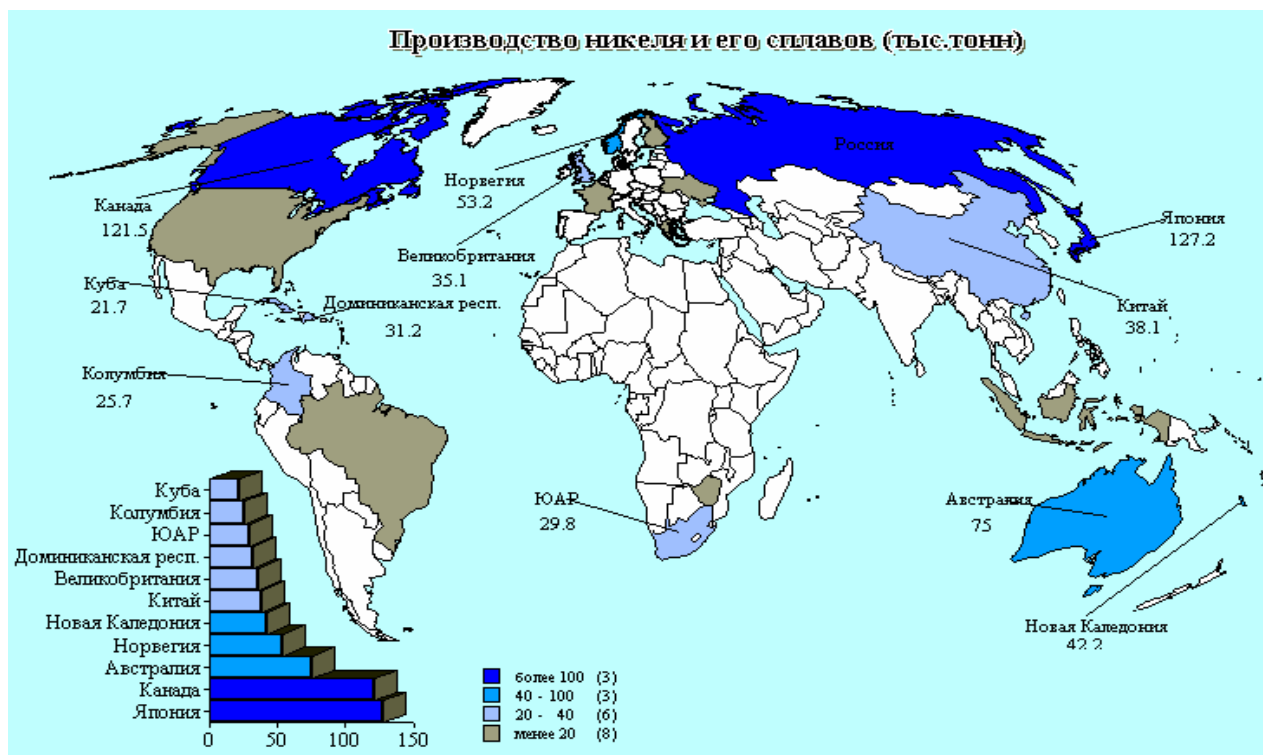


Рис. 2.38. Распределение производства никеля в мире

Переработка рудного никелевого сырья. Основным сырьём при производстве никеля являются сульфидные медно-никелевые и окисленные никелевые руды. Сульфидные руды представлены в основном пенландитом $[(Ni,Fe)S]$ -изоморфной смесью сульфидов никеля и железа переменного соотношения и частично в форме твёрдого раствора в пирротине (Fe_7S_8). Основным спутником никеля в сульфидных рудах является медь, которая представлена в основном халькопиритом ($CuFeS_2$). Кроме никеля и меди в медно-никелевых рудах обязательно присутствуют кобальт, металлы платиновой группы (Pt, Pd, Rh, Os, Ir), Au, Ag, Se, Te, S, Fe). Содержание никеля - $0,3 \div 5,5\%$, меди - $0,6 \div 10\%$ и кобальта до $0,2\%$. Принципиальная технологическая схема получения никеля из сульфидных медно-никелевых руд приведена на рис. 2.39. Руды с содержанием суммы Ni и Cu более 5% , после соответствующей подготовки, направляются непосредственно на металлургическую переработку, а при содержании менее $1,5\%$ никеля (бедные руды) перед плавкой подвергают обогащению. Основной операцией обогащения является коллективная или коллективно-селективная флотация с получением коллективного медно-никелевого концентрата с содержанием Ni $4,4 \div 5,8\%$ и Cu $2,5 \div 2,8\%$; никелевого с $8 \div 9\% Ni$ и медного более $20\% Cu$.

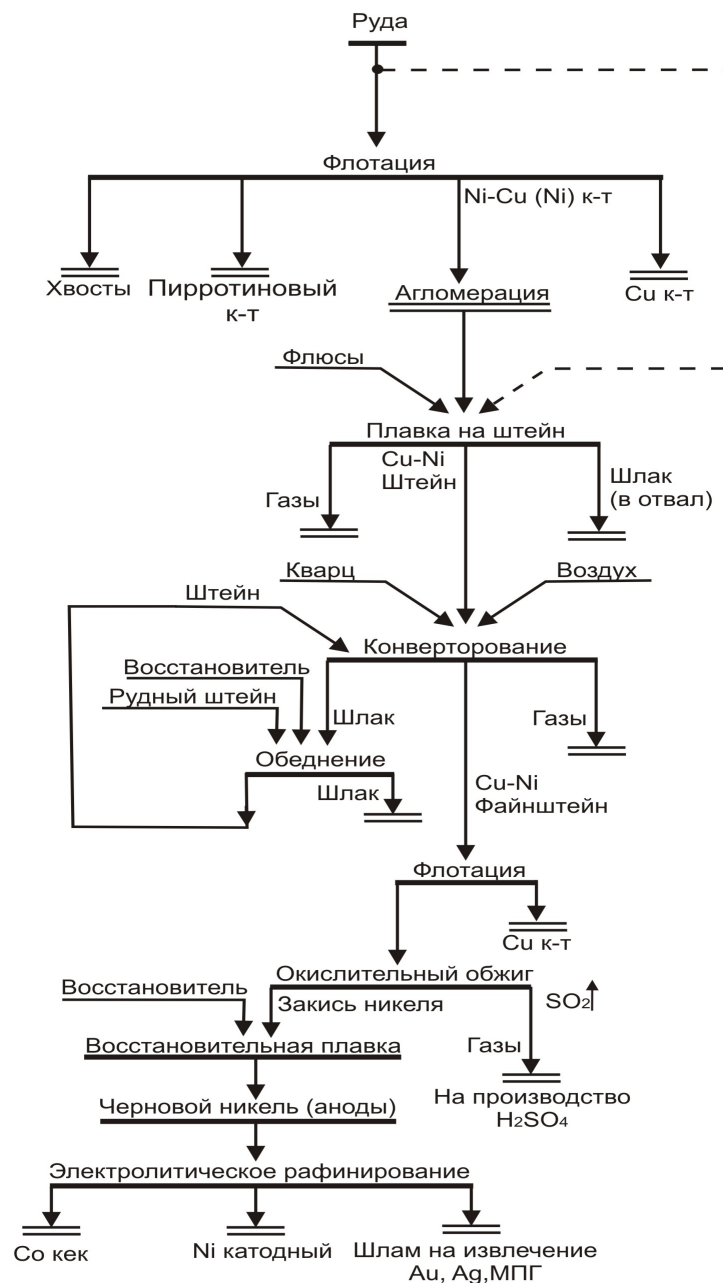


Рис.2.39. Технологическая схема переработки сульфидных медно-никелевых руд

Первой операцией металлургической переработки является плавка на штейн. Никелевый штейн это сплав сульфидов никеля и железа, в котором растворены эти свободные металлы. Такой штейн называют металлизированный, и он имеет следующий усреднённый состав, %: 15÷18 *Ni*; 60÷63 *Fe*; 0,4÷0,6 *Co*; 16÷20 *S*. Получение более богатого никелем штейна нежелательно, так как это приведёт к увеличению потерь никеля со шлаком. Плавку рудного сырья на штейн можно вести в шахтных, отражательных, электрических или руднотермических печах. Используют также плавку во взвешенном состоянии на подогретом, обогащённом кислородом дутьё.

Подготовка руды к плавке состоит из следующих технологических операций: дробление, сушка, агломерация, шихтовка.

Переработка окисленного никелевого сырья. Окисленные никелевые руды имеют следующий усреднённый состав, %: $0,3 \div 1,0 \text{ Ni}$; $0 \div 0,15 \text{ Co}$; $15 \div 17 \text{ SiO}_2$; $5 \div 65 \text{ Fe}_2\text{O}_3$; $2 \div 2,5 \text{ Al}_2\text{O}_3$; $1 \div 4 \text{ Cr}_2\text{O}_3$; $2 \div 25 \text{ MgO}$; $0,5 \div 2 \text{ CaO}$.

Окисленная никелевая руда без предварительного обогащения поступает на металлургическую переработку, в результате которой получают штейн. Плавку на штейн окисленных никелевых руд ведут в шахтных печах. Основная задача при шахтной плавке окисленных руд - максимальное извлечение никеля и кобальта в штейн и ошлаковывание пустой породы. Образование штейна из оксидного происходит в результате восстановления и сульфидирования никеля, кобальта и частично железа, содержащихся в руде в форме оксидов и силикатов. Поэтому плавку окисленных никелевых руд в шахтных печах называют восстановительно - сульфидизирующей. Шихта для такой плавки состоит из брикетов или агломератов, оборотов, флюсов и сульфидизатора, рис.2.40.

Так как окисленные руды являются силикатными, то в качестве флюса при плавке используют известняк. Сульфидизаторами железа и никеля служат гипс или пирит, а топливом – кокс.

В результате восстановления и сульфидирования сульфидно-металлическая фаза (Ni_3S_2 , FeS , CoS , Ni , Fe), сплавляясь, образует никелевый штейн. Выход штейна составляет $3 \div 8\%$ от массы руды. При взаимодействии оксидов пустой породы с оксидами железа происходит образование шлака в объёме $120 \div 130\%$ (обычно $95 \div 105\%$) от массы рудного сырья за счёт большого количества флюса (до 30% от массы руды). Оптимальный состав шлака, %: $44 \div 46 \text{ SiO}_2$; $18 \div 22 \text{ FeO}$; $15 \div 18 \text{ CaO}$; $8 \div 12 \text{ MgO}$; $4 \div 10 \text{ Al}_2\text{O}_3$. При плавке на штейн, содержащий $15 \div 18\% \text{ Ni}$, получают шлаки с содержанием $0,12 \div 0,2\% \text{ Ni}$. Извлечение никеля в штейн – $70 \div 85\%$, в шлак – до 25% .

Полученный при плавке руды в шахтной печи никелевый штейн подвергают конвертированию с целью получения фاینштейна за счёт окисления сульфидов железа и серы. При этом процесс ведут так, чтобы максимально окислить кобальт с переводом его в конвертерный шлак.

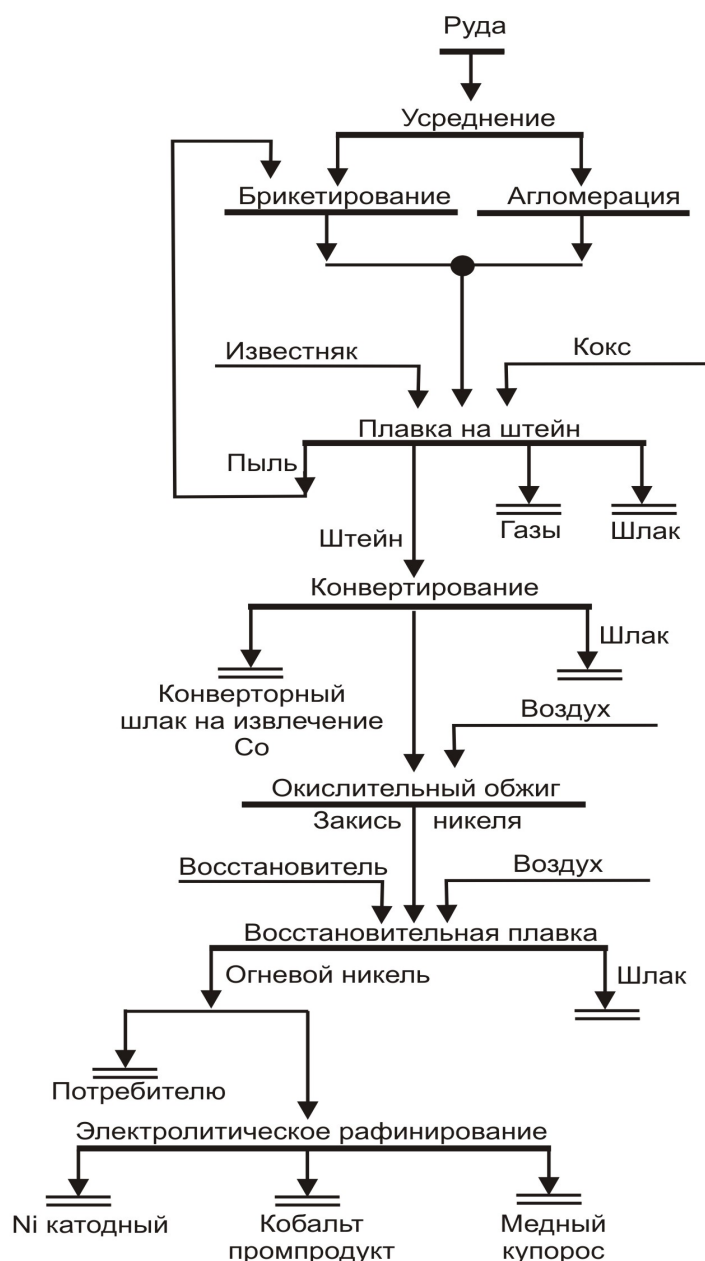


Рис. 2.40. Технологическая схема переработки окисленных никелевых руд

В качестве аппаратов для конвертирования используют горизонтальные конвертеры вместимостью 20÷30т. Продукты процесса конвертирования:

- никелевый файнштейн состава, %: 0,7÷1,2 *Ni*; 19÷21 *S*; 0,2÷0,4 *Fe*; 0,3÷0,5 *Co*; и до 2 *Cu*;

- конвертерный шлак состава, %: 76÷78 *Ni*; 0,2÷0,5 *Co*; 27÷30 *SiO₂*; 49÷53 *Fe*; до 3 *MgO*. Такие шлаки обедняют в специальных конвертерах или в электропечах с получением отвальных шлаков с содержанием, %: 0,14 *Ni* и 0,05 и *Co*, а также кобальтовый штейн (автоклавная масса), который содержит 4 ÷5 *Co* и 24÷30 *Ni*. Штейн направляют в кобальтовый передел для извлечения кобальта и никеля.

Никелевый файнштейн затем перерабатывают на никель огневого рафинирования.

По данным аналитической группы «*MetalTorg.Ru*» («Никелевая промышленность-современное состояние отрасли», 2001г.), мировое производство и потребление никеля в 2000г. выглядело следующим образом, табл.2.72.

Таблица 2.72. Производство и потребление никеля в мире, тыс.т

Страна, континент	Потребление	Производство
<i>Америка</i>	192	213
США	150	-
<i>Азия</i>	402	171
Япония	200	161
Китай	40	51
<i>Европа</i>	397	182
Германия	103	-
<i>Бывший Восточный блок</i>	97	312
Россия	21	221
<i>Океания</i>	-	156
Всего в мире	1123	1084

Мировое потребление никеля составляет более 1 млн.т/год. Наиболее крупными потребителями никеля являются Япония (18,3% от мирового потребления), США (13,8%), Германия (9,6%), Тайвань (7,7%) и Южная Корея (6,9%). На долю этих пяти стран приходится 56,4% мирового потребления никеля, табл.2.73.

В чистом виде и в виде сплавов никель применяется для изготовления химической и медицинской аппаратуры, деталей электронной и вакуумной техники. Сплавы на основе никеля характеризуются высоким электрическим сопротивлением и коррозионной стойкостью, повышенной жаропрочностью и жаростойкостью. Основными легирующими элементами в никелевых сплавах являются медь, марганец, хром, железо, молибден, кобальт, алюминий, кремний и другие.

Жаростойкие и жаропрочные никелевые сплавы - основной материал реактивной и ракетной техники. Почти половина никеля расходуется на производство нержавеющей стали. Производство нержавеющей стали является наиболее ярким индикатором спроса на никель, так как приблизительно 65÷70% производимого в мире никеля используется в этих целях (главным образом в виде ферроникеля). Порядка 15% никеля применяется для гальванопокрытий или в виде порошка в никель-кадмиевых батареях. Никель используется (~15%) также как легирующая добавка в производстве других сталей и других сплавов (в основном с медью).

Таблица 2.73. Динамика потребления никеля в мире, тыс.т

Страны, континенты	годы					
	1993	1994	1995	1996	1997	1998
<i>Европа</i>	282,5	329,6	377,7	328,1	364,9	298,6
Бельгия	22,8	22,3	27,1	23,9	24,6	30,6
Великобритания	29,8	38,0	41,9	42,2	37,6	33,8
Украина	3,0	1,6	0,3	0,3	0,3	0,3
Германия	75,0	87,8	106,1	86,0	93,4	92,0
Испания	16,8	25,7	29,5	20,4	30,1	28,2
Италия	38,5	44,0	49,0	44,0	49,5	56,6
Финляндия	26,8	30,4	36,2	30,1	43,9	45,8
Франция	36,5	44,4	49,4	43,4	48,3	66,8
Швеция	22,8	24,8	25,6	24,5	26,5	31,8
<i>Азия</i>	261,6	317,0	328,3	362,8	384,7	362,3
Китай	39,0	42,0	38,0	46,3	36,9	36,2
Тайвань	19,0	26,0	26,0	50,0	74,8	68,4
Южная Корея	33,2	41,1	46,1	50,3	66,5	67,8
Япония	157,2	181,1	195,9	187,1	177,4	161,0
<i>Америка</i>	151,1	167,2	190,1	184,6	163,7	191,0
Бразилия	12,2	14,2	15,3	15,4	14,9	16,8
Канада	13,9	16,9	24,2	22,8	11,2	11,0
США	122,1	131,0	147,8	143,1	134,1	159,0
<i>Африка</i>	9,9	14,9	13,6	22,5	15,2	15,6
<i>Россия</i>	95,1	66,7	68,5	32,1	34,8	34,8
<i>Всего в мире</i>	803,6	898,7	981,8	935,7	968,9	1007,6

Значительное количество никеля используется в процессах гальванического никелирования. Широкое применение находят медно-никелевые сплавы и другие известные сплавы, такие как *нихром* (65÷80 % Ni; 15÷30 % Cr), *хромель* (Ni, 9÷10 % Cr, 1% Co), *алюмель* (Ni, 1,8÷2,5 % Al; 1,8÷2,2 % Mn; 0,85÷2,0 % Si, иногда 0,06÷0,1 % Zr), *пермаллой* (Ni-Fe), *нимоник* (Ni-Cr-Ti-Al-Co и др.). Никель применяется и для изготовления щелочных железо-никелевых и никель-кадмиевых аккумуляторов, а также используется в производстве катализаторов.

Использование никеля по отраслям промышленности в среднем в мире в 2000г. и объемы его потребления по регионам приведены на рис.2.41.

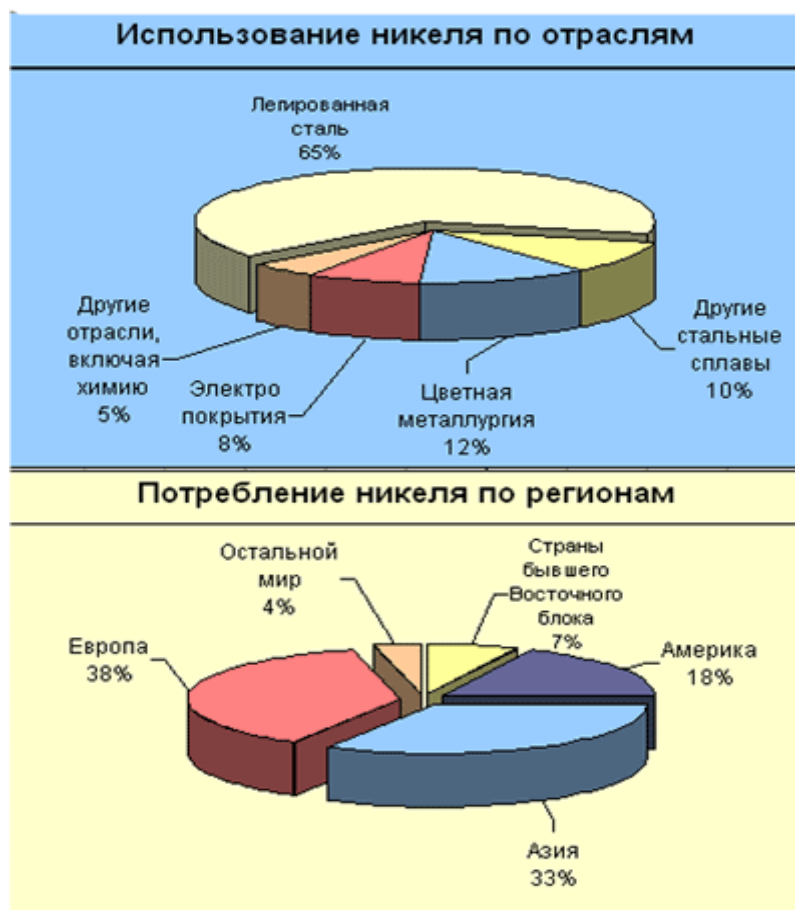


Рис. 2.41. Использование никеля по отраслям и потребление по регионам

Темпы роста добывающей промышленности никеля в мире составляют в 2002÷2006г. порядка 3÷4%. Это означает, что к 2007г. открытым способом будет добываться более 60 млн.т, а в подземных рудниках ~ 45 млн.т/год.

На территории Украины открыты и разведаны месторождения силикатных никелевых и железоникелевых руд с кобальтом. Забалансовые запасы составляют: никеля – 127,9 тыс.т, кобальта – 8,4 тыс.т. Добыча никеля в 1991г. составляла 5 тыс.т, кобальта – 316 т/год.

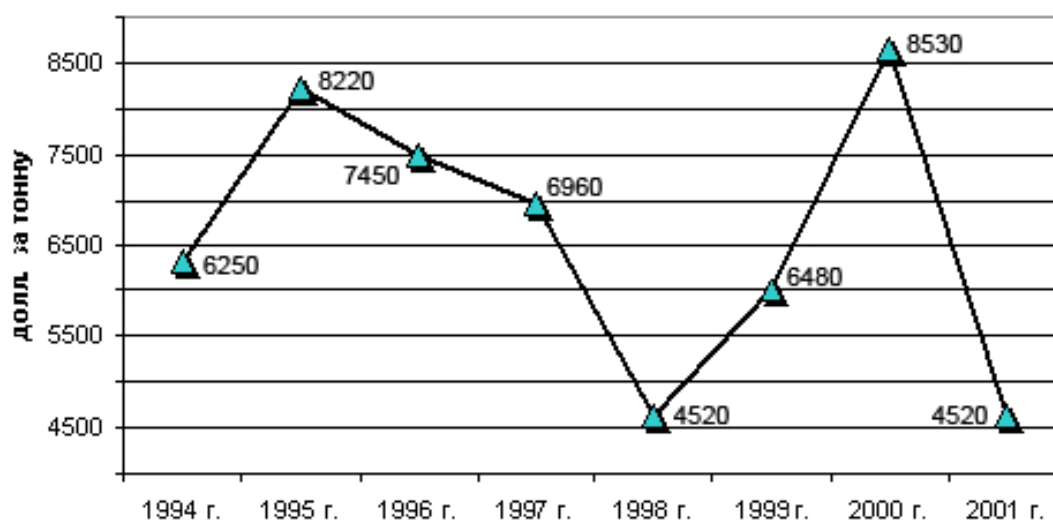


Рис. 2.42. Динамика среднегодовых цен на никель, ЛБМ

Цены на никель пережили минимум в начале октября 2001г. (4765 долл./т наличного товара), что было вызвано началом военных действий в Афганистане. Когда же стало ясно, что военные действия затянутся на длительное время, цены на никель продолжили свое падение, достигнув 17 октября 5055 долл./т.

Мировой рынок никеля, по оценке «*Macquarie Bank*», в среднесрочной перспективе испытает некоторый дефицит в основном из-за большого роста потребления металла в КНР, Восточной Европе и СНГ. По некоторым оценкам, мировое потребление никеля в ближайшее десятилетие ежегодно будет увеличиваться в среднем на 4,1%. При этом в экономически развитых странах этот показатель будет составлять 3,5%, а в КНР, Восточной Европе и СНГ, возможно, достигнет 9% (в Китае ожидается бурный рост производства нержавеющей стали).

2.6.9. ВОЛЬФРАМ

Вольфрам (W) – элемент VI побочной группы Периодической системы элементов, в соответствии с промышленной классификацией входит в подгруппу тугоплавких редких металлов. Содержание вольфрама в земной коре составляет $7 \cdot 10^{-3}\%$. Среди тугоплавких металлов вольфрам имеет самые высокие температуру плавления, модуль упругости и коэффициент теплопроводности. Металл серо-стального или серебристо-белого цвета. Вольфрам кристаллизуется в решётке ОЦК с периодом $a = 0,31647\text{нм}$ (α – вольфрам). Атомный номер вольфрама 74, атомная масса 183,85. Известны пять стабильных изотопов: ^{180}W , ^{182}W , ^{183}W , ^{184}W , ^{186}W и семь искусственных радиоактивных изотопов, в т.ч. используемые в качестве радиоактивных индикаторов ^{181}W ($T_{1/2}=145$ дней), ^{185}W ($T_{1/2}=74,5$ дня) и ^{187}W ($T_{1/2}=23,85$ часа). Конфигурация внешних электронов атома вольфрама $5d^4 6s^2$ [34,35].

Плотность вольфрама составляет 19300кг/м^3 , температура плавления $3395 \pm 15^\circ\text{C}$ (самый тугоплавкий металл), кипения $\sim 5930^\circ\text{C}$. Механические свойства вольфрама в большой мере зависят от чистоты металла. Ковку, волочение и прокатку вольфрама ведут при нагревании.

На воздухе вольфрам устойчив; заметное окисление металла наступает при $400 \div 500^\circ\text{C}$, при более высоких температурах происходит быстрое окисление. С азотом вольфрам реагирует при температуре выше 2000°C с образованием нитридов, которые в отсутствие нитрирующего агента разлагаются при нагревании до $700 \div 800^\circ\text{C}$.

Твёрдый углерод и углеродсодержащие газы при $1000 \div 1200^\circ\text{C}$ взаимодействуют с вольфрамом с образованием карбидов (WC , W_2C). Пары серы и селена, а также H_2S и H_2Se при температуре выше 400°C взаимодействуют с вольфрамом, образуя дихалькогениды WS_2 и WSe_2 .

Выявленные ресурсы вольфрама (включающие общие запасы и условно экономические ресурсы) в недрах 58 стран мира составляют почти 60% суммарных мировых ресурсов. Более половины их сосредоточено в Азии. На долю восьми наиболее обеспеченных выявленными ресурсами стран (Китай,

Казахстан, Россия, Канада, США, Киргизия, Боливия, Австралия) приходится почти 82% мировых выявленных ресурсов.

Общие запасы вольфрама 39 стран мира на начало 1999г. составляли 3.7 млн. т, из них подтвержденные – 2.4 млн.т. (табл. 2.74).

Мировые выявленные ресурсы вольфрама сосредоточены в более чем 730 месторождениях разнообразных генетических типов. Среди эндогенных месторождений выделяются грейзеновые, грейзеново-скарновые, скарновые, метаморфогенно-гидротермальные, гидротермальные. Экзогенные месторождения представлены в основном россыпями. Кроме того, в качестве выявленных могут рассматриваться ресурсы вольфрама в рапе соляных озер, таких как Сёрлс в США, Качи-Лагуна в Боливии и др. Ресурсы вольфрама в рассолах озера Сёрлс (штат Калифорния) оцениваются примерно в 200 тыс.т при его содержании 0.005÷0.008%.

Таблица 2.74. Ресурсы и запасы вольфрама на 1.01.1999 г. (тыс. т) и средние содержания WO_3 в рудах (%)

Страны, континенты	Ресурсы выявлен.	Запасы общие	Доля в мире, %	Запасы подтв.	Доля в мире, %	Содержание
Россия	2150	420	11.7	250	10.6	...
Европа	681	125	3.5	92	3.9	...
Австрия	60	30	0.8	24	1	0.5
Испания	120	36	1	20	0.9	0.3
Португалия	65	25	0.7	20	0.9	0.4
Франция	40	24	0.7	20	0.9	0.9
Азия	6711	2189	61.2	1473	62.6	...
Казахстан	2200	500	14	350	14.9	0.3
Киргизия	306	50	1.4	10	0.4	0.4
Китай	3300	1300	36.3	920	39.1	0.4
С. Корея	120	40	1.1	20	0.9	1.8
Ю. Корея	160	77	2.2	58	2.5	0.5
Таиланд	95	36	1	30	1.3	1
Узбекистан	130	85	2.4	32	1.4	0.6
Африка	306	22	0.6	6	0.3	...
Америка	2386	819	22.9	530	22.5	...
Боливия	300	100	2.8	53	2.3	0.8
Бразилия	48	20	0.6	20	0.9	0.5
Канада	1200	430	12	260	11.1	0.8
Мексика	60	35	1	14	0.6	0.5
Перу	130	38	1.1	34	1.4	0.8
США	500	180	5	140	6	0.2
Австралия	243	3	0.1	1	0	0.7
Итого	12487	3578	100	2352	100	...

Источник: ГНПП «Аэрогеология», Справочники «Минеральные ресурсы мира», 2000г

Весьма разнообразны минеральные разновидности вольфрамовых руд. В числе основных – вольфрамитовый, гюбнерит-сульфидный, касситерит-вольфрамитовый, молибденит-вольфрамитовый, шеелит-сульфидный, шеелитовый, молибденит-шеелитовый минеральные типы коренных руд.

По промышленной значимости и морфологическим особенностям рудных залежей выделяется пять геолого-промышленных типов месторождений, из которых в трёх основных заключено почти 98% мировых (без России) подтвержденных запасов вольфрама: 40,1% – в штокверковом (включающем в качестве подтипа грейзеновые месторождения), 37,3% – в скарновом, 20,5% – в жильном. Коренные месторождения стратиформного типа и россыпи имеют резко подчиненное значение, их доли составляют 1,1% и 1%, соответственно.

Скарновые месторождения имеют важное промышленное значение. Главные минералы известковых скарнов - пироксены и гранаты. Вольфрам в этих месторождениях представлен шеелитом, иногда молибдошеелитом $[Ca(W, Mo)O_4]$, присутствуют кальцит, доломит, флюорит, апатит, барит. Шеелиту иногда сопутствуют молибденит, пирит, халькопирит, галенит и сфалерит.

Штокверковые месторождения имеют широкое распространение и отличаются большими запасами. Основной минерал-вольфрамит, шеелит встречается редко, спутник-касситерит. В незначительных количествах встречаются висмутин, молибденит, берилл, сульфиды железа, свинца, цинка.

Из *жильных* месторождений наибольшее промышленное значение имеют: кварц-касситерит-вольфрамитовые; подчиненное - кварц-золото-шеелитовые и кварц-антимонит-шеелитовые, содержащие ферберит, антимонит, киноварь и барит.

Минимальное содержание триоксида вольфрама в рудах, при котором рентабельна их эксплуатация, составляет $0,14 \div 0,15\%$ для крупных месторождений и $0,4 \div 0,5\%$ для мелких. В эксплуатируемых крупных рудных месторождениях содержится от $0,2 \div 2\%$ WO_3 .

В рассыпных месторождениях содержание вольфрама значительно меньше, чем в жильных, и в настоящее время их промышленное значение невелико. Содержание триоксида вольфрама колеблется от одного до нескольких килограммов на 1 м^3 песков.

Минерально-сырьевая база вольфрамодобывающей промышленности мира характеризуется весьма высокой степенью концентрации. В восьми ведущих странах: Китае, Казахстане, России, Канаде, США, Киргизии, Боливии и Австралии – сосредоточено 81,5% мировых выявленных ресурсов и 84,4% – подтвержденных запасов вольфрама. Распределение запасов вольфрама по странам мира приведено на рис. 2.43.

Мировое производство триоксида вольфрама в концентратах, начиная с 1991г. неуклонно снижается. В 1995г. было произведено 30,8 тыс.т против 57,5 тыс.т в 1991г. или почти в 1,9 раза меньше. В 1996г производство вольфрама в концентратах по сравнению с 1995г. уменьшилось ещё на 11,4% - до 30,8 тыс.т, а в 1997г. ещё на 8% - до 25,1 тыс.т (табл. 2.75). Основная причина - снижение спроса со стороны потребителей, в основном из-за сокращения производства вооружений.

Добыча вольфрамовых руд и производство вольфрамовых концентратов в 1998г. осуществлялись в 18 странах мира (табл. 2.76). В суммарном объёме рудничного производства преобладают вольфрамитовые концентраты. Они производятся в таких странах, как Боливия, Монголия, Мьянма, Перу,

Португалия, Руанда. Вольфрамитовые и шеелитовые концентраты выпускаются во Вьетнаме, Китае, России и странах СНГ, Таиланде. Рудники Австрии и Бразилии производят только шеелитовые концентраты.

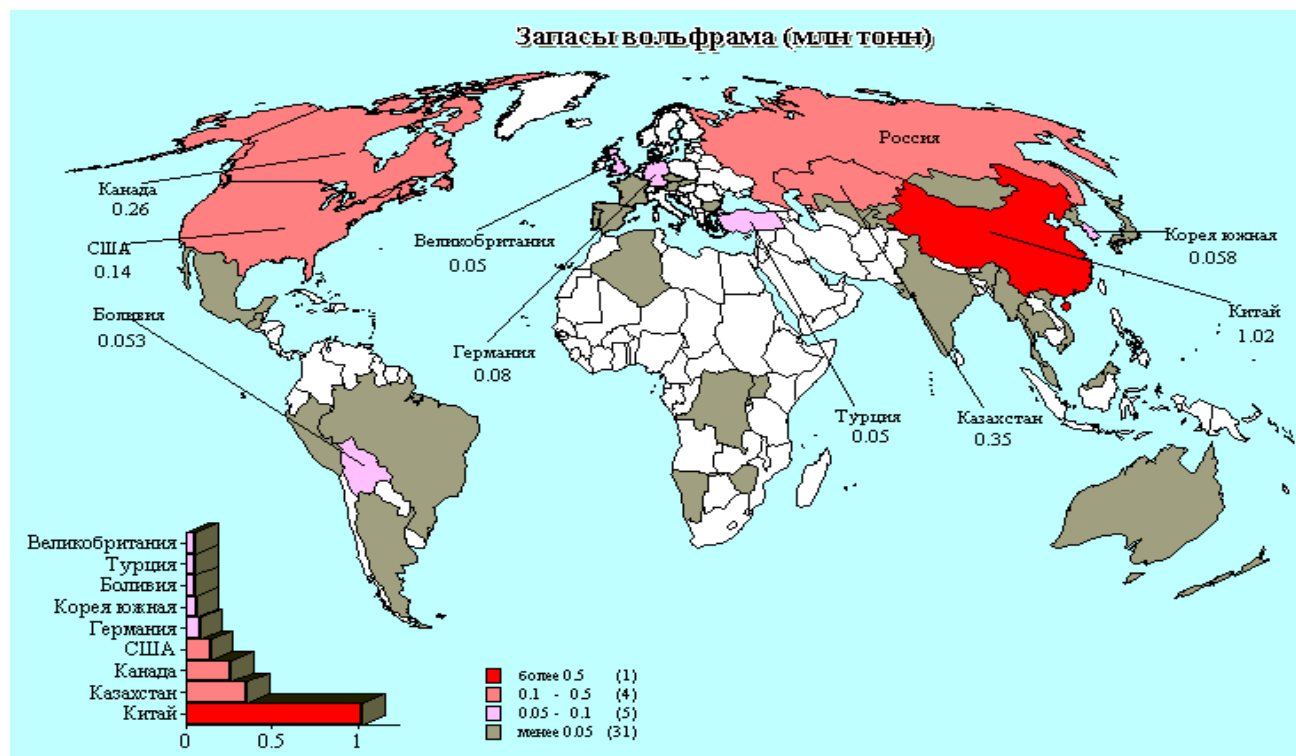


Рис. 2.43. Распределение запасов месторождений вольфрама в мире

Таблица 2.75. Производство в мире триоксида вольфрама (концентрат), тыс. т

Страны – основные производители	годы							
	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998
Всего в мире	57, 49	40, 86	35, 45	22, 455	30, 815	27, 29	25, 11	23, 04
в том числе:								
Россия*	13,1	10,8	8,8	4,5	4,2	4,5	1,6	3,2
Европа	2,78	2,07	1,53	0,14	1,61	2,21	2,47	2,18
Азия	35,33	24,52	18,34	21,17	25,56	25,30	22,03	20,43
Китай	31,52	20,81	15,0	18,1	22,81	21,815	20,14	24,7
С. Корея	2,50	2,50	2,40	2,35	1,95	1,70	1,55	1,43
Узбекистан	0,7	0,7	0,4	0,3	0,3	0,3	0,25	0,2
Африка	0,08	0,08	0,06	0,04	0,07	0,04	0,04	0,04
Америка	3,38	2,74	2,20	0,94	1,82	1,2	1,02	0,75
Боливия	1,54	1,35	0,90	0,46	0,66	0,58	0,51	0,5
Перу	1,55	1,01	0,95	0,26	0,73	0,33	0,28	0,08

Пять ведущих стран-производителей обеспечили в 1998г. почти 96% выпуска вольфрамовых концентратов, в т.ч.,%: Китай – 74,8; Россия – 11,6; Австрия – 4,1; Северная Корея – 2,7; Португалия – 2,5.

Таблица 2 76. Годовые мощности (1999г) по производству вольфрама ведущих компаний мира и их рудничное производство, тыс.т

Страны	Компании	Мощность	Производство руды
Китай	"China National Nonferrous Metals Industry Corp." ("CNNC")	20.0	4.0
	"Xiamen Tungsten Co."	6.0	4.5
	"China Huaxing Tungsten Corp."	5.0	1.5
Россия	Тырныаузский вольфрамо-молибденовый комбинат	1000*	
	АО «Лермонтовская горнорудная компания»	120*	2.0
Австрия	"Wolfram Bergbau und Huttengesellschaft mbH" ("WBH")	2.0	1.35
Португалия	"Beralt Tin and Wolfram Portugal SA"	2.0	0.83
Боливия	"International Mining Co."	0.5	0.2
	"Comibol"	...	0.2
Перу	"Minera Malaga Santolata S.A."	1.0	0.1

*перерабатываемой руды в год

Источник: ГНПП «Аэрогеология», Справочник «Минеральные ресурсы мира по состоянию на начало 1999 г.»

Производство вольфрамовой продукции, включающей выпуск различных вольфрамсодержащих материалов (вольфрамового порошка, прутка, ферровольфрама, карбидов вольфрама, его сплавов и соединений с другими веществами) из вольфрамовых концентратов или вольфрамовых полупродуктов (паравольфрамата аммония, ферровольфрама и др.), в наибольшем объеме осуществлялось в США, Японии, Китае и России.

Широкое применение вольфрама определяется его исключительными физическими свойствами (тугоплавкость, химическая стойкость и высокая механическая прочность, эмиссионная способность и светоотдача в накаливаемом состоянии), которые позволяют использовать его в производстве качественных сталей, сверхтвердых и кислотоупорных сплавов, карбидов, боридов и специальных материалов для многих отраслей промышленности. Важнейшей областью использования вольфрама является его применение в виде карбида вольфрама в производстве режущих и износостойких материалов, применяемых в металлообработке, горном деле, строительной индустрии. Вольфрамовая металлическая проволока, электроды и контакты используются в электронике, электротехнике (в осветительных и нагревательных приборах), а также при сварке. Разнообразные вольфрамовые продукты широко применяются в производстве различных видов вооружения и военной техники, теплопоглотителей, сплавов тяжелых металлов, материалов с высокой плотностью, суперсплавов для лопастей турбин, антикоррозионных покрытий и других изделий. В химической промышленности вольфрам находит применение в качестве катализаторов, а также сырья для производства неорганических пигментов и высокотемпературных смазочных материалов.

В производстве конечной вольфрамовой продукции используются как вольфрамовые концентраты, так и полупродукты их переработки. В последние

годы в мировой промышленности наметились тенденции к росту использования полупродуктов и сокращению доли вольфрамовых концентратов.

Стоимость различных видов вольфрамовой продукции и её потребление в некоторых странах иллюстрируют, табл. 2.77÷2.79, рис. 2.44, 2.45.

Таблица 2.77. Структура потребления вольфрама в 1999г, %

Виды вольфрамовой продукции	Западная Европа	Япония	США	Китай
Режущие и износостойкие материалы	62	45	60	40
Суперсплавы (легированные стали)	24	25	21	48
Продукты проката	6	10	15	4
Прочие виды	8	20	4	8

Таблица 2.78. Мировое потребление вольфрама (триоксид вольфрама), т

Основные страны - потребители	годы				
	1994	1995	1996	1997	1998
В с е г о	39685	40500	39090	38110	37450
в том числе:					
<i>Страны Запада</i>	26485	27100	25390	24250	22830
из них:					
Западная Европа	11655	11030	9500	9610	9680
США	7900	8025	7900	7650	7720
Япония	4830	5495	5390	5280	5430
<i>Прочие страны:</i>					
Китай	9200	9400	9500	9700	10100
Страны Восточной Европы и СНГ	4000	4000	4200	4210	4520

Таблица 2.79. Динамика среднегодовых цен на вольфрамовую продукцию на западноевропейском «свободном» рынке

Продукты	Цены	годы					
		1994	1995	1996	1997	1998	1999
Вольфрамитовый концентрат с мин. сод. WO ₃ 65%,	долл. за ед. сод. WO ₃ в 1 т.	41.54	61.75	52.52	47.2	44.19	40.07
Паравольфрамат аммония с мин. сод. WO ₃ 88.5%	долл. за ед. сод. WO ₃ в 1 т.	65.54	83.7	66.72	63.6	54.88	51.09
Ферровольфрам на базе сод. 75% W,	долл. за кг W	4.1	6.35	6.1	5.7	6.43	5.84

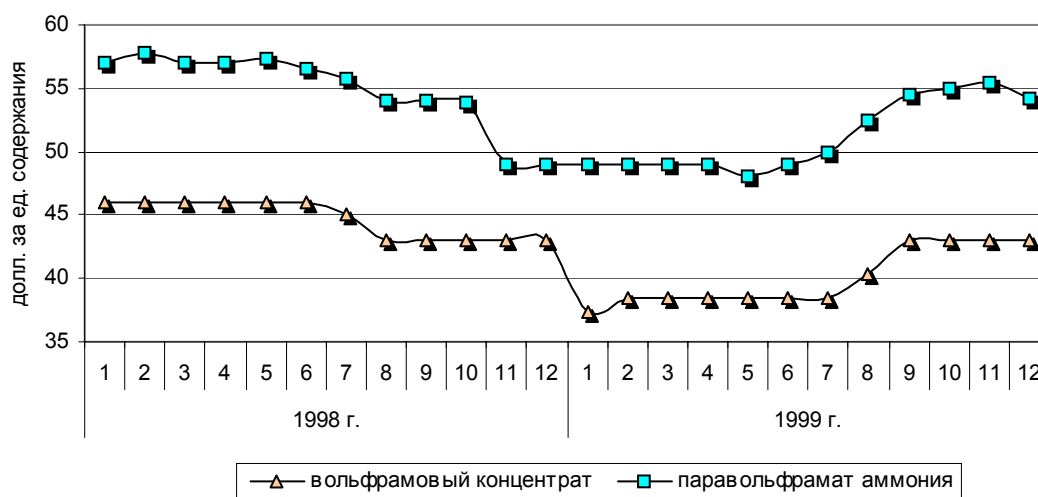


Рис. 2.44. Динамика среднемесячных цен на вольфрамитовый концентрат и паравольфрамат аммония

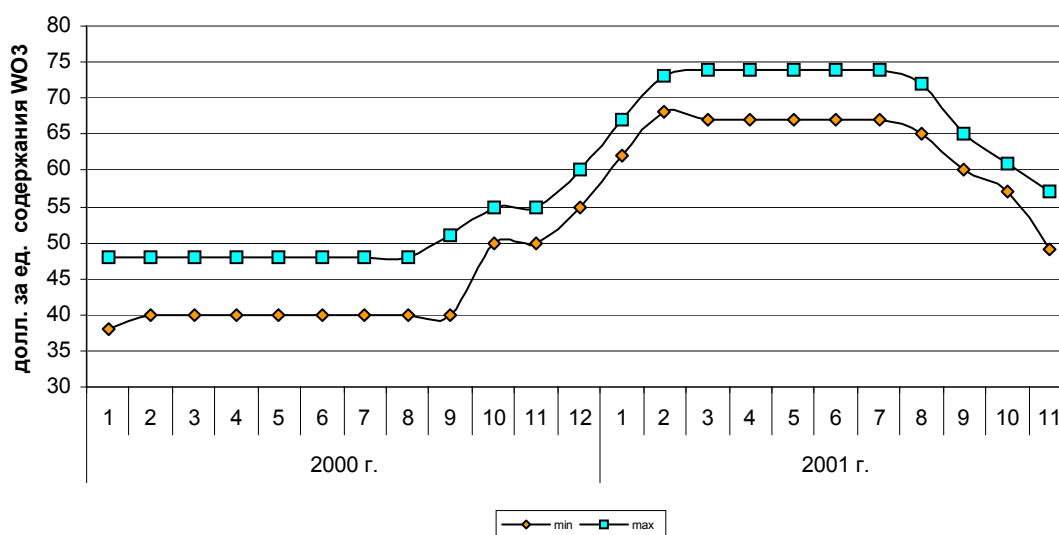


Рис. 2.45. Динамика цен на вольфрам в 65% концентрате

Технологическая схема получения вольфрама из природного сырья приведена на рис.2.46 [5].

Более 40% производимого вольфрама расходуется на изготовление *твердых сплавов*, которые представляют композиционный материал на основе карбида вольфрама, обладающего высокой твердостью и износостойкостью, с кобальтовой связкой.

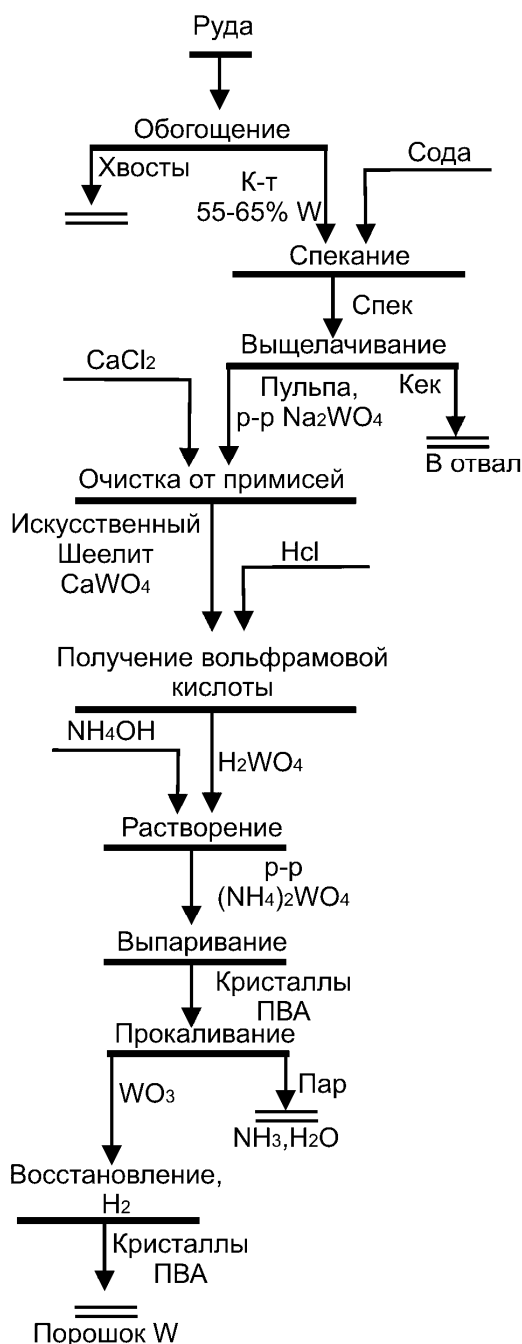


Рис. 2.46. Технологическая схема получения вольфрама из рудного сырья

Так, твёрдый сплав ВК8 имеет следующий химический состав: 92% WC и 8 % Co . Некоторые марки твёрдых сплавов содержат, кроме WC , карбиды титана, молибдена, тантала и ниобия. Кроме спечённых твёрдых сплавов, изготавливаемых методом порошковой металлургии, иногда (когда не требуется высокая прочность, а лишь сопротивление истиранию и твёрдость) применяют литые карбиды вольфрама.

Из твёрдых сплавов изготавливают рабочие части режущих и буровых инструментов, фильеры для волочения проволоки, штампы, прокатные валки, сохраняющие высокую износостойкость и твёрдость до температуры $1000\div 1100^{\circ}C$.

В последние десятилетия промышленно развитые страны (США, Япония, Швеция и др.) практически полностью перешли на использование т.н. *неперетачиваемых пластин*, которые имеют тот же состав, что и твёрдые сплавы (добавки *TaC* увеличивают прочность и пластичность твёрдых сплавов, что приближает их по свойствам к быстрорежущим сталям). При изготовлении многогранных неперетачиваемых пластин используется алмазная заточка режущих граней и в процессе эксплуатации режущие грани не перезатачиваются, а при затуплении одной грани инструмент поворачивают вокруг центральной оси на определенное количество градусов (в зависимости от числа граней) и обработка материала производится следующей гранью.

Металлический вольфрам[36]. Вольфрам в виде прутков, проволоки, листа и различных кованных деталей применяют в производстве электроламп, радиоэлектронике и рентгентехнике. Вольфрам – лучший материал для изготовления нитей и спиралей в лампах накаливания. Высокая рабочая температура ($2200\div 2500^{\circ}\text{C}$) обеспечивает высокую светоотдачу, а малая скорость испарения – длительный срок службы нитей. Из вольфрамовой проволоки изготавливают катоды прямого накала и сетки электронных генераторных ламп, катоды высоковольтных выпрямителей, подогреватели катодов косвенного накала электронных приборов.

Вольфрамовую проволоку и прутки используют в качестве нагревателей (работающих в атмосфере водорода, инертного газа или в вакууме) в высокотемпературных электрических печах. Вольфрамовую проволоку в паре с молибденовой применяют для изготовления термпар, работающих в интервале $1200\div 2000^{\circ}\text{C}$.

Жаропрочные, износостойкие и коррозионностойкие сплавы. К распространенным и уже давно используемым жаропрочным и износостойким относятся сплавы вольфрама с кобальтом и хромом, т.н. «стеллиты» ($13\div 15\% \text{ W}$, $23\div 35\% \text{ Cr}$, $45\div 65\% \text{ Co}$, $0,5\div 2,7\% \text{ C}$). Их применяют для покрытий (путем наплавки) клапанов авиадвигателей, лопастей турбин, экскаваторного оборудования, лемехов плугов и др.

Сплавы вольфрама с молибденом (в различном соотношении), а также его сплавы с другими тугоплавкими металлами (ниобием, танталом, рением) используют в качестве жаропрочных материалов в авиации и ракетной технике, где требуется высокая жаропрочность деталей машин, двигателей и приборов.

Контактные и «тяжёлые» сплавы. Сплавы вольфрама с медью ($10\div 40\% \text{ Cu}$) и серебром ($20\div 40\% \text{ Ag}$), изготовленные методом порошковой металлургии, сочетают в себе высокую электро- и теплопроводность меди и серебра с износостойкостью вольфрама. Вследствие этого их используют в качестве контактного материала для рабочих частей выключателей, электродов для точечной сварки и др.

К группе «тяжелых» относятся сплавы высокой плотности ($90\div 95\% \text{ W}$, $1\div 5\% \text{ Ni}$ и $1\div 4\% \text{ Cu}$), а также сплавы, в которых медь заменена железом или бором (сплавы ВНЖ и ВНБ). Эти сплавы применяют для изготовления роторов гироскопов, противовесов к рулям управления самолетов и ракет, радиационных экранов и контейнеров для хранения радиоактивных веществ.

Стали. До 50 % производимого вольфрама используют в чёрной металлургии для производства легированных сталей.

Вольфрамовые стали применяют, главным образом, как инструментальные. Из них важнейшие – быстрорежущие стали, в составе которых, %: 8÷20 *W*, 2÷7 *Cr*, до 2,5 *V*, 1÷5 *Co*, 0,5÷1 *C* (стали Р9 и Р18). Из быстрорежущих сталей изготавливают металлорежущий инструмент (резцы, фрезы, пилы, свёрла), фильеры, штампы, работающие в условиях ударных нагрузок. Применяют и другие инструментальные вольфрамовые и хромовольфрамовые стали с содержанием 1÷6 % вольфрама, 0,4÷2% хрома. Кроме того, вольфрам (в количестве 5÷9%) входит в состав магнитных сталей. Вольфрам вводят в сталь при плавке в форме ферровольфрама.

Химические соединения вольфрама. Вольфрамовая кислота применяется при изготовлении вольфрам-никелевых катализаторов, которые используются в органическом синтезе, в частности при получении синтетического бензина. Вольфрамат натрия применяют в производстве лаков и пигментов, а также в текстильной промышленности.

Дисульфиды и диселениды вольфрама применяют как смазочный материал для деталей трения в различных механизмах. Эти смазки превосходят графит и могут быть использованы в интервале температур от минус 45 до +700 °С.

В соответствии с основными областями применения вольфрама главными источниками вторичного вольфрамсодержащего сырья являются производство и применение твёрдых сплавов, металлического вольфрама, сплавов на его основе и быстрорежущих сталей.

Отходы твёрдых сплавов могут быть кусковыми и пылевидными. Кусковые отходы представлены браком заготовок и изделий, а также амортизационным ломом режущего инструмента и шарошечных долот (при использовании твердосплавного режущего инструмента норма возврата составляет 12% от напаянной твердосплавной пластины). Более половины вольфрама и кобальта, используемых на производство твёрдосплавного инструмента, уходят в пылевидные отходы при заточке. Пылевидные отходы имеют крупность менее 100 меш, причём частицы твёрдого сплава концентрируются в наиболее мелких фракциях.

Отходы металлического вольфрама и его сплавов представлены порошками, обрубками неповаренных концов штабиков, кусками прутков, браком спечённых заготовок и электродов, обрезью проката, обрывами и браком проволоки и спиралей, стружкой с операций механической обработки заготовок, шламами с операции шлифования и др. По химическому составу отходы сплавов представляют собой: прутки и проволока - из сплава 50% вольфрама и 50% молибдена; прутки - из сплава ВНБ; проволока и прутки - из сплавов, содержащих 2÷20% рения; прутки торированного вольфрама, содержащего 1,7% оксида тория.

При производстве различного инструмента из быстрорежущей стали от 20 до 40 % материала переходит в отходы в виде стружки.

Практически целесообразно перерабатывать все виды вольфрамсодержащих отходов. Так, в производстве быстрорежущих сталей широко используются вольфрамовые отходы: в шихте типичной плавки содержится 50÷70% лома и отходов, включая внутренние отходы производства.

Отходы металлического вольфрама могут добавляться в виде присадок в производствах специальных сплавов, литого карбида вольфрама, ферровольфрама, инструментальных сталей.

Пыли от заточки инструментов и шлифовальные пыли, содержащие SiC или Al_2O_3 , добавляют непосредственно в расплав при выплавке инструментальных сталей вместо шеелита или ферровольфрама. Так же используют шламы, сметки и отходы, содержащие такие примеси, как торий, цирконий и молибден.

2.6.10. Редкоземельные металлы

Редкоземельные металлы (РЗМ) подразделяются на две группы – иттриевую и лантаноидную (цериевую). Известно более 100 редкоземельных минералов, но практическое значение имеют: *монацит*, *ксенотим*, *бастнезит*, *иттросинхизит* и *лопарит*. Содержания оксидов РЗМ в этих минералах составляет: в лопарите – 30÷35%, в бастнезите – 70÷75%, в монаците – 55÷60%, в ксенотиме – 55÷62%[8].

Мировые запасы редкоземельных металлов оцениваются в 100 млн.т в пересчете на *ОКСИДЫ РЕДКО-ЗЕМЕЛЬНЫХ* (ОРЗ) металлов, т.е. имеется потенциальная возможность для удовлетворения спроса на них. Основными источниками редкоземельных металлов являются *бастнезит* из карбонатитовых месторождений, на добычу которого приходится примерно 70% производимого в мире редкоземельного сырья, а также *монацит* и *ксенотим*, добываемые из прибрежно-морских россыпей.

Основные промышленные типы месторождений – бастнезитовые карбонатиты и россыпи с монацитом и ксенотимом, реже – глинистые коры выветривания гранитов с РЗМ, сорбированными в ионной форме. По оценке «U.S. Geological Survey», природные запасы и база запасов редкоземельных металлов в мире по состоянию на конец 1999г. характеризуются следующими данными (в пересчёте на оксиды), табл. 2.80.

Таблица 2.80. Природные запасы РЗМ в мире, тыс.т

Страны	Запасы	Доля в мировых запасах, %	База запасов
Всего	103952	100	122858
Китай	43000	41,4	48000
Страны СНГ	19000	18,3	21000
США	13000	12,5	14000
Австралия	5200	5,0	5800
Индия	1100	1,1	1300
Канада	940	0,8	1000
ЮАР	390	0,4	400
Бразилия	280	0,26	310

Малайзия	30	0,03	35
Шри-Ланка	12	0,01	13
Прочие страны	21000	20,2	21000

Самым крупным в мире поставщиком редкоземельных металлов является Китай. В мировой редкометальной промышленности роль Китая в последние 20 лет неуклонно повышалась. В настоящее время (2002г) страна доминирует на этом рынке, на неё приходится почти 90% мирового производства редкоземельных металлов.

Горнодобывающий сектор редкометальной промышленности Китая можно разделить на два сектора: один из них представлен предприятиями, расположенными на юге страны, а второй – на севере. В южном секторе в провинциях Цзянси и Гуандун используются в качестве сырья адсорбционные руды и производятся тяжелые редкоземельные металлы и металлы средней массы. Наиболее крупным предприятием здесь является компания «*Shanghai Yuelong Non Ferrous Metal Co Ltd.*», чьи суммарные мощности по производству редких земель составляют 20 тыс.т/год. В северном секторе (провинции Баотоу и Сичуань) в основном на базе бастнезитовой руды производятся более легкие металлы редкоземельной группы. Наиболее крупными предприятиями здесь являются компании «*Baotou Iron*», «*Steel and Rareearths Corp.*» и «*Gansu Rareearth Corp.*». Суммарные мощности по производству РЗМ здесь составляют 50 тыс. т/год.

В 1996г. добыча редкоземельной руды в Китае увеличилась по сравнению с 1995г. на 15% и составила - 55373 т (по содержанию оксидов РЗМ). Производство же редкоземельной продукции за это время возросло на 13% - 45338 т. Значительно увеличилось производство индивидуальных оксидов редкоземельных металлов, главным образом из-за роста мирового спроса на оксиды *ниодима* и *лантана*. Экспорт РЗМ из Китая с 1994г. по 1997г. вырос в 1,9 раза и достиг 31,4 тыс.т. При этом увеличился экспорт разделённых РЗМ и их силицидов, в то время как экспорт сырьевых продуктов (хлоридов и ионно-абсорбционных руд) сократился.

В 1998г. предприятиями Китая было выпущено 40 тыс.т хлоридов редких земель (в пересчете на оксиды РЗМ) и 9,5 тыс.т ионных оксидов. Производственные мощности китайских заводов достигают 110 тыс.т (в пересчете на оксиды). Крупнейшим продуцентом редкоземельного сырья в этой стране является компания «*Baotou Steel Corp.*». По оценке западных экспертов, в 1993÷1996г. на поставки из Китая пришлось около половины всех редкоземельных концентратов, промежуточных продуктов и оксидов РЗМ, поставленных на мировой рынок.

В 1999г. была организована новая крупная холдинговая корпорация «*China Rare Metals and Rare Earth Group*» по добыче и производству редких и редкоземельных металлов, объединившая в себе все горнодобывающие, металлургические и научно-исследовательские предприятия и организации.

По данным геологической службы США, производство редкоземельных металлов в Китае в 1999г. составило 65 тыс.т в пересчёте на оксиды РЗМ, при

этом производство иттрия (в пересчете на оксид) составило 2,2 тыс.т, что соответствует почти 92% его мирового выпуска.

Основным покупателем китайской редкоземельной продукции является Япония (в 1996г. - 57% китайского экспорта), менее США и Франция (по 15% от общего импорта РЗМ в эти страны). Характеристика китайского рынка РЗМ продукции приведена ниже (табл. 2.81).

Таблица 2.81. Характеристика китайского рынка редкоземельных металлов, т (по содержанию оксидов РЗМ)

Показатели	годы			
	1994	1995	1996	1997
Производство	28000	40000	45338	46500
в том числе:				
разделенных РЗМ	5015	8550	11280	14742
прочие продукты	22985	31450	34058	31758
Потребление	4380	4450	4950	15070
в том числе:				
металлургия	4380	4450	4950	4960
Нефтепереработка	2940	3200	3500	3710
Производство новых материалов	700	1130	1600	1850
Производство стекла и керамики	1100	1300	1400	1540
Прочие сферы	1880	2920	3080	3010
Экспорт	16000	27000	30800	31400
в том числе:				
разделенных РЗМ	4040	6738	9600	12450
прочих продуктов	11960	20262	21200	18950

Производство оксидов РЗМ в концентратах приведено в табл.2. 82.

Таблица 2.82. Производство оксидов РЗМ в мире

Страны	Промышленные типы	1990г.		1998г.	
		тонн	%	тонн	%
Китай	бастнезит (80÷85%), ионные руды (10÷15%), монацит (2÷5%), ксенотим (около1%)	16480	29	55373	70
США	бастнезит (90÷95%), монацит (5÷10%)	24813	44	20400	26
Австралия	монацит	7975	14	-	-
Индия	монацит	2475	4	2700	3
Малайзия	ксенотим, монацит	2055	4	340	

Бразилия	монацит	1100	2	200	
Таиланд	монацит, ксенотим	385		-	
Шри-Ланка	монацит	110		120	
Другие страны	монацит	800	1,4	125	
Итого		56200	100	79260	100
в том числе:					
бастнезит		33100	55÷60	67300	85
монацит		17700	30÷35	4000	5÷6
ксенотим		260	1	400	1
ионные руды		5000	8÷10	7500	8÷10

Основные области применения РЗМ – катализаторы крекинга нефти (нитраты РЗМ), производство высокопрочного чугуна, низколегированных сталей и спечсплавов (силициды и *мишметалл* – 96% сплав РЗМ, содержащий 45÷51% церия, 23÷26% лантана, 15÷19% неодима, 4÷6% празеодима и 1÷2% других РЗМ), а также стекольная и керамическая промышленности (смесь оксидов цериевых РЗМ). В последние годы быстрыми темпами росло потребление РЗМ в производстве автокатализаторов (церий, лантан), постоянных магнитов (неодим, самарий), никель-гидридных батарей (мишметалл), в электронике (РЗМ иттриевой группы). Области применения РЗМ в основных странах-потребителях в 1999г. выглядела следующим образом (табл.2.83).

Таблица 2.83. Структура потребления редкоземельных металлов (% от общего объёма потребления)

Области применения	Всего в мире	в том числе :			
		США	ЕС	Япония	КНР
катализаторы	28,2	47,3	36,2	8,5	25,7
стекольная промышленность	27,7	26,5	35,2	48,6	9,8
металлургия	27,1	13,7	11,1	3,6	43,8
магниты	5,6	5,4	3,4	17,8	3,8
керамика	4,8	4,0	7,4	14,5	1,5
люминофоры	3,4	2,0	5,3	5,9	3,6
прочие области	3,2	1,1	1,4	1,1	11,8

Суммарное потребление оксидов РЗМ в зарубежных странах в 1997г. оценивалось в 66 тыс.т.

Для редкоземельных магнитов, автокатализаторов и никель-гидридных батарей в ближайшей перспективе темпы роста потребления составят, вероятно, не менее 10÷15%.

Динамика потребления РЗМ в основных странах-потребителях приведена в табл. 2.84.

Таблица 2.84. Динамика потребления РЗМ в мире, т

Страны	годы						
	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996
США	28100	22199	21400	17000	18200	25400	26000
КНР	7256	8286	9270	9890	11000	13000	14530
Япония	5432	5632	5722	6430	6900	7654	9350

Крупнейшими потребителями РЗМ являются США, Япония и Китай. Рост спроса в этих странах связан с развитием производства радиотелефонов и гидридных аккумуляторных батарей (мишметалл), фотоаппаратов (оксид лантана), абразивов для обработки оптического стекла (оксид церия) и др.

Как отмечает «Roskill's Letter from Japan», в группе редкоземельных элементов рост спроса в 2000г. отмечался для оксидов неодима и диспрозия ввиду высоких потребностей в них в сфере производства магнитов. С 1990 по 1999г. спрос на оксид неодима увеличился, по оценке, с 682 до 6316 т, спрос на оксид диспрозия – с 42 т до 405 т.

В 2000г. потребление РЗМ в сфере очистки выхлопных газов автомобилей составил, по оценке, 4 тыс.т. В производстве полировальных порошков было использовано 11,5 тыс.т оксидов РЗМ.

По прогнозу экспертов фирмы «Roskill», в ближайшие 3÷4 года спрос на редкие земли на мировом рынке будет расти на 5÷9% в год и к 2004г. впервые превысит уровень в 100 тыс.т/год (в пересчете на оксиды РЗМ). Помешать этому может лишь замедление темпов роста производства телекоммуникационного оборудования и компьютеров.

Как полагают эксперты «Roskill», в ближайшие три года спрос на оксиды РЗМ в производстве полировальных порошков может повысится до 16÷17 тыс.т. Расширится также спрос со стороны производства телевизионных и компьютерных экранов, а также мощных трехцветных ламп.

Однако мировые цены на РЗМ во многом будут определяться влиянием Китая на мировой рынок этих металлов, табл. 2.85.

Таблица 2.85. Цены на РЗМ в мире (1999г)

Редкоземельные металлы		Оксиды			Металлы		
		Содержание, %	Цена, долл./кг		Содержание, %	Цена, долл./кг	
			мин.	макс.		мин.	макс.
Лантан	<i>La</i>	99,9÷99,999	12	14	99-99,99
Церий	<i>Ce</i>	98÷99,99	12	33	99,5	21	40
Празеодим	<i>Pr</i>	96÷99,5	7	18	97-99	14	15

Неодим	<i>Nd</i>	96÷99,99	14	120	99-99,9	17	19
Самарий	<i>Sm</i>	96÷99,9	13	32	96	55	65
Европий	<i>Eu</i>	99÷99,99	220	240	99,99		
Гадолиний	<i>Gd</i>	99÷99,99	22	26	99,99		
Тербий	<i>Tb</i>	99÷99,99	150	170	99-99,9	335	690
Диспрозий	<i>Dy</i>	95÷99,99	50	120	99-99,99	63	140
Эрбий	<i>Er</i>	99÷99,99	46	320	99,9	255	
Иттербий	<i>Yb</i>	99,9	82	91	99÷99,9	260	320
Лютеций	<i>Lu</i>	99÷99,99	1500	2500	99,9		
Иттрий	<i>Y</i>	99,9÷99,999	22	25	99÷99,9	71	86

2.6.11. Тантал

Тантал (Ta) – химический элемент V группы Периодической системы Д.И.Менделеева с атомным номером 73 и атомной массой 180,9479. Конфигурация внешних электронных оболочек атома $5s^25p^65d^36s^2$. Тантал – металл серого цвета со слабым свинцовым оттенком, относится по классификации к тугоплавким редкоземельным металлам, имеет объёмноцентрированную кристаллическую решётку с параметром $a = 0,3296$ нм. В природе встречается в виде двух изотопов ^{181}Ta (99,9877%) и ^{180}Ta (0,0123%). Известны также 13 искусственных радиоактивных изотопов, важнейшими из которых являются ^{179}Ta ($T_{1/2} = 600$ дней) и ^{182}Ta ($T_{1/2} = 115$ дней). Физические и механические свойства тантала приведены ниже в табл. 2.86, 2.87.

Таблица 2.86. Физические свойства тантала

Плотность при температуре 20°C	кг/м ³	16600
Температура, плавления кипения	°C	3014 5500
Удельная теплота, плавления испарения при $T_{\text{кипения}}$	кДж/кг	173,7 4233,4
Теплопроводность при температуре, °C 27 1727 2727	Вт/м•K	52,1 60 67
Удельная теплоёмкость при температуре, °C 0 500 1600	Дж/кг•K	142,35 146,54 234,56

Удельное электросопротивление (99,9% Ta) при температуре, °C		
0		
27		0,13
627	мкОм•м	0,15
1227		0,42
2950		0,62
		1,08
Магнитная характеристика	Парамагнитен	

Таблица 2.87. Механические свойства тантала

Временное сопротивление разрыву, σ_b в отожжённом состоянии в холоднодеформированном состоянии	МПа	280÷300 660÷1400
Относительное удлинение, в отожжённом состоянии в холоднодеформированном состоянии	%	25÷35 2÷20
Твёрдость по Бринеллю в отожжённом состоянии	МПа	500
Коэффициент Пуансона		0,35

Тантал относится к малораспространённым элемента, среднее содержание его в земной коре (кларк) – $2,5 \cdot 10^{-4}\%$ по массе, в ультраосновных породах – $10^{-6}\%$, основных – $4,8 \cdot 10^{-5}\%$, кислых – $3,5 \cdot 10^{-4}\%$ [37]. Известно около 20 собственных минералов тантала и более 60 минералов, содержащих тантал. Во всех минералах тантал всегда находится с ниобием вследствие сходства их физических и химических свойств.

Источником получения танталовых концентратов являются танталовые (тантолит-колумбитовые) руды, в которых соотношение $Ta_2O_5 : Nb_2O_5 \geq 1$ и комплексные тантало - ниобиевые (пироксеновые, лапаритовые и др.) руды с соотношением $Ta_2O_5 : Nb_2O_5 \geq 1-4 \div 1-20$. В танталовых рудах содержится в среднем $0,012 \div 0,03 Ta_2O_5$, реже 0,24, в комплексных тантало-ниобиевых рудах – $0,02 \div 0,05\%$. Танталосодержащие минералы обладают высокой плотностью – $4100 \div 8300 \text{ кг/м}^3$. В связи с этим основной метод обогащения руд-гравитационный (отсадочные машины, концентрационные столы, винтовые сепараторы) для доводки используют флотацию и химические методы.

Для руд, содержащих радиоактивные минералы (пироксеновые, гатчеттолитовые) применяют предварительную радиометрическую сортировку кускового материала для удаления в отвал пустой породы. За рубежом значительным источником танталового сырья является танталосодержащие шлаки оловянных заводов. На мировом рынке танталосодержащего сырья основные товарные продукты - танталовые концентраты с содержанием $37 \div 65\% Ta_2O_5$. В табл. 2.88 и 2.89 приведены данные по запасам и потреблению тантала за период 1993÷1998г.г.

Для получения металлического тантала из его соединений применяются следующие способы:

- *карботермический* - восстановление пентоксида тантала углеродом;

- *металлотермический* - восстановление пентоксида тантала алюминием и кальцием; простых и комплексных галогенидов тантала металлами или водородом;
- *восстановление* пентоксида тантала электролизом в расплавленных средах.

В настоящее время в промышленности тантал преимущественно получают натриетермическим способом- восстановлением из фтортанталата калия (K_2TaF_7) с использованием натрия или из пентоксида электролизом. В связи с высокой температурой плавления тантала ($\sim 3000^\circ\text{C}$) при восстановлении из соединений его получают в виде порошка или спекшейся губки.

Таблица 2.88. Запасы пентоксида тантала и среднее содержание его в рудах (1998г)

Континент, страна	Запасы, тыс.т		Доля от мировых подтвержденных запасов, %	Содержание Nb_2O_5 , %
	общие	Подтвержденные		
Европа	13050	11850	15,44	...
Франция	12500	11500 ^{*)}	14,98	0,01 ^{*)}
Азия	64100	34700	45,21	...
Казахстан	3200	2600	3,39	0,01 ^{*)}
Китай	19900	7600	9,9	0,02 ^{*)}
Северная Корея	30000	15000	19,54	0,01*
Таиланд	9200	8600	11,21	0,04 ^{*)}
Африка	36130	23000	29,97	...
Демократическая Республика Конго	4500	1800	2,35	0,04 ^{*)}
Египет	11000	10200	13,29	0,02 ^{*)}
Зимбабве	3000	900 ^{*)}	1,17	0,05 ^{*)}
Мозамбик	8800 ^{*)}	5600 ^{*)}	7,3	0,02 ^{*)}
Нигерия	5530 ^{*)}	3200	4,17	0,04 ^{*)}
Америка	3200	2700	3,52	...
Океания и Австралия	9100	4500	5,86	...
Австралия	9100	4500	5,86	0,07 ^{*)}
Итого	125580	76750	100	...

^{*)} Оценка

Таблица 2.89. Динамика производства танталовых концентратов (в пересчете на металл), в мире, т

Континент, страна	годы					
	1993	1994	1995	1996	1997	1998
Европа	6	6	6	6	5,5	5,5
Испания	5	6	6 ^{*)}	6 ^{*)}	5,5	5,5 ^{*)}
Азия	131	131	163	167	170	146,8
Казахстан	40	40	60 ^{*)}	60	60	60
Китай	90	90	100 ^{*)}	100	100	76,8
Таиланд	1	1	3 ^{*)}	7	10	10

Африка	42	84	102	31	24	109,7
Руанда	1	20	20 ^{*)}	10	7	69,8 ^{*)}
Эфиопия	17	26	30 ^{*)}	16	12	34,9
Америка	60	90	100	80	93	122,1
Бразилия	60	60	70	50	60	87,2
Канада	0	30	30 ^{*)}	30	33	34,9
Океания и Австралия	170	170	180	280	354	303,5
Австралия	170	170	180 ^{*)}	280	354	303,5
Итого	409	481	551	564	646,5	687,6

^{*)} Оценка

Основные области применения тантала – электроника (55% суммарного потребления), производство твёрдых сплавов (20%), химическое оборудование (15%), суперсплавы (8%), другие области (2%). В электронике тантал используется при производстве электролитических конденсаторов, широко применяемых в компьютерах, телевизорах, сотовых телефонах и контрольно-измерительных приборах. В Японии на производство конденсаторов приходится до 90% всего потребляемого тантала. Более 65% тантала используется в виде чистого металла в порошках и слитках, остальное – в виде пентоксида, карбида и др. соединений. Тантал в виде порошка и проволоки потребляется при производстве конденсаторов (ТЭКов). Карбиды тантала используются для производства инструментов из сверхтвёрдых сплавов, а оксид тантала - в производстве оптического стекла, монокристаллов и электронных компонентов. В табл. 2.90. приведена динамика потребления тантала за период 1990÷1999г.г.

Таблица 2.90. Динамика потребления тантала в странах, т

Страны	годы								
	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1999
Всего	908	909	906	1034	1016	1306	1212	1495	1800
США	390	370	375	410	430	515	490	500	550
Япония	239	274	217	225	255	315	322	334	352
Другие страны	279	265	314	399	331	476	400	661	898

Цены на танталовые концентраты с базисным содержанием 30% Ta_2O_5 с 1996г. до середины 2000г. на западноевропейском «свободном» рынке колебались в пределах 61,73÷69,45 долл./кг содержания Ta_2O_5 .

В 2001г. концентраты вышеуказанного сорта котировались по 397÷529 долл./кг Ta_2O_5 . Подорожал и колумбитовый концентрат, содержащий 6÷8% Ta_2O_5 , – с 6,61 долл./кг содержания $Ta_2O_5 + Nb_2O_5$ в 1996÷1999 г. до 12,12÷15,43 долл. в 2001г.

Мировые природные запасы танталовых руд ограничены, и в условиях роста спроса на тантал возникла необходимость разработки бедных месторождений этого металла. В результате издержки производства на рудниках возросли, что вызвало рост цен на танталовый концентрат (44% пентоксид тантала) в 2001г.

В табл.2.91. приведены цены на некоторые виды металлической танталовой продукции.

Таблица 2.91. Цены на некоторые виды металлической танталовой продукции, долл./кг (1998г)

Продукты	Западноевропейский рынок	Рынок США
Порошок для конденсаторов	300,51 ÷ 532,31	221,83 ÷ 397,48
Прокат	332,86 ÷ 473,54	222,71 ÷ 332,73
Проволока	397,96 ÷ 553,48	375,62 ÷ 553,24

2.6.12. НИОБИЙ

Ниобий (Nb) - химический элемент V группы Периодической системы Д.И.Менделеева с атомным номером 41 и атомной массой 92,9064. Конфигурация внешних электронов атома ниобия – $4d^4 5s^1$. Ниобий – металл серебристо-серого цвета, имеет один природный изотоп $^{93}\text{Nb}(100\%)$ и по классификации относится к тугоплавким редкоземельным металлам. Кристаллическая решётка его объёмноцентрированная кубическая с параметром $a = 0,3294$ нм. Недостроенность электронного подуровня $4d$ и появление электронов на уровне $5s$ характеризуют ниобий как элемент переходной группы и определяют его физические, химические, механические и другие свойства (табл. 2.92, 2.93) [37].

Таблица 2.92. Физические свойства ниобия

Плотность при температуре 20°C	кг/м ³	8570
Температура, плавления кипения	°C	2469 4927
Удельная теплота, плавления испарения при T _{кипения}	кДж/кг	296,6 7359,1
Теплоёмкость при температуре 20÷25°C	Дж/(моль•К)	24,6
Удельное электросопротивление(99,9% Nb), при температуре,°C 0 20	мкОм•см	15,22 16
Температурный коэффициент электросопротивления	K ⁻¹	3,95•10 ⁻³

Таблица 2.93. Механические свойства ниобия

Временное сопротивление разрыву при температуре 20 800	МПа	342 312
Относительное удлинение, при температуре 20 800	%	19,2 20,7
Твёрдость по Бринеллю при температуре 20°C отожжённого листа литого	МПа	735 750

Технологические свойства ниобия. Важным преимуществом ниобия по сравнению с другими тугоплавкими металлами (вольфрамом, молибденом, хромом и др.) являются его исключительные технологические качества. Ниобий прекрасно деформируется в холодном состоянии и допускает обжатие до 90%, прекрасно сваривается всеми видами сварки, хорошо паяется.

По данным Горного отдела Министерства внутренних дел США, мировые подтвержденные запасы ниобия к концу 1998 г. составляли 3,59 млн. т, в том числе 3,3 млн.т (92,8%) приходилось на месторождения Бразилии, из которых месторождение Ароша (Барейро) является уникальным по масштабам и качеству запасов (содержание пентоксида ниобия в руде достигает 2,5%). Значительные запасы ниобия сосредоточены также в месторождениях Канады, Нигерии, ДР Конго и Австралии. Соответственно на эти страны приходятся и основные объёмы добычи. Основными геолого-промышленными типами ниобиевых месторождений, с которыми связано 94% мировых подтверждённых запасов этого металла, являются карбонатиты и коры их выветривания. Около 6% запасов сконцентрировано в месторождениях, связанных с редкометальными щелочными гранитами, нефелиновыми сиенитами, пегматитами.

Ниобийсодержащими природными минералами, имеющими промышленное значение, являются пирохлор, колумбит и танталит. Небольшое количество ниобия извлекается также из оловянных шлаков. Мировые запасы ниобия сосредоточены в основном в пирохлоровых рудах. На пирохлор в 1999г. приходилось около 96,5% всего добытого ниобия. Запасы пентоксида ниобия в странах на начало 2000г. и наиболее крупные месторождения мира приведены в табл. 2.94.

Таблица 2.94. Запасы пентоксида ниобия в мире

Страны	Основные месторождения	Геолого-промышленные типы	Общие запасы		Подтвержденные запасы		Содержание, %	Производство ниобия в концентратах (1997 г.)	
			тыс. т	%	тыс. т	%		тыс. т	%
Америка			15190	84,6	5415	82,7		29208	99,3
Бразилия	Всего		13440	74,9	4840	73,9	2,5-2,85	25921	88,1
	Араша	кора выветривания карбонатитов	11540	64,3	4330	66,1	2,5	21986	74,8
	Каталан	кора выветривания карбонатитов	700	3,9	250	3,8	1,74	3871	13,1
Канада	Всего	1750	9,7	975	8,8	0,66-0,73	3287	11,2	
	Сент-Оноре	карбонатиты	470	2,6	330	5,0	0,66-0,73	3287	11,2
Габон	Мабуни	кора выветривания карбонатитов	1000	5,6	500	7,6	1,7	-	-
ДР Конго	Всего		650	3,6	130	2,0	1,34-2,3	-	-
	Луэш	кора выветривания карбонатитов	400	2,2	100	1,5	1,34	-	-
Азия			590	3,3	185	2,8
Китай	Баюнь-Обо	карбонатиты	540	3,0	160	2,4	0,12-0,14
Европа			115	0,6	110	1,7
Финляндия	Всего		100	0,5	100	1,5	0,3
	Сокли	кора выветривания карбонатитов	100	0,5	100	1,5	0,3
Прочие страны			195	1,1	55	0,8	...	179	0,6
Всего			17955	100	6550	100		29406	100

Основным сырьем для ниобиевой промышленности являются пироксеновые (гатчетолитовые), в меньшей степени – колумбит-танталитовые руды, и лишь в России – лопаритовые руды. Содержание пентоксида ниобия в пироксеновых концентратах варьирует от 50 до 65% (в среднем 60%), в колумбитовых – оно составляет 60%, в лопаритовых концентратах – не менее 8% (при содержании лопарита в концентрате 90%). Небольшое количество ниобия извлекается из оловянных шлаков. В табл.2.95 приведены объёмы мировой добычи ниобия за период 1991÷1999 г.г.

Таблица 2.95. Объёмы мировой добычи ниобия* (тонн по содержанию пентоксида ниобия)

Основные страны – продуценты и типы руд	годы								
	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999
Всего	15752	15341	12441	15159	15543	15513	15577	15113	15344
в том числе:									
Бразилия									
пироклоровые	12800	12500	9540	12700	13100	13150	13300	13210	13365
колумбит-танталитовые	66	45	40	40	40	35	35	32	35
Канада									
пироклоровые	2350	2300	2390	2310	2280	2200	2100	2055	2060
танталитовые	15	8	5	6	8	8	7	5	8
Австралия									
колумбитовые	94	69	50	81	95	100	120	115	123
Нигерия									
колумбитовые	15	17	17	17	20	20	25	22	18
Руанда									
колумбит-танталитовые	30	30	30	3	-	-	-	-	-
ДР Конго									
пироклоровые	350	350	350	-	-	-	-	-	-
колумбит – танталитовые	15	8	5	1	-	-	-	-	-
Зимбабве									
колумбит – танталитовые	17	14	14	1	-	-	-	-	-

*за исключением стран СНГ и Китая

Крупнейшими в мире продуцентами концентратов ниобия являются Бразилия и Канада, в том числе самый крупный в мире рудник «*Araxa*», принадлежащий бразильской компании «*СВММ*», которая помимо концентратов (26÷30 тыс.т/год) выпускает феррониобий, пентоксид ниобия, металлический ниобий и его сплавы.

Структура потребления ниобия за рубежом в последние годы остается стабильной: 93% ниобия используется в производстве специальных сталей, идущих на изготовление коррозионностойких труб большого диаметра для нефте- и газопроводов. Основными потребителями являются США (5700÷5800 т/год в пересчёте на пентоксид ниобия), Япония (4800÷4850 т), а также страны Западной Европы и Юго-Восточной Азии.

По оценке «*СВММ*», мировой спрос на высокочистый (99,9%) оксид ниобия составляет 500 т, в т.ч. на Японию приходится 300 т. Области применения ниобия в Японии следующие:

- производство керамических конденсаторов - 50%;
- производство оптического стекла - 47%;
- производство монокристаллического оксида ниобия - 3%.

Мировые цены на ниобий монополюно определяются бразильской компанией «*СВММ*», в руках которой находится почти 90% мирового производства этого металла. В период 1991÷1997г. цены мирового рынка были относительно стабильными. В 1997г. цены на феррониобий повысились до 15,2

долл./кг против 14,5 долл. ранее, и оставались на этом уровне вплоть до начала 2000г.

Ниобий в основном используется в форме феррониобия в качестве легирующей добавки при производстве малоуглеродистых, жаропрочных, нержавеющей и других видов спецсталей. В меньшем, но всё возрастающем количестве, ниобий в виде металла, соединений и сплавов на его основе используется в различных отраслях промышленности и в области новой техники, в т.ч. в химическом машиностроении, радиотехники, электронике, атомной энергетике, ракето- и самолётостроении. Данные по производству, потреблению и стоимости ниобия приведены в табл. 2.96÷2.99.

Таблица 2.96. Мировое производство первичного ниобия (тонн по содержанию пентоксида ниобия)

Виды продукции	годы							
	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998
В с е г о	22670	20886	17700	22500	25800	23300	26340	29200
в том числе:								
Бразилия	18955	16726	13900	17880	21850	19500	21300	21100
Канада	3315	3360	3200	3300	3330	3280	3870	4350
прочие страны	400	800	600	1320	620	570	1170	3750
Из общего количества:								
в ниобиевых концентратах (пироклор, колумбит)	...	20635	17568	22374	26228	29102
из оловянных шлаков и танталита	...	251	132	126	112	98

Таблица 2.97. Производство ниобия крупнейшими компаниями мира (тонн в пересчете на пентоксид ниобия)

Наименование компаний	годы					Производственные мощности
	1994	1995	1996	1997	1998	
Всего	22500	25800	23300	26340	29200	38000
в том числе:						
«CBMM»	14480	1`8300	15710	16510	16400	25000
«Catalao»	3400	3550	3600	3600	4100	4200
«Cambior»	3300	3330	3390	3400	3900	4000
Прочие компании	1320	620	600	3040	4800	4800

Таблица 2.98. Мировое потребление ниобия (в пересчете на пентоксид), т

Вид продукции	годы								
	990	991	992	993	994	995	996	997	998
Ферро ниобий стандартного сорта	3966	3517	3321	2199	4462	5641	4515	6783	9500
Высокочистые химические соединения и легирующие добавки*	831	435	349	115	235	915	588	722	540
Металл и сплавы**	64	77	86	82	58	27	25	22	44
Всего	6061	5229	4856	3500	5955	7783	6330	9732	1584
Всего в пересчете на Nb ₂ O ₅	2944	1756	1223	9286	2793	5404	3329	8189	0834

*Nb₂O₅, Nb₂Cl₅, Ni-Nb сплав, FeNb вакуумного сорта;

**полуфабрикаты, порошок, слитки, скрап

Таблица 2.99. Динамика цен на ниобиевую продукцию на американском «свободном» рынке, дол./кг, (пироклоровый концентрат- дол./т)

Продукты	годы						
	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
Ниобий металлический (порошок)	84.6	86	88.2	89	89	90,1	90,4
Ниобия пентоксид	15.7	15.6	16	16	16.1	16,2	16,5
Пироклоровый концентрат (без пересчета на металл)	3636	3612	3174	3202	3200	3200	3220
Феррониобий	12.5	13	13.6	...	15.1	16,2	16,9

2.6.13. Рений

Рений (Re) – тугоплавкий, тяжёлый серебристо-серый металл, атомный номер 75, атомная масса 186,207. В природе существуют два изотопа ¹⁸⁵Re (37,4%) и слабо радиоактивный ¹⁸⁷Re (62,6) с периодом полураспада 4,56•10¹⁰ лет. Известны также 19 искусственных изотопов рения с массовыми числами от 170 до 192. Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов у природных нейтронов рения 8,6•10⁻²⁷ м². Рений редкий рассеянный и наименее распространённый элемент, среднее содержание рения в земной коре очень низкое – 10⁻⁷% (7•10⁻⁸%) по массе. Плотность рения 21030 кг/м³ (выше чем у молибдена и урана). Его

химические свойства близки к элементам VII группы Периодической системы Д.И.Менделеева, физические свойства - элементам IV группы [38,40]

Физические свойства. Температура плавления рения – $3180 \pm 20^\circ\text{C}$ (по тугоплавкости уступает только вольфраму), температура кипения 5870°C , удельная теплоёмкость – $0,153 \text{ Дж/г}\cdot\text{K}$), парамагнитен. Рений обладает высоким электрическим сопротивлением, примерно в 4 раза превосходящим электрическое сопротивление вольфрама и молибдена.

Механические свойства. В отличие от вольфрама, рений:

- пластичен в литом и рекристаллизованном состояниях и может быть деформирован при комнатной температуре;
- выдерживает многократные нагревы и охлаждения без потери прочности;
- имеет более высокую прочность при нагреве до 1200°C .

При нагреве на воздухе рений интенсивно окисляется после 600°C с образованием высшего оксида Re_2O_7 (температура плавления 301°C , кипения – 358°C). Рений устойчив в растворах HCl и HF , но растворяется в HNO_3 , H_2SO_4 (горячих концентрированных) и H_2O_2 .

Рений с W , Mo , Ta и Nb образует твёрдые растворы с предельным содержанием $30 \div 50\%$ масс Re , что является основой создания сплавов рения с этими металлами (а также с Ni , Co , Cr). Введение рения повышает прочность и пластичность сплавов.

Рений используют как компонент жаропрочных, тугоплавких и износостойких сплавов с вольфрамом, молибденом, танталом. В отличие от вольфрама рений пластичен в литом и рекристаллизованном состоянии и деформируется на холоду.

В настоящее время сырьевая база рения представлена множеством медных, молибденовых, полиметаллических, колчедановых, урановых, углеспанцевых и других месторождений со сравнительно низким содержанием его в рудах. Собственные рениеносные месторождения – минералогическая редкость и связана с медными и медно- молибденовыми рудами. На территории СНГ основные источники для производства рения - руды и концентраты: Жезказгана и Балхаша (Казахстан); Каджарана и Агарака (Армения); Кальмакыра (Узбекистан). В молибденовых концентратах Жирекенского, Сорского, Тырныаузского ГОКов (Россия), содержание рения незначительны ($20 \div 100 \text{ г/т}$). Суммарные природные запасы рения в мире по оценке геологического бюро США составляют 2,5 тыс. т.

Медно-молибденовые месторождения обеспечивают около 80% мирового производства рения. Основной минерал – концентрат рения – молибденит; содержание рения в нём варьируется от десятков граммов на тонну до нескольких процентов, в зависимости от геологических и геохимических факторов. Среднее содержание рения в молибденитах медно – молибденовых месторождений примерно на порядок выше средних содержаний в молибденитах из собственно молибденовых и вольфрам – молибденовых месторождений, табл.2.100, что определяет соотношение содержаний и запасов рения в рудах, табл.2.101.

Высокие содержания рения в молибдените ($\geq 400 \text{ г/т}$) - положительный фактор, подтверждающий хорошие перспективы меднопорфирового оруднения,

низкие содержания рения (≤ 100 г/т) – отрицательный, указывающий на малую вероятность обнаружения промышленных запасов медных руд. Для молибденовых и вольфрамовых – молибденовых месторождений с низким содержанием рения в молибдените (≤ 100 г/т) зависимости между абсолютными величинами концентраций рения и масштабом молибденового оруднения не установлено, табл.2.101.

Таблица 2.100. Содержание рения в сульфидных минералах

Минерал	Среднее содержание, Re, г/т (%)	Максимально определенное содержание Re, %
Джезказганит (медно-свинцово-цинковые руды) Джезказганского месторождения	(40÷77)	-
Молибденит	114	1,88
Халькопирит	0,86	-
Пирит	0,30	-
Борнит в медистых песчаниках	45	-
Блеклая руда	до 0,2	-
Халькозин	до 4,0	-
Галенит	0,2	-
Сфалерит	0,05	-
Пирротин	0,15	-

Таблица 2.101. Среднее содержание рения в молибденитах медно-молибденовых, молибденовых и вольфрам-молибденовых месторождений

Металлогенические провинции	Типы месторождений	Параметр	Штокверки (медно-порфировые и молибденовые месторождения)		Жилы, трубы, мелкие зоны вкрапленной и прожилково-вкрапленной минерализации			Метасоматические залежи и штокерки в скарнах
			с промышленными <i>Mo</i> и <i>Cu-Mo</i> рудами	с непромышленными и забалансовыми <i>Mo</i> и <i>Cu-Mo</i> рудами	Кварцево-полевошпатовый грейзеновый тип	Кварцополесчатый серицитовый тип	Аргиллизитовый тип	
Молибденовые	Медно-молибденовые	1	760±490	350±320	-	520±290	-	520±300
		2	80÷2010	4 ÷ 1300		240-1060		95÷960
		3	45	34		6		10
		1			9±7	29±12		
		2			0,2-26,0	5-46		
		3			40	17		
		1	43±25	45±38	48±13	87±16	4800±2100	48±35
		2	5÷92	3÷148	33÷67	5÷117	220÷8100	11÷140
		3	20	21	5	17	7	18
		1				80±52		
		2				5÷186		
		3				43		
Оловорудные	Молибденовые и вольфрам-молибденовые	1				162±19	16600	
		2				130-186		
		3				9	1	
		1	-	-	5±4	25	-	31±20
		2			0,04-13,0			7÷55
		3			36	1		8
		1			38±7			
		2			32÷46			
		3			3			
		1	-	-	159	143±55	-	141
		2			108÷210	81÷210		
		3			2	4		1

1 – среднее содержание, г/т, ± среднее квадратичное отклонение; 2 – минимальное и максимальное среднее содержание в молибденитах отдельных месторождений; 3 – количество месторождений

Таблица 2.102. Среднее содержание и запасы металлов в рудах медных и молибденовых месторождений

Параметр	Медные месторождения	Молибденовые месторождения
Среднее содержание металла в рудах, %		
<i>Cu</i>	0,2÷1,0	0,1
<i>Mo</i>	0,007÷0,05	0,08÷0,4
<i>Re</i>	$n \cdot (10^{-5} \div 10^{-4})$	$n \cdot (10^{-6} \div 10^{-5})$
Среднее Re/Mo отношение в рудах	$n \cdot (10^{-3} \div 10^{-1})$	$n \cdot (10^{-5} \div 10^{-3})$
Запасы металла, тыс.т		
<i>Cu</i>	1000÷10000 и более	-
<i>Mo</i>	$n \cdot (10 \div 100)$	$n \cdot (10 \div 100)$
<i>Re</i>	$n \cdot (1 \div 100) \cdot 10^{-3}$	$n \cdot (1 \div 100) \cdot 10^{-3}$

Ведущие производители рения и его соединений в мире – Чили, Германия, США и Казахстан, рис.2.47.

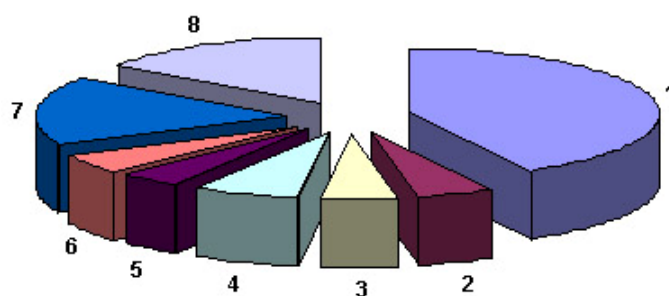


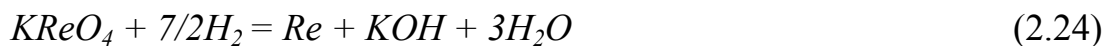
Рис.2.47. Мировое производство (поставки) рения в 2000г.

1-Чили (первичный рений), 2-США (вторичный рений от переработки катализаторов), 3-Германия (вторичный рений от переработки катализаторов и сплавов), 4- США и Великобритания (вторичный рений от переработки ренийсодержащих сплавов), 5-Нидерланды, 6- Мексика, 7- СНГ, 8- США (первичный рений).

Спрос на рений резко вырос в 70-х годах XX столетия, когда началось использование *Pt-Re* катализаторов в нефтехимии в процессах крекинга (расщепления) нефти и риформинга (очистки) бензина. В 1975г. мировое производство рения составило 5,6т (в 1970г.– 1т), из которых 80% использовалось в нефтехимии; в 1986г. – 12,3т, но доля использования рения в составе *Rt – Re* катализаторов упала до 70%. В 2002г. мировое производство рения оценивалось в пределах 39,5÷42,5т, из них ~ 4т производилось из вторичного сырья. Стоимость рения (в виде перрената аммония) в последние годы удерживается на уровне 1000 долл./кг. Ожидается дальнейший рост спроса на рений в XXI веке, однако возможны осложнения вследствие замены *Pt-Re* катализаторов в процессах крекинга нефти на *Pt-Sn* катализаторы.

Рений в виде порошка получают восстановлением солей рения (перрената калия и перрената аммония) водородом; восстановлением диоксида рения водородом; термической диссоциацией летучих соединений рения; электролизом водных растворов перренатов.

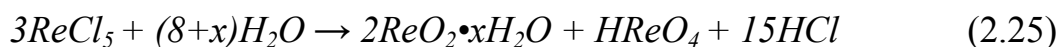
Перренат калия ранее являлся основным исходным сырьём для получения рениевого порошка путём восстановления водородом по реакции



Процесс проходит в две стадии. На первой восстановление осуществляется при температуре 500÷550°C. Полученный порошок отмывают от щёлочи горячей водой, разбавленной соляной кислотой, спиртом и эфиром, сушат при температуре 80÷100°C, просеивают через шёлковое сито. Так как полученный порошок рения содержит калий (0,1÷0,4%), то его используют как технический.

Наиболее распространённый метод получения чистого металлического рениевого порошка – восстановление водородом перрената аммония NH_4ReO_4 .

Восстановление диоксида рения хлорным методом. Исходное сырьё – технический порошок, восстановленный водородом из перрената калия. Хлорированием этого порошка получают пентахлорид рения, который разлагается водой с образованием гидротированного диоксида рения.



Рений активно взаимодействует с хлором при температуре выше 300°C с образованием пентахлорида. Реакция образования $ReCl_5$ экзотермична:



Хлорирование элементарным хлором ведут в горизонтальных трубчатых печах или в вертикальных реакторах при 750÷850°C. Процесс сопровождается образованием паров пентахлорида рения, которые уносятся потоком газа и затем конденсируются в приемнике, герметично примыкающем к реакционной трубе. Для дополнительной очистки возгон можно дистиллировать. Полученный пентахлорид рения может быть обработан тем или иным гидрометаллургическим методом.

Металлический рений анодно растворяется в щелочных и кислых растворах. В промышленности удобнее пользоваться щелочными электролитами, так как при этом получают непосредственно раствор перренатов. Для анодного растворения рекомендуется следующий режим: исходная концентрация щёлочи 200 г/л; анодная плотность тока 70 А/дм²; напряжение 10÷12 В. Выход по току (анодный) приближается к 100%.

Мировое потребление рения за период 1968÷2000г.г. возросло с 907,2кг до 41т, т.е. в 45,2 раза с годовыми темпами 1,2%, причём наиболее высокие среднегодовые темпы роста потребления наблюдались в период 1968÷1971г. и

1971÷1978г., составляющие соответственно 58,7% и 7,2% в год. Это обусловлено изменением структуры потребления: первоначально около 80% рения использовали для производства специальных сплавов, в том числе на основе вольфрама, молибдена, тантала и ниобия для специальных областей применения. Резкий скачок спроса вызван потреблением его для изготовления катализаторов. Последующий возврат рения и платины при рециклировании отработанных катализаторов привёл к замедлению темпов роста спроса на первичный рений. Кроме того, были разработаны новые виды катализаторов с длительным сроком службы, а также разработаны катализаторы без использования рения. В настоящее время порядка 80% рения используется для производства сплавов, рис. 2.47.

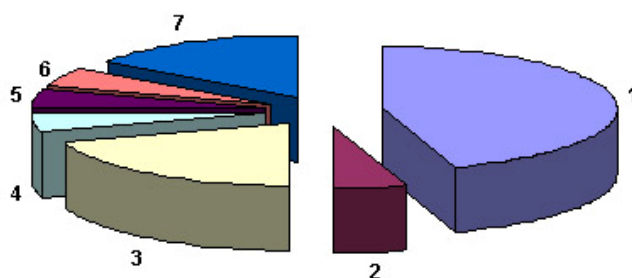


Рис.2.47. Структура мирового потребления рения в 2000г.

1- авиационные двигатели, 2-катализаторы для нефтехимии, 3- катализаторы для синтеза нефти, 4- авиакосмическая промышленность, 5- порошковая металлургия, 6- медицина, 7- газовые турбины.

При использовании рения в колбе вакуумной лампы он не осаждается на её стенках и не вызывает почернения, т.е. не вступает в водяной цикл, характерный для вольфрама. По этому признаку рений вместе с тугоплавкими металлами платиновой группы относят к одной группе тугоплавких благородных металлов.

Добавки рения значительно улучшают свойства молибденовых, вольфрамовых и никелевых суперсплавов, павышая их пластичность и жаропрочность. Рений образует три устойчивых оксида: ангидрит (Re_2O_7), триоксид (ReO_3) и диоксид (ReO_2).

Например, в сверхсплаве CMX5-10, используемом для производства лопастей турбореактивных авиационных двигателей, содержится 6% рения, стоимость которого составляет 80% общей стоимости турбины. Тем не менее, без этого металла создание мощных турбореактивных двигателей невозможно.

В последние годы установлено, что рений — эффективный *кластерообразователь*. Получена большая серия гомометаллических кластеров рения с разнообразными лигандами, в т.ч. кластеры с внутривещным атомом углерода. Уникальные химические свойства рения могут найти применения в анализе, технологии, каталитических реакциях и других возможных аспектах использования этого металла.

Рений широко применяют в нефтехимии в составе $Pt-Re$ катализаторов. Однако с годами этот сектор потребления рения стал относительно сокращаться и в настоящее время на его долю приходится 10÷20 %.

Большая часть металлического рения (до 90%) используется как компонент специальных сплавов ("суперсплавов"), из которых ~ 90 % это сплавы на основе вольфрама, молибдена и никеля. Эти сплавы обладают высокой жаропрочностью, тугоплавкостью, пластичностью и используются в авиа- и ракетостроении (турбины двигателей).

Разработаны также жаропрочные и жаростойкие сплавы на основе рения, содержащие $Re \geq 50$ ат.%, Co , Cr , Mn в сумме ≥ 30 ат. % при содержаниях Co 0÷50 ат.%, Cr 0÷15 ат.%, Mn 0÷10 ат.%; возможно легирование Ni (0÷15 ат.%), а также V , Si , Al , Y и Th . Новые сплавы до температуры 750°C имеют пониженную или нулевую скорость окисления. Стойкость против окисления объясняется наличием в сплавах элементов, имеющих высокое сродство к кислороду и образующих на поверхности защитные оксидные плёнки.

Применение рения дало возможность получить ряд совершенно новых материалов для электронной техники с более высокими физико-механическими свойствами, чем ранее применяемые (например, вольфрам). Как материал для электроники, электротехники и электровакуумной техники (нити накала, элементы катодов, сетки, детали рентгеновских трубок) используется рений, сплавы $W-Re$ (BP5, BP20, BP27, ВП, ВАР5, ВАР10, BP10T2, BP20T2), $Mo-Re$ (MP47ВП), $Ni-Re$ и $Fe-Ni-Re$ (HP10ВП, 40H10РВП). В электротехнике перспективны также сплавы на основе палладия с присадками рения и никеля.

Как материал электрических контактов рений в сплаве BP15 ($W + 15\% Re$) предпочтительнее вольфрама, так как обладает высокой износостойкостью и сопротивлением электроэрозии в условиях образования электрической дуги.

Термопары из $W-Re$ сплавов (BP5, BP20) обладают высокой и устойчивой термо ЭДС и работают в диапазоне до 2500°C.

Рений и его сплавы отличаются высокой твёрдостью и износостойкостью и потому применяются в приборостроении для изготовления опор, керн, осей, пружин и т.п. (например, сплав 40КНХМР, легированный 7% рения).

Новыми перспективными областями применения рения (в качестве компонента катализаторов) являются производство синтетического топлива (водорода, технического этилового спирта), синтетического аммиака, дефицитных органических соединений, устройств по очистке выхлопных газов автомобилей.

2.6.14. Благородные металлы

Благородные металлы включают восемь элементов: два – золото (*Au*) и серебро (*Ag*) из первой группы Периодической системы Д.И.Менделеева и шесть – платина (*Pt*) и платиноиды или металлы платиновой группы (МПГ)-палладий (*Pd*), осмий (*Os*), иридий (*Ir*), рутений (*Ru*), родий (*Rh*).

В терминологическом плане существуют различия в наименовании этих металлов: *благородные* и *драгоценные*. Термин «благородные металлы» отражает их химическую стойкость, и этот термин лучше использовать по отношению к природным объектам и в металлургической практике, включая аффинаж.

Драгоценными, т.е. имеющими высокую стоимость, лучше называть эти металлы в составе различных изделий, монет, слитков и пр. В английской терминологии, понятие «*precious metals*» применяется в металлургических процессах, а термин «*noble metals*» - в изделиях, в т.ч. ювелирных.

Золото и серебро известны и используются человеком в повседневной жизни с глубокой древности – 8÷12 тыс. лет.

Благородные металлы по сравнению с другими металлами имеют более высокую химическую стойкость в различных средах и в первую очередь в отношении образования кислородных соединений.

Несмотря на малое распространение в природе (% масс.: *Ag*- 10^{-5} ; *Au* - $5 \cdot 10^{-7}$; *Pt* – $5 \cdot 10^{-8}$; *Pd* – $5 \cdot 10^{-6}$; *Rh* – 10^{-7} ; *Os* – $5 \cdot 10^{-6}$; *Ru* – $5 \cdot 10^{-6}$) и сравнительно высокую стоимость, благородные металлы и их сплавы находят широкое применение в промышленности и в быту. Это связано с разнообразием их физико-химических свойств, а также с некоторыми их особыми свойствами [6,7]

Теплопроводность и электропроводность серебра выше всех металлов, за ним следует медь, золото и др. Золото, серебро и платина- высокопластичные и ковкие металлы. Они хорошо прокатываются в тонкие листы, протягиваются в тончайшую проволоку и штампуются.

Осмий, иридий, рутений, родий, палладий обладают высокой механической прочностью, твёрдостью (твёрдость *Os*, *Ir*, *Ru* – близка к твёрдости закалённой стали), высокой температурой плавления и кипения, табл. 2.77.

Таблица 2.77. Основные физические характеристики благородных металлов

Показатели	Металлы							
	<i>Os</i>	<i>Ir</i>	<i>Ru</i>	<i>Rh</i>	<i>Pt</i>	<i>Pd</i>	<i>Au</i>	<i>Ag</i>
Т _{плавления} , °С	3050	2443	2310	1960	1769	1552	1064	960,5
Т _{кипения} , °С	5500	5300	4900	4500	4590	3980	2880	2163
Плотность, кг/м ³	22610	22650	12450	12410	21450	12020	19320	10490

По мере возрастания химической устойчивости благородные металлы могут быть расположены в следующем порядке:

- наименее устойчивые металлы: серебро, палладий, осмий;
- устойчивые металлы: платина, золото;

- весьма устойчивые металлы: рутений, родий;
- наиболее устойчив металл: иридий.

Химическая устойчивость металла определяется его сродством с электроном. Так, электродные потенциалы золота, платины, палладия и серебра в водных растворах составляет, В:

$E^0 = 1,68$	для	$Au^+ + e \rightarrow Au;$
$E^0 = 1,5$	для	$Au^{+3} + 3e \rightarrow Au;$
$E^0 = 1,2$	для	$Pt^{+2} + 2e \rightarrow Pt;$
$E^0 = 0,987$	для	$Pd^+ + 2e \rightarrow Pd;$
$E^0 = 0,799$	для	$Ag^+ + e \rightarrow Ag.$

Золото растворяется только в царской водке (смесь азотной и соляной кислот в объёмном соотношении 1:3) и в растворах цианидов щелочных металлов.

Серебро легко растворяется в концентрированной азотной и горячей серной кислоте, а также в растворах цианидов щелочных металлов. По отношению к щелочам золото и серебро устойчивы. Все их химические соединения легко восстанавливаются до металла. При воздействии кислот на МПГ при обычных температурах никаких соединений не образуется.

Наиболее устойчивый элемент по отношению к кислороду - платина, по отношению к сере – рутений, по отношению к хлору – иридий, по отношению к фтору - родий. Наиболее легко окисляется кислородом воздуха даже при обычных температурах осмий, образуя летучее соединение OsO_4 .

Месторождения и проявления золотых и золотосодержащих руд выявлены в 117 странах мира. Мировые ресурсы золота (включая запасы и прогнозные ресурсы) на начало 1999г. оцениваются различными источниками от 200 до 270 тыс.т, в т.ч. прогнозные, предполагаемые на территории более 40 стран, – в 100÷170 тыс.т. Из них примерно 60 тыс.т сосредоточено в ЮАР. Крупными прогнозными ресурсами обладают, кроме того, страны СНГ, включая Россию (свыше 25 тыс.т), Китай, Бразилия (7÷10 тыс.т в каждой) и США (5÷7 тыс.т). По 2÷5 тыс.т прогнозных ресурсов золота предполагается в недрах таких стран, как Австралия, Венесуэла, Гана, Канада, Индонезия, Папуа–Новая Гвинея, Перу и Чили.

Почти 76% мировых общих запасов золота локализовано в месторождениях, относящихся к шести геолого-промышленным типам (ГПТ), выделенным по условиям их локализации в качестве главных ГПТ. Половина этих запасов (36,5%) связана с месторождениями золотоносных конгломератов, 12,2% – с месторождениями эпитермальных золото-серебряных и золото-теллуридных руд в вулcano-тектонических постройках; около 10,8% – с месторождениями пирит-арсенопирит-кварцевых руд в углеродистых породах песчанико-сланцевых формаций; 6,8% – пирит-кварцевых руд в регионально метаморфизованных терригенно-вулканогенных породах архейских зеленокаменных поясов; 5,6% – джаспероидных руд в породах терригенно-карбонатных и карбонатных формаций; около 4% – с россыпными месторождениями, рис. 2.77.

Мировые ресурсы (включая запасы) платиноидов заключены в недрах более чем 30 стран и на начало 1999г. оценивались в 120÷140 тыс.т. в т.ч.: США и России (до 10 тыс.т в каждой), Зимбабве (до 8 тыс.т) и Китая (1÷1.5 тыс.т). В 2006 ОАО ГМК «Норильский никель» выпустил 90÷92т палладия и 21÷22т платины.

Мировые прогнозные ресурсы МПГ оцениваются в 60 тыс.т. Большая часть этих ресурсов – до 55 тыс.т может быть обнаружена в недрах пяти стран: ЮАР (до 25 тыс.т), США и России (до 10 тыс.т в каждой), Зимбабве (до 8 тыс.т) и Китая (1÷1.5 тыс.т).

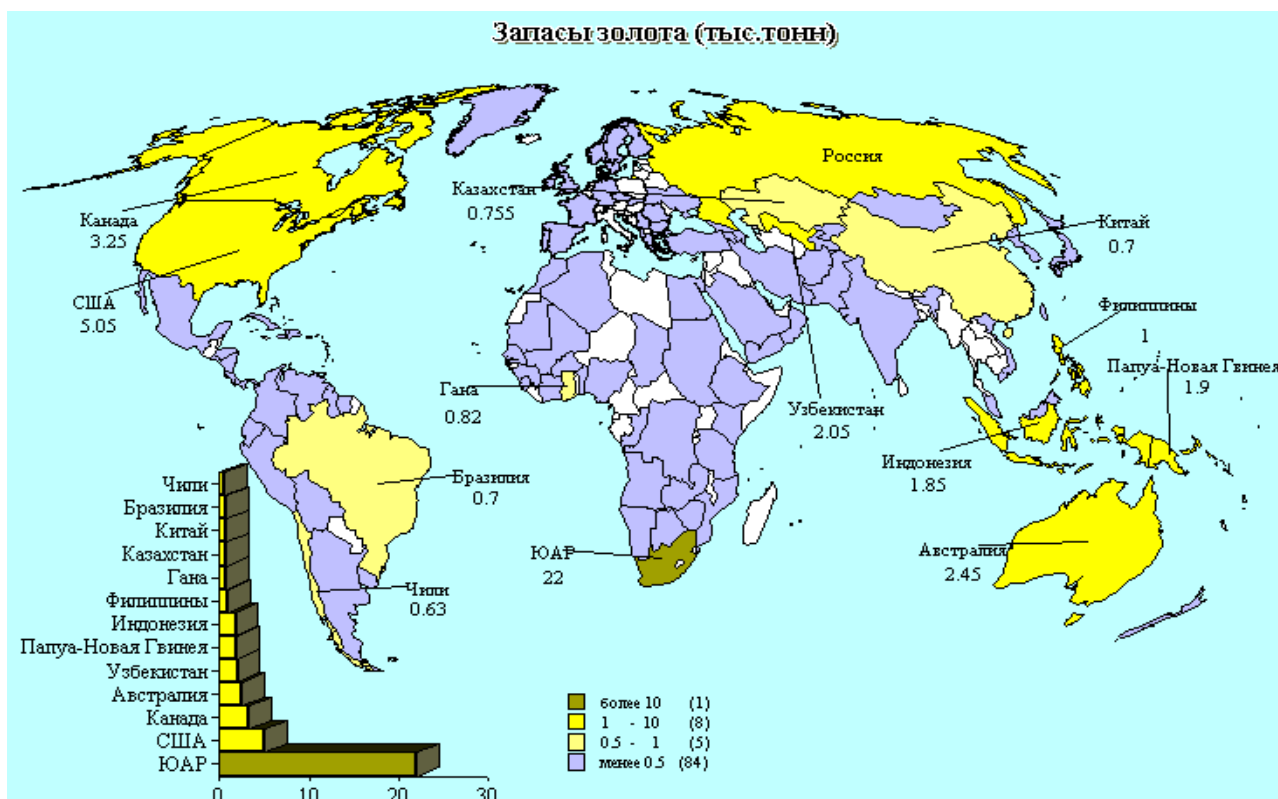


Рис. 2.77. Распределение месторождений золота в мире

Источниками получения металлического золота являются:

- собственно золотосодержащие руды;
- полиметаллические золото-свинцово-цинковые и платино-медно-никелевые сульфидные руды;
- вторичное сырье - промышленный и бытовой золотосодержащий лом и отходы.

Золотосодержащие месторождения разделяются на два вида:

- россыпные руды, в которых золото присутствует в свободном виде среди обломочных рыхлых отложений (песков);
- коренные, которые содержат золото в свободном или связанном состоянии в твёрдых кристаллических породах.

В полиметаллических рудах носителями золота служат многие сульфидные минералы, особенно такие, как пирит, халькопирит и галенит.

Золотосодержащие руды - это вкрапленные породы, содержащие вкрапления металлического золота, его селенидов и теллуридов в различных горных породах, чаще всего в кварце или сульфидах.

Золотые руды коренного типа залегают в массивах горных пород первичного происхождения преимущественно в виде жил. В результате вторичных геологических превращений (выветривание) рудные массивы превращаются в россыпи, в которых золотины в значительной степени отделены от сопутствующих минералов.

Содержание золота в рудах колеблется в широких пределах, оставаясь при этом сравнительно низким. По этой причине содержание благородных металлов в рудах обычно выражают в граммах металла на тонну рудной массы. Современный рентабельный минимум содержания золота в россыпных рудах, разрабатываемых открытым способом, составляет $0,1 \div 0,15$ г/т, что связано с простотой и дешевизной разработки россыпей. Для коренных месторождений в зависимости от состава руды и характера её залегания рентабельный минимум находится в пределах $3 \div 5$ г/т. Обычно золотосодержащие руды содержат $5 \div 15$ г/т золота, редко в богатых месторождениях его содержание доходит до сотен граммов на тонну.

По содержанию полезных компонентов золотосодержащие руды подразделяются следующим образом:

- золотые;
- золотопиритные;
- золотомышьяковые;
- золотосеребряные;
- золотомедные;
- золотосурьмяные;
- золотоурановые;
- золотополиметаллические, содержащие, кроме золота, ещё два и более промышленных компонентов (медь, свинец, цинк, серебро, пирит, барит и др.);
- золотокварцевые, если в руде содержится не менее 60% кварца и не более 12% глинозёма. В такой руде промышленную ценность представляют оба компонента - золото и кварц, который - может быть использован в качестве флюса на пиromеталлургических заводах.

По степени окисления руды бывают:

- первичные (сульфидные), имеющие наибольшее промышленное значение и содержащие до $80 \div 90\%$ сульфидов металлов;
- окисленные. В них содержатся в основном оксиды железа, а также оксиды других металлов. К ним относятся также шламистые и глинистые руды;
- частично окисленные (смешанные), содержащие наряду с сульфидными окисленные минералы железа и других металлов.

По крупности частиц золото можно разделить на следующие технологические виды:

- очень крупные - размер золотин $1 \div 5$ мм; золотины крупнее 5 мм называют самородками. Извлекается методами гравитационного обогащения;
- крупные - частицы крупнее 0,1 мм (>100 мкм), до 1 мм, сравнительно легко освобождаются от механической связи в рудных минералах (при измельчении) и затем извлекаются методом гравитационного обогащения;
- мелкие - размер вкраплений $0,1 \div 0,001$ мм ($100 \div 1$ мкм) - при измельчении частично освобождается, частично остается в сростках с минералами; свободное золото хорошо флотируется и быстро растворяется при цианировании, но трудно извлекается гравитационным обогащением; мелкое золото в сростках хорошо извлекается цианированием, а при флотации извлекается вместе с вмещающими минералами;
- тонкодисперсные - размер частиц меньше 0,001 мм (<1 мкм) - при измельчении вскрывается трудно. В процессе гравитационного и флотационного обогащения такое золото извлекается вместе с минералом-носителем (вмещающим). Цианированием тонкодисперсное золото извлекается лишь после разложения сульфидов (обжиг, автоклавное окисление). Золото из плотных несulfидных минералов можно извлечь только плавкой. Если тонкодисперсное золото заключено в пористых несulfидных минералах (гидроксиде железа, карбонатах), то оно выщелачивается цианированием даже из грубо измельченного материала;
- субмикроскопическое - размер частиц меньше 0,1 мкм - ведет себя аналогично тонкодисперсному золоту.

Минералы благородных металлов. Основная масса золота в природе находится в виде самородков (золотин), различных по размерам, форме и составу. Самый крупный самородок был найден в Чили и имел массу 154 кг. Чаще всего крупность золотин не превышает 100 мкм.

Самородное золото состоит из сплава и соединений его с серебром ($10 \div 20\%$), медью, железом, теллурием, селеном, а иногда с висмутом, платиной, иридием и родием. Содержание золота в природных золотилах обычно составляет $750 \div 800$ проб.

Форма золотин разнообразна: они могут быть пластинчатыми, округлыми или палочковидными.

Только два вида минералов золота представляют химические соединения - теллуриды и селениды золота. Наиболее распространен калаверит $AuTe_2$.

Подобно золоту, серебро встречается в самородном виде (содержит $10 \div 20\%$ золота) и чаще в виде минералов серебра, представляющих собой химические соединения.

Серебро в основном находится в сернистых соединениях в виде сульфосолей или высокодисперсных включений сернистого серебра в кристаллы свинцового блеска.

В отличие от золота поверхность самородного серебра подвергается довольно значительным видоизменениям. Под влиянием света и окислителей

оно нередко покрывается тонкой черной пленкой, состоящей из оксида и гидрата оксида серебра или из дисперсного металлического серебра, образующегося при распаде химических соединений. Эта пленка весьма тонкая и придает серебру желтоватый, золотистый оттенок.

Из числа минералов серебра (известно более 60) - химических соединений - следует отметить следующие:

- *роговое серебро*, или *кераргирит* $AgCl$ - встречается в окисленных рудах и легко поддается извлечению цианированием и амальгамацией;

- *серебряный блеск*, или *аргентит* Ag_2S - встречается в сульфидных рудах и поддается извлечению цианированием при соблюдении специальных условий;

- сульфидные минералы:

а) *стефанит* $5Ag_2S \cdot Sb_2S_3$;

б) *пираргирит* $3Ag_2S \cdot Sb_2S_3$;

в) *прустит* $3Ag_2S \cdot As_2S_3$;

г) *дискразит* Ag_3Sb_2 ,

образующие значительные рудные месторождения, серебро которых с трудом поддается извлечению цианированием;

- *полибазит* $9(Ag_2, Cu)S \cdot (Sb, As)_2S_3$, *тетраэдрит* $3(Cu, Ag)_2S \cdot Sb_2S_3$ - не поддаются непосредственному цианированию (без обжига);

- *аргентоярозит* $AgFe_3(OH)_6(SO_4)_2$ - встречается в рудах вторичного происхождения (железные шляпы и др.) и поддается извлечению цианированием только после предварительного хлорирующего обжига; при флотации он в значительной части теряется в хвостах;

- теллуриды и селениды серебра (например, Ag_2Te - *гессит*).

К основным минералам платиновой группы относятся:

- *купроплатина* - 5÷13 % Cu , 13÷17 % Fe ;

- *никелистая платина* - 3 % Ni , 13,6 % Fe ;

- *брэггит* $(Pt, Pd, Ni)S$;

- *палладистая платина* - 7÷37 % Pd ;

- *иридистая платина* - 30 % Ir ;

самородный иридий (Урал) - до 20% Pt ;

- самородная платина (частицы от мелкой пыли до 30÷50мм. Масса наиболее крупного самородка, найденного на Урале, составляет 9кг):

- *маложелезистая* - содержание Fe менее 6%;

- *поликсен* - содержание Fe 6÷10%;

- *железистая* или *ферроплатина* - содержание Fe 12÷20%;

- *осмистый иридий* - невянский - до 44% Ir , 20÷45% Os , до 0,5% Ru , 7÷12 % Pt , до 7,7% Pd ;

- *иридистый осмий* - 65% Ir , 31% Os , до 20% Pt , 13% Rh , 9% Ru ;

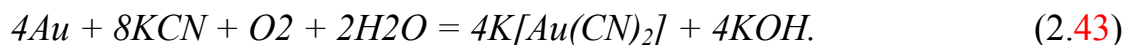
- *иридистый осмий* (сысертскит) - 17% Ir , 68% Os , 8,9% Ru , 4,5% Rh , до 0,2% Pt .

Принципы извлечения благородных металлов из рудного сырья. С давних времён для выделения самородного золота (серебра) применяют методы гравитационного обогащения, основанные на значительном различии плотностей природных сплавов золота (около 17000 кг/м^3) и вмещающей породы ($2600 \div 5000 \text{ кг/м}^3$). В современной промышленной практике гравитацию используют как способ предварительного обогащения руд.

Другой старый способ извлечения самородного золота из руды - *амальгамация* - основан на способности золота (серебра, платины), подобно многим металлам, давать сплавы с ртутью - *амальгамы*. В результате избирательного растворения и окатывания частиц металла золото извлекается из рудной пульпы. После ряда последовательных операций (промывки амальгамы, отжимки и отгонки ртути) получают черновое (шлиховое) золото, которое переплавляют в слитки, а ртуть регенерируют.

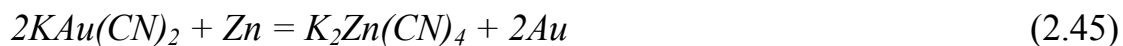
В современной золотоизвлекательной промышленности всего мира основным способом извлечения золота из руд является цианирование, которое получило промышленное применение во второй половине XIX в. в результате научных разработок выдающегося русского учёного П.Р.Багратиона.

Сущность способа цианирования заключается в растворении золота (серебра) в растворах цианидов щелочных и щелочноземельных элементов с образованием комплексных цианидов, например,



Необходимый для реакции кислород поступает из воздуха. Основная масса пустой породы с цианистыми растворами не реагирует, и после выщелачивания отделяют её фильтрованием.

Из раствора золото осаждают цементацией более электроотрицательным металлом, обычно цинком:



В качестве подготовительной операции перед цианированием можно использовать и флотацию. При флотационном обогащении руды в пенный продукт переводят непосредственно золотины и золотосодержащие сульфиды. Это позволяет перевести в концентрат даже очень мелкое золото и серебро.

Анализируя изложенные выше краткие сведения о возможных способах извлечения золота и серебра из руд, можно сделать заключение, что основным способом переработки золотосодержащих руд является цианирование, а вспомогательными - гравитация, амальгамация и флотация, которые фактически являются операциями обогащения.

Комбинирование этих методов с учетом особенностей поступающего в переработку рудного сырья позволяет выбрать наиболее эффективную технологию извлечения золота.

Черновое (шлиховое) золото - продукт первичной обработки руд, а также некоторые другие богатые полупродукты (в том числе цементное золото)

отправляют на аффинажный передел для разделения благородных металлов и их рафинирования.

Основные виды процессов и операций в металлургии благородных металлов. При гидрометаллургическом извлечении благородных металлов из руды или концентрата применяются различные операции. Согласно порядку обработки руды операции можно разделить на следующие группы.

1. *Подготовительные операции механической обработки* руды: дробление, измельчение, классификация, сгущение. Их задачей является полное или частичное раскрытие зёрен минералов, содержащих извлекаемый компонент, для приведения руды в состояние, удобное для выщелачивания.

2. *Гравитационное обогащение* или *амальгамация* для выделения относительно крупных частиц металла перед выщелачиванием или перед флотацией, если она предшествует выщелачиванию.

3. *Подготовительные операции*, изменяющие химический состав руды перед её дальнейшим выщелачиванием:

- отмывка растворимых солей;
- окислительный или восстановительный обжиг (в случае окислительного обжига возможны разновидности: сульфатизирующий, ферритизирующий и др.), спекание.

Целью этих операций является разложение химических соединений, трудно поддающихся выщелачиванию, или удаление вредных растворимых примесей.

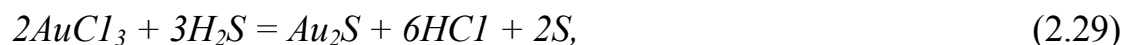
4. *Основные операции выщелачивания* и промывки обрабатываемой руды или концентрата, дающие возможность перевести в водный раствор и отмыть извлекаемые компоненты руды (растворение минералов при действии на них реагентов). С операциями растворения тесно связаны операции предварительного выделения крупной фракции металла (амальгамация, гравитационные методы обогащения), а также обезвоживание и промывка в сгустителях, на фильтрах и в других аппаратах.

5. *Подготовка растворов к дальнейшему осаждению* из них металлов может состоять из двух операций:

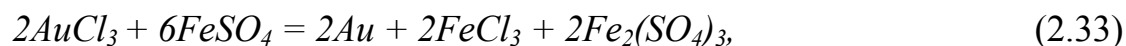
- отделение взвешенных частиц (осветление);
- удаление из раствора примесей, вредных для последующего осаждения благородных металлов, рядом химических операций (очистка растворов от примесей).

6. *Осаждение металлов из растворов.* Эта обширная группа может включать различные виды операций, к которым относятся:

- осаждение более электроположительных металлов вытеснением их более электроотрицательными (восстановление - цементация);
- адсорбция - поглощение вещества из жидкости твёрдым телом (ионитами, активированным углём);
- осаждение в виде нерастворимого соединения, например сульфида, воздействием на растворы сероводородом или сульфидами металлов;



- восстановление неметаллами, например, сульфатом закисного железа, сернистым газом, древесным углём:



7. *Переработка осадка* от предыдущих операций для получения конечной продукции.

Основным операциям гидрометаллургической переработки руды сопутствуют вспомогательные (транспортирование, перекачивание и др.). Гидрометаллургические операции часто комбинируют с операциями обогащения (особенно с флотацией) [41].

В промышленных условиях используют два способа выщелачивания:

1. Совместное перемешивание с раствором измельченной руды всех классов в специальных чанах;

2. Раздельную обработку руды различных классов:

- руда более крупных классов, называемая песками, в чанах с фильтрующим днищем просачиванием растворов (перколяцией) через песок или измельченную кусковую руду;

- руды более мелких классов, не поддающихся просачиванию, (или шламы), обрабатываются отдельно перемешиванием.

Иногда шламы смешивают с песком или с дроблёной рудой и выщелачивают просачиванием. В этом случае выщелачивание называется прямым (или полным) процессом просачивания через неклассифицированный материал.

В связи с тем, что от свойств шламов (особенно их коллоидной части - *ила*) и песков зависит выбор метода гидрометаллургической обработки, следует дать определение обоим терминам.

Шламы - более мелкая часть измельченной руды - подразделяются на первичные (*ил*) и вторичные.

Первичные шламы (частицы размером менее 50мкм) образуются в месторождении и являются начальной составной частью руды. Это продукты каолинизации полевошпатовых горных пород, поэтому содержат значительное количество каолина $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ (до 35 %).

Другая составляющая первичного ила - охра $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, образующаяся в результате процесса окисления сульфидных минералов и других процессов.

Вторичный шлам (*ил*) представляет собой зернистую часть шламов, образующуюся в результате истирающего действия дробильно-измельчительных машин, и состоит из весьма тонко измельченных частиц руды.

В табл. 2.102÷2.102 и рис.2.48÷2.52 представлена информация по добыче, производству, потреблению и стоимости драгоценных металлов в мире.

Таблица 2.102. Предложение и спрос на золото, т

Годы Источники	годы									
	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Предложение										
Добыча	2375	2493	2542	2574	2591	2621	2588	2592	2470	2519
Продажи офиц. сектора	279	326	363	477	479	520	547	617	469	656
Скрап	644	631	1105	615	616	713	840	943	848	861
Хеджирование	142	504	97	506						
Чистые инвестиции	83	257			323	33			59	
Всего	3523	4210	4107	4172	4009	3887	3975	4153	3846	4036
Спрос										
Промышленность, всего	3314	3848	3731	3724	3753	3475	3134	2990	3163	3280
%	94,1	91,4	90,8	89,3	93,6	89,4	78,8	72,0	82,2	81,3
в т.ч. ювелир.изд.	2830	3287	3164	3132	3196	3001	2653	2477	2613	2712
%	80,3	78,1	77,0	75,1	79,7	77,2	66,7	59,6	67,9	67,2
Золотохранилища	209	362	174	269	242	261	264	180	256	261
Хеджирование					15	151	412	270	427	131
Чистые инвестиции			203	179			165	712		364
Всего	3523	4210	4107	4172	4009	3887	3975	4153	3846	4036
Средняя цена долл/тр.унцию	387,87	331,29	294,09	278,57	279,11	271,04	309,68	363,32	409,17	444,45

По данным "Gold Fields Mineral Services Ltd", 2006г.

Таблица 2.103. Структура мирового потребления золота, т

Направления потребления	годы	
	1997	1998
Промышленное потребление, всего	3905	3709
в том числе:		
в ювелирной промышленности	3342	3145
в прочих отраслях	563	564
Тезаврация слитков	323	155
Итого	4228	4123

Источник: ГНПП «Аэрогеология», Справочник «Минеральные ресурсы мира», 2000 г.

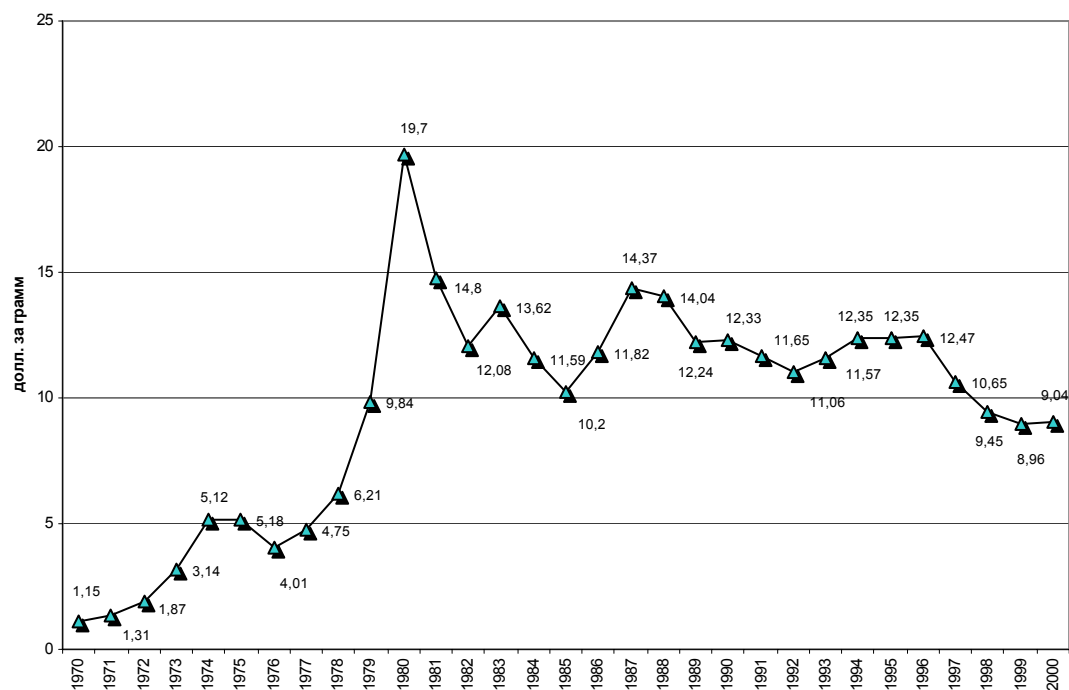


Рис. 2. 48. Динамика среднегодовых цен на золото на ЛБМ

Таблица.2.104. Ведущие страны по производству золота, т

СТРАНЫ	ГОДЫ						
	2005	2004	2003	2002	2001	2000	1999
ЮАР	296	343	376	395	394	428	450
Австралия	263	258	283	266	285	296	300
США	262	260	281	299	334	355	342
Китай	224	217	206	202	193	172	163
Перу	208	173	172	157	134	133	128
Россия	168	174	177	171	154	143	126
Индонезия	167	114	164	158	183	140	152
Канада	118	128	141	148	157	155	158
Узбекистан	79	84	80	87	85	88	86
Гана	63	58	69	70	72	74	78
Другие страны	602	587	574	570	562	531	526
Всего в мире	2519	2470	2592	2588	2621	2591	2574

Таблица 2.105. Ведущие страны потребители золота для ювелирных изделий, т

Страны	годы									
	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Индия	4278	594,0	682,6	657,0	655,0	637,0	514,0	496,7	572,2	633,3
Италия	439,0	500,0	535,0	512,1	510,4	473,7	412,0	323,8	304,8	274,7
Турция	140,7	168,1	159,0	115,0	198,5	136,0	146,4	213,0	238,0	251,1
Китай	231,0	271,0	229,0	204,0	196,0	200,8	190,0	194,0	216,8	239,0
США	152,4	159,0	170,2	178,2	181,8	158,0	154,1	143,3	131,9	130,0
Саудовск. Аравия	154,1	200,3	164,6	150,6	152,6	146,8	121,0	110,3	118,0	124,6
Индонезия	120,4	104,4	54,2	123,8	99,2	105,9	99,3	85,9	90,4	86,0
Малайзия	85,3	94,0	75,0	78,6	86,0	81,6	68,7	56,7	69,5	74,1
Египет	69,0	122,7	117,8	114,3	107,2	96,5	76,0	64,6	67,5	70,8
Другие страны	1010	1074	977	998	1009	965	871	789	804	828
Всего	2830	3287	3164	3132	3196	3001	2653	2477	2613	2712

По данным "Gold Fields Mineral Services Ltd", 2006

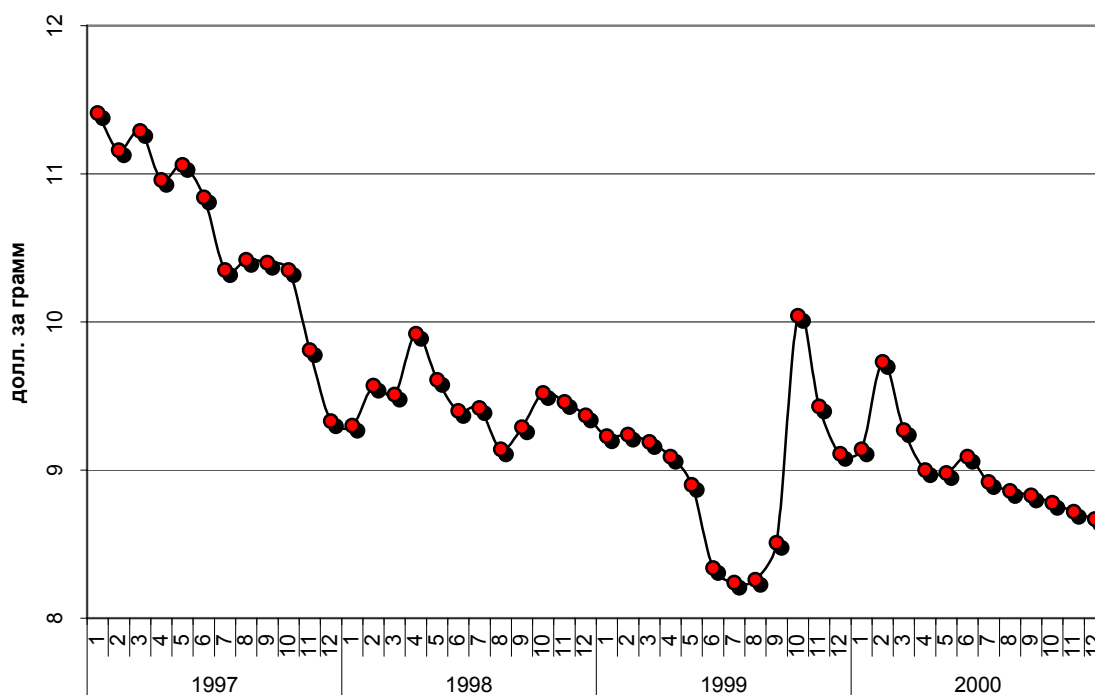


Рис.2.49. Динамика среднемесячных цен на золото

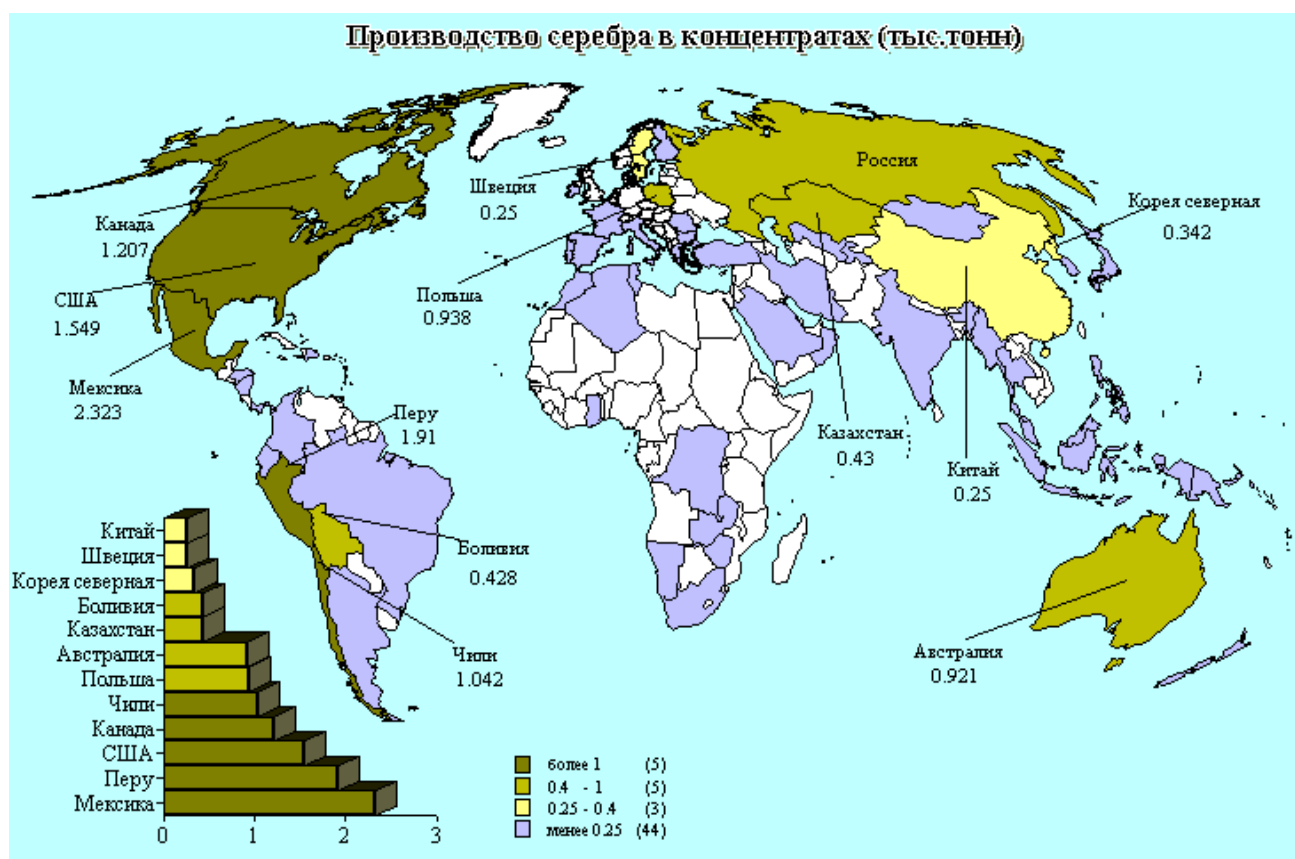


Рис.2.50. Производство серебра (концентратов) в мире

Таблица.2.106. Ведущие страны производители серебра (т/место в мире)

СТРАНЫ	Годы/место						
	2005	2004	2003	2002	2001	2000	1999
Перу	3191/1	3060/1	2920/1	2761/1	2675/2	2438/2	2230/2
Мексика	2870/2	2569/2	2569/2	2746/2	2751/1	2622/1	2482/1
Австралия	2407/3	2220/3	1863/3	2077/3	1969/3	2025/3	1710/4
Китай	2012/4	1966/4	1828/4	1645/4	1729/5	1595/5	1493/5
Чили	1378	1359	1312	1210	1350	1241	1381
Россия	1282/6	1316/7	1057/9	771/10	647/10	628/10	616/10
Польша	1260/7	1362/5	1375/5	1210/7	1182/8	1141/8	1116/8
США	1219/8	1250/9	1241/8	1350/6	1738/4	1981/4	1950/3
Канада	1060/9	1294/8	1275/7	1372/5	1266/7	1172/7	1166/7
Казахстан	805/10	703/10	802/10	850/9	940/9	899/9	640/9
Другие страны	2470	2345	2449	2558	2605	2638	2529
Всего в мире	19954	19294	18691	18551	18859	18371	17313

Таблица 2.107. Динамика и структура потребления серебра в мире, т

Сферы потребления	годы					Отношение , % 1997 1998
	1994	1995	1996	1997	1998	
Промышленность	8722	9130	9127	10191	10068	98.8
Фотография	6702	6935	7085	7227	7628	105.5
Ювелирные изделий и посуда	6874	7063	8175	8455	7601	89.9
Монеты и медали	1335	781	645	870	849	97.6
Всего	23633	23909	25032	26743	26144	97.8

Таблица. 2.108. Ведущие компании в мире по производству серебра

Место по годам			Компания	Тонн по годам		
2003	2004	2005		2005	2004	2003
3	1	1	BHP Billiton, Австралия	1750	1598	1328
1	3	2	Industrias Peholes, Мексика	1524	1431	1505
2	3	3	KGHM Polska Miedz, Польша	1286	1389	1359
4	5	4	Kazakhmys, Казахстан			
11	6	5	Poymetal, Россия			
5	4	6	Grupo Mexico, Мексика	604	624	591
10	9	7	Cia. de Min. Buenaventus, Перу	492	456	367
7	8	8	Rio Tinto, Великобритания	479	476	569
8	10	9	Coeurd* Alene Mines, США	440	453	442
9	11	10	Xstrata, Австралия	428	392	373
6	7	11	Barrick Gold, Канада	402	556	578
12	12	12	Falconbridge, Канада*	402	373	333
17	14	13	Pan American Silver, Канада	402	360	267
16	13	14	Volcan Cia Minera, Перу	357	363	296
14	15	15	Zinifex, Австралия	312	354	308

По данным Мирового института серебра (World Silver Survey, 2006)

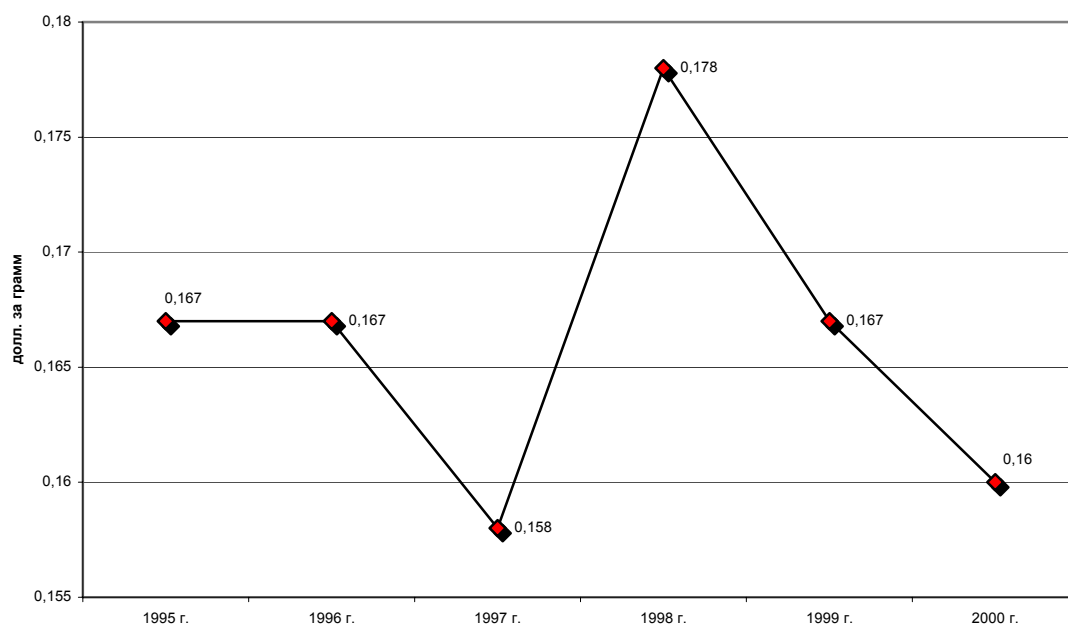


Рис. 2.51. Динамика среднегодовых цен на серебро, ЛБМ

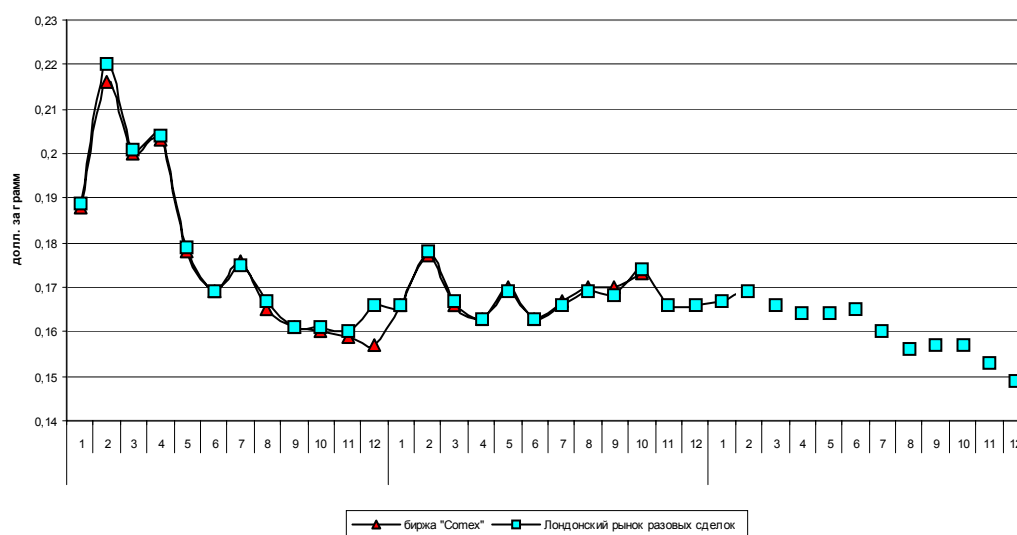


Рис.2.52. Динамика среднемесячных цен на серебро

Таблица 2.109. Запасы МПГ и платины и средние содержание

Страны	Запасы подтвержденные, т		Содержание			
	МПГ	платина	в платиноидных рудах, г/т		в комплексных рудах, г/т	
			МПГ	платина	МПГ	платина
Австралия	25	4	0.3	0.07
Бразилия	17	7	0.7	0.15
Гренландия	78	34	1.9	1.1
Зимбабве	630	364	4.2	2.3	0.22	0.08

Страны	Запасы подтвержденные,т		Содержание				
	МПГ	платина	в платиноидных рудах, г/т		в комплексных рудах, г/т		в россыпях, г/м ³
			МПГ	платина	МПГ	платина	платина
Канада	520	200	6.2	2.6	0.9	0.35	...
Китай	200	120	0.5	0.3	...
Колумбия	29	27	1.3
Пакистан	2	2
Россия	5	1.7	15	3.5	10
США	394	102	22	5	0.15	0.07	0.6
Эфиопия	2	2	0.3
ЮАР	49920	23950	5.7	3.2
Югославия	5	1
<i>Итого</i>	52070	24880

Примечания: ^гоценка Источник: ГНПП «Аэрогеология», Справочник «Минеральные ресурсы мирв», 2000 г.

Таблица 2.109. Предложения платины и палладия на мировом рынке, т

Платина				Палладий			
Страны	2003г.	2004г.	2005г.	Страны	2003г.	2004г.	2005г.
ЮАР	144,0	155,8	158,9	Россия	91,7	149,8	143,7
Россия	32,6	26,3	30,2	ЮАР	72,2	77,1	80,5
Сев. Америка	9,2	12,0	11,2	Сев. Америка	29,1	32,2	28,2
Другие	7,0	7,8	8,4	Другие	7,6	8,3	8,6
Всего	192,8	201,9	208,7	Всего	200,6	266,9	261,0

По данным «Джонсон Матти», «Платина 2006 »

Таблица 2.110. Производство МПГ и платины из руд и концентратов, т

Страны	1997г.	1998г.	98/97, %	1997г.	1998г.	98/97, %
	МПГ			платина		
Австралия	0.7	0.8	114.3	0.3	0.3	100
Бразилия	...	0.2	0.1 ^г	...
Зимбабве	0.6	4.6	766.7	0.26	2.73	1050
Канада	13.7	14.5	105.8	5 ^г	5.2	104
Китай	1	0.9 ^г	90	0.5	0.4 ^г	80
Колумбия	0.4	0.4	100	0.4	0.4	100
Россия	80	90 ^г	112.5	25	27 ^г	108
США	11.8	14	118.6	2.6	3.3	126.9
Финляндия	0.2 ^г	0.1 ^г	50	0.1 ^г	0.06 ^г	60
ЮАР	196.5	199.8	101.7	115.3	117.2	101.6
Югославия	0.05	0.06	120	0.01	0.01	200
Япония	3 ^г	3.2 ^г	106.7	0.8 ^г	0.9 ^г	112.5
Итого	307.95	328.56	106.7	150.26	157.6	104.9

Источник: ГНПП «Аэрогеология», Справочник «Минеральные ресурсы мира», 2000 г.

Таблица 2.111. Динамика потребления МПГ, в том числе платины, т

Страны	1996 г.	1997 г.	1998 г.	98/97, %	1996 г.	1997 г.	1998 г.	98/97, %
	Металлы платиновой группы				Платина			
Россия	10.0	13.0	12.0	88.5	5.0	6.8	6.0	88.2
США и Канада	103.7	133.4	144.0	107.9	34.7	40.3	44.0	109.2
Япония	135.9	141.4	142.5	100.8	67.8	58.6	55.0	93.85
Европа	76.7	92.3	102.5	111.05	26.3	27.1	31.0	114.4
Китай	12.9	30.0	40.0	133.3	6.2	16.0	23.0	143.75
Прочие страны	37.5	47.5	37.2	78.3	21.8	30.4	26.0	85.5
Итого	376.7	457.6	477.7	104.4	161.8	179.2	185.0	103.2

Источник: ГНПП «Аэрогеология», Справочник «Минеральные ресурсы мира», 2000 г

Таблица 2. 113. Структура потребления МПГ и платины в мире, т

Потребляющие отрасли	1997 г.		1998 г.		98/97, %	
	МПГ	Платина	МПГ	Платина	МПГ	Платина
Автомобилестроение	173.6	58.2	202.1	56.9	116.4	97.8
Электронная и электротехническая промышленность	94.6	9.5	81.8	10.5	86.5	110.5
Ювелирная промышленность	75.3	67.2	82.7	73.7	109.8	109.7
Стоматология	42.0	...	38.3	...	91.2	...
Химическая и электрохимическая промышленность	18.6	7.3	19.4	7.5	104.3	102.7
Стекольная промышленность	9.6	8.2	9.7	8.0	101.0	97.6
Нефтеперерабатывающая промышленность	5.3	5.3	5.0	5.0	94.3	94.3
Прочие индустриальные отрасли	18.1	9.2	17.4	7.6	96.1	82.6
Тезаврация монет и слитков	7.5	7.5	9.8	9.8	130.7	130.7
Итого	444.6	172.4	466.2	179.0	104.8	103.8

Источник: ГНПП «Аэрогеология», Справочник «Минеральные ресурсы мира», 2000 г

Таблица 2.114. Динамика предложения МПГ, в том числе платины, на мировом рынке, т

Источник поставок	1996 г.		1997 г.		1998 г.		98/97, %	
	МПГ ¹⁾	Платина ¹⁾	МПГ	Платина	МПГ	Платина	МПГ	Платина
ЮАР	186.8	105.4	196.5	115.3	199.8	117.2	101.7	101.65
Россия	184.4	37.9	134.2	22.5	136.0	26.4	101.3	117.3
США и Канада	25.8	7.5	25.5	7.6	28.5	8.5	111.8	111.8
Другие страны	5.7	3.3	5.9	2.4	10.2	4.9	172.9	204.2
Мир, вторичные металлы	19.5	13.7	23.5 ²⁾	15.2	120.5	110.9

Итого	402.7	154.2	381.6	161.5	398.0	172.2	104.3	106.6
избыток (+) или дефицит (–) предложения	+36.0	–2.5	–63.0	–10.9	–68.2	–6.8		

Примечания: ¹⁾ включая вторичные. Источник: ГНПП «Аэрогеология», Справочник «Минеральные ресурсы мира», 2000 г.

Таблица 2.115. Спрос и предложения на рынке палладия, т

Показатели	1999 г.	2000 г.
Поставки	250,7	242,3
Россия	167,9	161,7
ЮАР	58,2	57,8
Северная Америка	19,6	19,7
Прочие страны	5,0	3,0
Спрос	291,4	276,8
Автомобильная промышленность*	182,9	175,7
Электронная промышленность	34,5	25,5
Прочие сферы потребления	18,2	16,2
Продажи из запасов	40,7	34,5

* в том числе вторичный металл, извлеченный из отработанных фильтров-катализаторов: 1999 г. – 6,1 т, 2000 г. – 7,2 т

Таблица 2.116. Ведущие компании мира по добыче и производству золота, серебра и МПГ

Наименование фирм и компаний	Страна	География работ	Металлы
Asarco Inc.	Австралия	Австралия	золото
Ashton Mining Ltd.	Австралия	Австралия, Индонезия	золото, алмазы
Bougainville Copper Ltd.	Австралия	Папуа-Новая Гвинея	золото, серебро, медь
Broken Hill Holdings Ltd.	Австралия	Австралия	золото
Delta Gold NL	Австралия	Австралия, Новая Зеландия, Зимбабве	золото
Forrestania Gold NL	Австралия	Австралия	золото, никель, кобальт
Mount Isa Mines (MIM) Holdings Ltd.	Австралия	Австралия, Папуа-Новая Гвинея	серебро, свинец, медь
Newcrest Mining Ltd.	Австралия	Австралия	золото, медь
Normandy Poseidon Ltd.	Австралия	Австралия	золото
Pancontinental Mining Ltd.	Австралия	Австралия, Гвинея, США	золото, свинец, цинк, медь, тантал
Placer Pacific Ltd.	Австралия	Австралия, Папуа-Новая Гвинея	золото, серебро
Sons of Gwalia Ltd.	Австралия	Австралия	золото
Western Mining Corp. Holdings Ltd. (WMC)	Австралия	Австралия	золото, серебро, алюминий, медь, никель
Antares Mining & Exploration Corp.	Канада	Зимбабве	золото, серебро
Aur Resources Inc.	Канада	Канада	золото, медь, цинк
Barrick Gold Corp.	Канада	США, Канада, Чили, Китай	золото
BMR Gold Corp.	Канада	США	золото
Cambior Inc.	Канада	Канада, США, Гайана	золото, серебро, цинк, медь, ниобий
Canada Tungsten Inc.	Канада	США, Чили	золото, медь
Cominco Ltd.	Канада	Канада, США	золото, серебро, медь,

			цинк, свинец, молибден
Cominco Resources Int. Ltd.	Канада	США, Чили, Мексика	золото, серебро, медь, никель
Cornucopia Resources Ltd.	Канада	США	золото, платина
Echo Bay Mines Ltd.	Канада	США, Канада	золото, серебро
Eldorado Corp. Ltd.	Канада	Мексика	золото
Falconbridge Ltd.	Канада	Канада, Норвегия	металлы платиновой группы, золото, серебро, никель, кобальт, медь, цинк
Hemlo Gold Mines Ltd.	Канада	Канада, США	золото, серебро
Inco Ltd.	Канада	Канада, Индонезия, Гватемала	золото, серебро, металлы платиновой группы, никель, медь, кобальт
Metall Mining Corp.	Канада	США, Канада, Папуа-Новая Гвинея, Намибия	золото, серебро, медь, свинец, цинк
Noranda Minerals Inc.	Канада	Канада	золото, серебро, цинк, никель, медь
Pan American Silver Corp.	Канада	Мексика, Перу	золото, серебро
Placer Dome Inc.	Канада	Канада, США, Австралия, Папуа-Новая Гвинея	золото, серебро
Royal Oak Mines Inc.	Канада	Канада	золото
Teck Corp.	Канада	Канада, США	золото, серебро, медь, цинк, свинец
TVX Gold Inc.	Канада	Канада, Чили, Бразилия, США	золото, серебро
Amax Gold Inc.	США	США, Чили, Новая Зеландия	золото, серебро
Arimetco International Inc.	США	США, Боливия	серебро, медь, свинец, цинк
Asarco Inc.	США	США, Перу	золото, серебро, свинец, цинк, медь
Battle Mountain Gold Co. (BMGC)	США	США, Чили, Австралия, Боливия, Папуа-Новая Гвинея	золото, серебро
Crown Resources Corp.	США	США	золото
Cyprus Amax Minerals Co.	США	США, Перу, Новая Зеландия, Австралия	золото, медь, молибден
FMC Gold Co.	США	США	золото, серебро
Freeport-McMoran Copper & Gold Inc.	США	Индонезия	золото, серебро, медь
Hecla Mining Co.	США	США, Мексика	золото, серебро, свинец, цинк, медь
Homestake Mining Co.	США	США, Чили, Канада, Австралия, Мексика	золото, серебро, металлы платиновой группы, медь, никель
Magma Copper Co.	США	США	золото, серебро, медь, молибден
Newmont Gold Co.	США	США, Перу, Узбекистан	золото
Pegasus Gold Inc.	США	США, Австралия	золото, серебро, свинец, цинк
Phelps Dodge Corp.	США	США, Чили, ЮАР, Перу, Мексика	золото, серебро, медь
The Pittsburg & Midway Coal Mining Co.	США	США, Ирландия	платина, палладий, цинк, свинец
Royal Gold Inc.	США	США	золото
Santa Fe Pacific Gold Corp.	США	США	золото
Sierra Nevada Gold Co.	США	Мексика	золото, серебро
РАО «Норильский никель»	Россия	Россия	металлы платиновой группы, золото, серебро, никель, кобальт, медь
Anglo American Corp. of South Africa Ltd (AAC)	ЮАР	ЮАР	металлы платиновой группы, золото, алмазы, уран
Anglovaal Ltd	ЮАР	ЮАР	золото
Barlow Rand Ltd	ЮАР	ЮАР	металлы платиновой группы, золото, уран
Free State Consolidated Gold Mines Ltd	ЮАР	ЮАР	золото
Gengold	ЮАР	ЮАР, Австралия, Бразилия, Индонезия	металлы платиновой группы, золото
Gold Fields of South Africa Ltd	ЮАР	ЮАР, Бразилия, Чили, Аргентина	металлы платиновой

			группы, золото, серебро
Johannesburg Consolidated Investment Co. Ltd (JCI)	ЮАР	ЮАР	металлы платиновой группы, золото
Palabora Mining Co. Ltd	ЮАР	ЮАР	металлы платиновой группы, золото, серебро, уран, медь
Randgold	ЮАР	ЮАР	золото, металлы платиновой группы, уран, хром
Rustenburg Platinum Holdings Ltd (RPH)	ЮАР	ЮАР	металлы платиновой группы, золото, серебро, медь, никель
Western Platinum Ltd (Westplat)	ЮАР	ЮАР	металлы платиновой группы
«Кызылкумредметзолото»)	Узбекистан	Узбекистан	золото, серебро
Алмалыкский ГМК	Узбекистан	Узбекистан	золото, медь, молибден
«Казцинк»	Казахстан	Казахстан	золото, серебро, свинец, цинк
«Balkhashmys»,	Казахстан	Казахстан	золото, серебро, медь
«Алтыналмаз»	Казахстан	Казахстан	золото
«ABS-Balkhash».	Казахстан	Казахстан	золото
Ashanti Goldfields Corp. Ltd	Гана	Гана, Мали, Танзания, Гвинея, Нигер, сенегал	золото
Bureau de Recherches Geologiques et Minieres (BRGM)	Франция	Франция, Перу, Новая Каледония, Судан, Буркина Фасо, Габон, Сенегал	серебро, золото, олово, марганец, цинк, медь, хром, никель
China National Gold Corp. (CNGC)	Китай	Китай	золото
Cia Vale do Rio Doce (CVRD)	Бразилия	Бразилия	золото, медь, никель, марганец
Industrias Penoles SA de CV	Мексика	Мексика	золото, серебро, свинец, цинк, медь
Outokumpu Oy	Финляндия	Австралия	металлы платиновой группы, медь, никель, кобальт
Rio Tinto Zinc Corp. PLC (RTZ)	Великобритания	США, Канада, Чили, Австралия, Папуа-Новая Гвинея	золото, медь, цинк, уран

2.7. СОСТОЯНИЕ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ В СНГ [18]

Вследствие благоприятной экономической конъюнктуры в большинстве стран, а также в целом по Содружеству наблюдался рост основных макроэкономических показателей (табл.2.117) и вместе с тем относительное снижение их темпов роста в 2005 г.

Позитивные результаты развития экономики стран СНГ, прежде всего машиностроения, металлообработки, химической промышленности и ряда других, сказались на расширении внутреннего спроса на металлопродукцию. В частности, в России объёмы потребления в 2005г. достигли по готовому прокату 28млн.т. (рост к 2004г. - 9 %). Потребление на внутреннем рынке выросло по алюминию на 5%, по меди на 10%. На рост потребления Украиной цветных металлов указывает сокращение в 2005г. на 15% объёма их экспорта и увеличение, более чем на 30%, закупок по импорту. Значительный рост закупок металлопродукции в 2005г. по импорту отмечен в России, Армении, Молдове.

Таблица 2.117. Макроэкономические показатели стран СНГ

Показатели	В процентах к предыдущему году					2005г. в % к	
	2001	2002	2003	2004	2005	2000	1991
Валовой внутренний продукт	106	105	108	108	107	139	95
Продукция промышленности	107	105	108	108,5	105	138	85
Инвестиции в основной капитал	113	106	116	114	111	176	60

В связи с этим возросло и взаимодействие стран СНГ. Анализ имеющихся данных показывает, что общий объем взаимобмена металлопродукцией между странами СНГ в 2005г. составил 7,9 млрд.долл. (в 2004г. - 2,1млрд.долл.), т.е. возрос на 12%. Его доля в общем внешнеторговом обороте металлопродукции составила 22% (в 2004г. — 21 %), в том числе в экспорте — 13% и в импорте — свыше 47%.

За счёт поставок из стран СНГ свои потребности в металлопродукции покрывают Белоруссия — на 85%, Казахстан — на 56 %, Россия — на 44% и Украина — примерно на 35%. Из других рассматриваемых стран традиционно высокий уровень обеспечения металлопродукцией за счёт импорта из стран СНГ характерен для Киргизии (свыше 70 %) и Молдовы (46 %). Объем закупок указанной продукции в странах СНГ увеличили в 2005г. Азербайджан и Грузия соответственно в 1,6 и 1,7 раза.

В целом внешнеторговая деятельность металлургического комплекса СНГ, особенно объектов, ориентированных на поставку продукции в страны дальнего зарубежья, протекала в 2001÷2005г.г. при благоприятных ценовых условиях. Например, по основным цветным металлам среднегодовые цены Лондонской биржи металлов в 2004 г. возросли по меди в 1,6 раза; никелю — в 1,4 раза; цинку — в 1,3 раза; алюминию — в 1,2 раза. Рост цен продолжался и в 2005г.: в пределах 7÷10 % по алюминию и никелю, примерно в 1,3 раза по меди и цинку.

Динамика объемов экспорта и импорта металлопродукции в целом и по отдельным странам СНГ представлена в табл. 2.118.

Общий объем экспорта металлопродукции стран СНГ (без учета сырьевых продуктов и драгоценных металлов) в 2005 г. оценивается в 59,2 млрд. долл. (рост к 2004г. - 8,8 млрд. или на 17%), а импорт - в 16,7млрд. долл. (увеличение на 3,3 млрд. или на 25%). Увеличение внешнеторгового оборота имело место в большинстве из рассматриваемых стран (за исключением Белоруссии и Азербайджана), и наиболее значительное в России (~8 млрд. долл.), Украине (2,2 млрд.) и Казахстане (1,5 млрд.).

Таблица 2.118. Объем внешней торговли металлопродукцией стран СНГ, млрд. долл.

Страны	ЭКСПОРТ					ИМПОРТ				
	2001г.	2002г.	2003г.	2004г.	2005г.	2001г.	2002г.	2003г.	2004г.	2005г.*)
Всего в т.ч.	25,2	26,2	32,0	50,4	59,2	6,3	6,2	9,0	13,4	16,7
Россия	14,61	14,98	18,43	30,41	36,8	3,04	2,89	4,11	5,79	7,5
Украина	6,72	7,12	8,49	13,03	14,5	0,82	0,81	1,20	1,74	2,5
Казахстан	2,11	2,24	2,63	3,90	4,4	0,88	0,74	0,99	1,67	2,7
Белоруссия	0,59	0,66	0,86	1,21	1,3	0,94	1,08	1,37	2,24	2,0
Таджикистан	0,40	0,42	0,44	0,57	0,6	0,01	0,01	0,03	0,05	0,05
Другие страны	0,77	0,78	1,15	1,28	1,6	0,61	0,67	1,33	1,91	2,0

*) Оценка

Экспорт металлопродукции в 2005г., особенно для стран с высокой долей связанных с этим валютных поступлений — Таджикистана (65%), Украины (42%), Армении (35%), Грузии (24%), Казахстана (16%) и России (15%) — обеспечивает повышение рационального использования сырьевых ресурсов и производственных мощностей, а в конечном счёте способствует устойчивому взаимодействию сотрудничающих стран.

Темпы развития в странах СНГ металлургического производства и производства готовых металлургических изделий в период 2001÷2005г.г. достаточно благоприятны (табл. 2.119), за исключением истекшего 2005г., когда было отмечено их падение по сравнению с 2004г. в Казахстане (93,7 %) и Белоруссии (98,3%) в цветной металлургии.

В цветной металлургии рассматриваемых стран объем производства товарной продукции превышает (в ряде из них существенно) показатели 1991г.

В России он составляет ~93% (в 2004г. - 88%). Вместе с тем в России доперестроечный уровень производства первичного алюминия превышен более чем в 1,3 раза, а по выпуску рафинированной меди и цинка - примерно в 1,2 раза.

Таблица 2.119. Индексы объёма продукции металлургического производства и производства готовых металлических изделий (по классификации видов экономической деятельности Европейского Сообщества)

Страна	В % к предыдущему году					2005г. в % к 2000г.
	2001.	2002	2003	2004	2005	
Азербайджан	141,7	142,9	266,3	177,6	130,2	1247
Армения	141,5	124,6	109,2	99,5	134,8	259
Белоруссия:						
чёрная металлургия*)	107,4	106,2	106,8	114,5	109,3	152
цветная металлургия*)	101,3	108,3	92,0	128,8	98,3	128
Грузия	112,2	119,0	108,4	111,0	115,2	185
Казахстан	107,2	106,2	101,0	104,6	93,7	112
Киргизия	113,8	69,6	125,0	97,8	76,2	73,9
Молдова	104,5	118,0	141,0	122,8	111,1	238
Россия:						
чёрная металлургия*)	Н/д	Н/д	Н/д	Н/д	105,7	Н/д
	99,8	103,0	108,9	105,0	105	123
цветная металлургия*)	104,9	106,3	106,2	103,6	106	130
Таджикистан:						
цветная металлургия*)	111,7	105,3	104,1	114,8	105,4	149
Украина	104,9	103,9	114,3	112,0	98,5	138

*) По классификации отраслей народного хозяйства бывшего СССР, которая применялась странами СНГ в переходный период к рыночной экономике.

Удельный вес отдельных стран СНГ в общем объёме выпуска продукции цветной металлургии (включая драгоценные металлы) ориентировочно оценивается, %: ~70 Россия; 11 Казахстан; 6÷4 Узбекистан, Украина и Таджикистан; 0,5÷1,5 Киргизия, Армения и Азербайджан; 0,1÷0,5 Грузия, Белоруссия, Молдова и Туркменистан.

Основные поставщики и потребители цветных металлов в СНГ представлены в табл. 1.1, 1.2, 2.120, 2.121.

В 2005г. в целом по странам СНГ имело место увеличение производства первичного алюминия на 3,2% (до 4,2млн.т), рафинированной меди на 3,4 % (до 1.5млн. т) и цинка на 2 % (до 0,6млн. т). По никелю объёмы производства остались в целом на уровне 2004г., по свинцу они были несколько снижены.

Таблица 1.120. Основные поставщики цветных металлов в странах СНГ

Предприятия - поставщики	Страна	Продукция
Алмалыкский ГМК	Узбекистан	Медь, цинк
Южполиметалл	Казахстан	Свинец
Казцинк	Казахстан	Свинец, цинк
ЗАО Свинец	Украина	Свинец
Каз- Тюмень	Казахстан	Свинец

Рязцветмет	Россия	Свинец
Челябинский цинковый завод	Россия	Цинк
Электроцинк	Россия	Цинк
Подольский завод цветных металлов	Россия	Алюминий
Белгородская промышленная компания	Россия	Алюминий
Запорожский алюминиевый завод	Украина	Алюминий
Новосибирский оловянный завод	Россия	Олово
Запорожский титано-магниевый комбинат	Украина	Губчатый титан
Соликамский магниевый завод	Россия	Магний
Комбинат тугоплавких и жаропрочных материалов	Узбекистан	Молибден

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ КОМПАС. УКР 2006, АИНА-МИР. №10,

Таблица 1.121. Основные потребители цветных металлов, поступающих из стран СНГ

Предприятия - поставщики	Страна	Продукция
Артёмовский завод ОЦМ	Украина	Медь, цинк
Тюменский аккумуляторный завод	Россия	Свинец
Источник тока Курский	Россия	Свинец
Аккумуляторные технологии	Россия	Свинец
Веста Днепр	Украина	Свинец
ММК им. Ильича	Украина	Цинк, магний
Лакокрасочный завод, Днепропетровск	Украина	Цинк
МК Азовсталь	Украина	Магний
АвтоВАЗ	Россия	Алюминий
Миттал Стил Темиртау	Казахстан	Олово
Ступинская титановая компания	Россия	Губчатый титан

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ КОМПАС. УКР 2006, АИНА-МИР. №10,

В мировом производстве на долю стран СНГ приходится - 21 % никеля, -18 % первичного алюминия, 9 % рафинированной меди, - 12 % золота.

Динамика выпуска основных цветных металлов по отдельным странам СНГ в период 2000÷2005 г.г. представлена в табл. 2.122. Дополнительно к табличным показателям по производству основных показателей по производству основных цветных металлов в странах СНГ заслуживают внимания следующие данные.

Таблица 2.122. Выпуск основных видов продукции цветной металлургии в странах СНГ, тыс.т (Россия в % к предыдущему году)

Продукция	2000г.	2001г.	2002г.	2003г.	2004г.	2005г.*)
<i>Азербайджан</i>						
Глинозём	215	88	91	180	232	300
Алюминий	15	20	-	25	30	40
<i>Армения</i>						
Алюминий:						
прокат	0,3	0,1	0,1	10,9	7,7	10
фольга	0,5	2,7	5,2	9,3	0,2	Н/д
Медь:						

в концентрате черновая	12,2 -	16,5 -	16,6 -	18,1 -	17,7 9,5	16,3 10,1
Концентрат: молибденовый цинковый	6,0 0,5	5,8 0,7	5,7 0,8	5,4 2,1	5,8 1,9	5,2 3,1
<i>Грузия</i>						
Медный концентрат	Н/д	Н/д	60	70	75	75
<i>Казахстан</i>						
Бокситы	3730	3668	4380	4737	4706	4815
Глинозём	1217	1231	1387	1419	1468	15,05
Медь рафинированная	395	426	453	423	445	419
Цинк	263	277	286	295	317	357
Свинец	186	159	162	116	140	131
<i>Россия</i>						
Боксит	110,8	96,1	95,3	106,6	110,4	110,3
Глинозём	107,5	107	102,8	103,0	100,7	98,8
Алюминий первичный	103,1	101,7	101,5	103,8	106,6	103,1
Медь рафинированная	111,8	105,8	97,1	96,8	105,4	109,0
Никель	107	101,8	94,9	108,9	99,6	102,7
Цинк	104,2	103,2	103,0	98,5	64,6	87,7
Свинец	98,0	114,6	89,4	100,3	98,0	93,3
Олово	135,7	97,0	100,9	81,4	85,8	104,2
Молибденовый концентрат	101,8	125,7	106,9	83,0	74,7	120,2
<i>Таджикистан</i>						
Алюминий	290	310	320	335	350	360
<i>Узбекистан</i>						
Медь рафинированная	70	80	80	80	80	80
Цинк	35	35	20	20	20	20
<i>Украина</i>						
Глинозём	1250	1300	1325	1436	1563	1600
Алюминий первичный	113	107	113	114	109	114
Свинец	15	20	20	28	30	45
Титановая губка	5,2	6,2	6,1	6,8	7,4	8,0

*) Предварительные данные, оценка

В *Азербайджане* на 2006г. намечено увеличение производства глинозёма до 450тыс.т и алюминия - до 60тыс.т.

В *Армении* доля цветной металлургии в выпуске промышленной продукции наиболее значительна: 31% в 2004г. (против 11% в 2001г.). Основными представителями отрасли являются Зангезурский и Агаракский горно-обогатительные комбинаты (добыча и переработка свыше 10млн.т медно-молибденовых руд в год), Алавердский горно-металлургический комбинат (выпуск в 2004 и 2005г.г. соответственно 9,5 и 10тыс.т черновой меди), завод «Чистое железо» (выпуск в 2005г. ферромолибдена - 3тыс.т и 300т металлического молибдена) и фольгопрокатный завод «Армснал» (бывший Канакерский алюминиевый завод). Запасы медно-молибденовых руд в стране позволяют планировать увеличение их добычи (свыше 15млн.т) и выпуск продукции по меди до 30 тыс. т/год (с учетом вторичного сырья) и молибдена

— до 15тыс. т/год. На фольгопрокатном заводе близка к завершению модернизация (в конце 2005г. запущены 3 прокатных стана). Его мощность составит 25тыс. т фольги в год, в том числе 18тыс. т фольги толщиной 6÷9мкм.

В *Грузии* наиболее значимым в цветной металлургии является успешно функционирующий с 2000г. Маднеульский горно-обогатительный комбинат (ГОК). Масштабы добычи золотомедной руды превышают 2 млн. т/год. Производство медных концентратов оценивалось в 2005г. в объёмах 10÷15тыс.т (в 2003г. - свыше 62тыс.т). В составе Маднеульского комбината с 1992г. работает золотоизвлекательная фабрика по переработке (попутно добываемых при вскрыше) золотосодержащих кварцитов методом кучного выщелачивания. Проектная мощность установки - переработка 2млн.т кварцитов с выпуском до 2т золота в год. Попытка возобновления работ на Квайсинском ГОКе (добыча до 110тыс. т свинцово-цинковой руды в год) до настоящего времени успехов не имела из-за недостаточной эффективности производства.

Казахстан является одним из крупнейших в мире производителей меди, цинка, свинца и драгоценных металлов. Экспорт продукции цветной металлургии 2005г. оценивался в 2,6млрд. долл. (2004г. -2,0млрд долл.) или ~ 10% от общего его объёма по стране. В отрасли действуют такие крупные производственные объединения, как «Казахмыс» и «Казцинк». Однако динамика производства продукции отрасли в последние годы неустойчива и по отношению к предыдущему году характеризуется следующими данными, %: 104,9 в 2002 г.; 92,9 в 2003г.; 103,0 в 2004г.; 95,6 в 2005г.

Снижение физического объёма выпуска товарной продукции в 2005г. связано в основном с падением производства рафинированной меди (94 %) и свинца (93%), что в свою очередь обусловлено вовлечением в переработку руд с пониженным содержанием металла. Данные по сравнению с 2004г.: добыча медной руды и меди в концентрате соответственно 111 и 86,9 %, то же по свинцу - 104,3 и 93,9%.

Вместе с тем в 2005г. в Казахстане увеличен выпуск глинозёма (2,5 %), цинка (12,7%), аффинированного серебра (14,8%) и золота (2,2%).

Во второй половине 2005г. состоялся пуск гидрометаллургических цехов на рудниках Аксу, Жолымбет и Бестобе по переработке золотосодержащих руд, включая лежалые хвосты с относительно низким содержанием золота.

АО «Казцинк» ввело в эксплуатацию линию холодной прокатки анодов в электролизном цехе Усть-Каменогорского свинцово-цинкового комбината. В 12 км от г. Павлодара начато строительство завода по выпуску алюминия.

Корпорация «Казахмыс» приняла решение о строительстве Актогайского ГОКа (90 млн. т руды в год) на базе одноименного месторождения медных руд с низким содержанием металла. По мнению специалистов, его строительство экономически оправданно за счет больших объемов, а также попутного производства молибдена, золота, серебра, железного и алюминиевого промпродуктов.

В *Киргизии* индекс физического объёма продукции металлургического производства и готовых металлургических изделий в 2005г. составил 76,2%,

что было обусловлено сокращением выпуска сплава Доре (на 23,9 %), сурьмы и изделий из неё (на 90,1%). Вместе с тем возросло производство аффинированного серебра (на 20,7%).

Киргизия занимает третье место в СНГ по производству золота (~23 т в 2003г.) после России и Узбекистана. На 2006г. намечалось активизировать добычу золота, в частности за счёт освоения месторождения Джеррой (разведанные запасы оцениваются в 110т золота).

В 2005г. Кадамжайский сурьмяный комбинат (один из крупнейших в СНГ и мире) перешел в собственность казахской частной компании. Его проектная мощность 7тыс.т металла и 3тыс.т соединений сурьмы. В последние годы предприятие из-за нехватки сырья и финансовых проблем практически простаивало.

РУСАЛ намерен построить в Киргизии алюминиевый завод и вложить средства в сооружение электростанции для обеспечения этого завода электроэнергией. Аналогичное предложение о намерении заключить договор на постройку в Киргизии алюминиевого завода имело место в 2004г. со стороны польской компании Budimex.

Цветная металлургия России представлена 530 предприятиями, непосредственно производящими металлопродукцию, с общим числом работающих ~560 тыс. человек. Рост производства продукции в 2005г. составил, по оценке, ~6 % против 3,6 % в 2004г. и 6,2 % в 2003г. Следует отметить увеличение в 2005г. производства губчатого титана (8,9%), алюминиевого (3,1%), титанового (11,7%), медного (1,5%) и латунного (4,5%) проката.

Отмечается стабильная работа горно-обогатительных предприятий. Рост выпуска в одноименные концентраты составил, %: 4,2 медь; 56,8 свинец; 15 цинк; 8 олово; 20,2 молибден. За счет развития ОАО «Боксит Тимана» и ввода шахты Ново-Кальинская в ОАО «СУБР» прирост добычи боксита составил 10,3%.

Продолжалась реализация программы развития сырьевой базы ОАО «ГМК Норильский никель», обеспечившей продолжение добычи богатых никелевых руд на Таймыре и восполнение горных мощностей на Кольском полуострове. В конце 2004г. на комбинате «Печенганикель» введен в эксплуатацию крупный подземный рудник Северный-Глубокий.

Мощность по выпуску катодной меди нового холдинга «Русская медная компания» доведена до 180 тыс. т/год. В составе ее Новгородского металлургического завода работает цех по производству (75тыс. т) медной катанки. Введен в эксплуатацию комплекс по подземному выщелачиванию окисленных медных руд Гумешевского месторождения. Его мощность к концу 2006 г. намечалось довести до 10 тыс. т меди в год.

Уральская горно-металлургическая компания с 2005г. практически полностью перешла на экспорт меди в виде продукции повышенной степени готовности (катанка, прокат и т.д.).

По прогнозу Минэкономразвития РФ на 2006÷2008г.г., в цветной металлургии России предполагается рост выпуска алюминия на 9,2% за счёт модернизации Красноярского и Уральского заводов и ввода вторых очередей на

Саяногорском и Кандалакшском алюминиевых заводах, а также увеличение производства меди примерно на 4%. Выпуск никеля планируется на уровне достигнутого.

В целом к 2008г. ожидается рост внутреннего потребления цветных металлов, в частности алюминия на $16\div 31\%$, меди на $14,5\div 15\%$ и никеля на 4%.

В Таджикистане на протяжении последнего пятилетия наблюдается устойчивое наращивание объемов производства первичного алюминия. Особо следует отметить создание мощностей по глубокой его переработке с выпуском продукции широкого применения — прессовых профилей, катанки, строительных конструкций, декоративных панелей, товаров народного потребления.

Вместе с тем отмечается улучшение качественных показателей производства. Выпуск алюминия высших сортов в 2004г. составил 87,2% (в 1977г. - 38%). За период 2001÷2004г.г. почти в 2 раза снижен удельный расход криолита. В общей структуре промышленности доля чёрной и цветной металлургии в 2005г. составила 44%.

В соответствии с межправительственной договоренностью (2004) о развитии экономических связей между Россией и Таджикистаном РУСАЛ расширяет бизнес за счёт достройки Рогунской ГЭС в Таджикистане и строительства новых мощностей по производству алюминия в Центрально-Азиатском регионе. Планируется постройка нового завода мощностью 200 тыс.т алюминия в год и двух корпусов по электролизу мощностью 100 тыс. т/год алюминия.

Узбекистан входит в первую десятку государств по выпуску золота. Основными его производителями в стране являются Навоийский и Алмалыкский комбинаты, а также узбекско-американское совместное предприятие «Зарафшан-Ньюомонт». Его производственные возможности из-за дефицита сырья используются далеко не полностью. На комбинате наряду с медью и цинком производится концентрат молибдена, золото и серебро. Данные по выпуску продукции комбинатом не публикуются и даются лишь по экспертным оценкам.

Навоийский ГМК - основной производитель золота в стране (~3/4 общей добычи) приступил к строительству золотодобывающего комплекса мощностью 20г золота в год на базе месторождений Кокпатас и Даугызтау. Его сооружение намечено в два этапа. Первый этап (2004÷2007) — строительство объектов по обогащению и биооксидации золотосульфидных руд с выходом на проектную мощность в 2008г. Второй этап (2008÷2010) включает расширение мощности с целью удвоения выпуска продукции.

Украина имеет более 20 относительно крупных горно-металлургических предприятий, связанных с добычей сырья и производством алюминия, меди, свинца, никеля, титана и других металлов, включая сплавы и прокат на их основе. Доля продукции отрасли в структуре промышленного производства страны составляет ~2 % (2,4 % в 2000г.).

В истекшем пятилетии в цветной металлургии Украины замечен рост производства губчатого титана в 1,5 раза (до 8тыс. т/год), глинозёма в 1,2 раза

(до 1,6млн.т, в основном привозной на Николаевском глиняном заводе), меди и её сплавов в 2,5÷3,0 раза (до 40тыс.т/год). Производство первичного алюминия осталось без изменения - 110÷115тыс.т/год, примерно на этом же уровне осуществляется выпуск и вторичного алюминия.

Построенный в советский период Побужский никелевый завод после длительного простоя (истощение сырьевой базы и финансовые трудности) с конца 2002г. был переориентирован на переработку привозных новокаледонских оксидных никелевых руд и производство ферроникеля (~6,4тыс. т/год).

Выпуск свинца в стране на базе переработки вторичного сырья оценивается в 50тыс. т/год (28 тыс.т в 2002г.). Наиболее крупным его производителем являются ЗАО «Свинец», ЗАО «Мегатекс» - выделившееся в самостоятельное подразделение свинцовое производство бывшего завода «Укрцинк». Основными видами их продукции являются свинец и свинцово-сурьмянистый сплав, предназначенный для изготовления аккумуляторных батарей.

Среди наиболее заметных проектов модернизации производства следует назвать освоение на Артемовском заводе ОЦМ (Украина) мощности по выпуску рафинированной меди и медной катанки. Технология предусматривает получение медной катанки с использованием крупнейшей в мире 120т печи уникальной схемы огневого рафинирования с исключением электролизного передела.

На Запорожском заводе цветных сплавов освоен технологический цикл по схеме - «лом и отходы меди – огневое рафинирование – электролиз – производство катанки методом непрерывного литья вверх – волочильный передел – кабельное производство». Проект выполнен Донецким государственным научно-исследовательским и проектным институтом цветных металлов (ДонНИПИЦМ) и с 2003г. производство успешно работает. Производство по схеме - «лом и отходы меди – огневое рафинирование - электролиз» спроектировано ДонНИПИЦМ и внедрено также в 2007г. в г. Константиновке (Донецкая область).

В соответствии с программой развития и реформирования горно-металлургического комплекса Украины по цветным металлам намечается в период до 2011г. увеличить выпуск титановой губки до 12тыс.т, алюминиевого проката — до 26тыс.т, меди, её сплавов и катанки — до 80 тыс. т и вторичного алюминия — до 120тыс.т/год. Производство первичного алюминия останется на существующем уровне.

ГЛАВА 3

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Металлургическими называют процессы, основной целью которых является извлечение металлов или их соединений из многокомпонентных исходных материалов - руд, концентратов, промпродуктов, вторичного сырья, а также получение из металлов или специально подготовленных сплавов (лигатур) сплавов с последующей обработкой в жидком или твёрдом состоянии.

В зависимости от условий проведения все металлургические процессы разделяют на три группы: пиро-, гидро- и электрохимические [1].

Пирометаллургические процессы, в свою очередь, по температуре и характеру принимающих в них участие фаз делят на две группы: обжиг и металлургические плавки.

3.1. ОБЖИГ

Обжиг - это такой пирометаллургический процесс, который протекает при относительно высоких температурах ($500\div 1200^{\circ}\text{C}$), но чаще даже без частичного расплавления материала. Все процессы при обжиге проходят между твёрдыми и газообразными фазами, при этом решается задача получения таких химических соединений основного металла, которые удобны для последующих переделов [2]. Кроме того, обжиг используют для извлечения из исходного сырья ценных сопутствующих элементов (например, серы при обжиге сульфидных концентратов для использования её в производстве серной кислоты или элементарной серы; концентратов рения при переработке молибденовых концентратов) и для удаления из исходного материала элементов, вредных для последующих операций или резко снижающих качество целевого продукта (например, мышьяка и сурьмы при обжиге сульфидных свинцовых, цинковых и медных концентратов) [3]. По составу конечного продукта (*огарка*) и виду газообразного реагента различают несколько видов обжига.

3.1.1. КАЛЬЦИНИРУЮЩИЙ ОБЖИГ

Кальцинирующий обжиг (прокалка) предназначен для получения оксидов металлов из исходных соединений (например, CaCO_3 , ZnCO_3 , PbCO_3 , MgCO_3 , $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, H_2WO_4 , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_2(\text{UO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) вследствие их термической диссоциации. Такому обжигу чаще подвергают карбонаты или гидроксиды. Например, получение извести прокалкой известняка при $1000\div 1200^{\circ}\text{C}$ проходит по реакции:



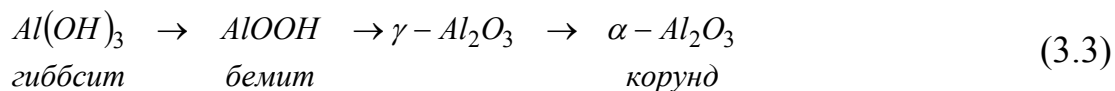
В технологическом процессе Николаевского глинозёмного завода известняк используют для приготовления извести, которую применяют в качестве добавки при выщелачивании боксита с целью уменьшения потерь щелочи и увеличения глубины извлечения глинозема, а также для каустификации промывных вод с целью вывода из процесса накопившейся соды. Известковое молоко применяют для приготовления химически очищенной воды на заводской ТЭЦ, а также для приготовления известковой пасты, как товара народного потребления[4].

Перед подачей на обжиг известняк подвергают контрольному грохочению для удаления фракции -40мм, которая используется в качестве одной из составляющих шихты спекания и для строительных нужд. На обжиг, который проводят в шахтных печах, направляют известняк фракции +40÷80мм. Температура в зоне обжига 1150±50°C. При этом происходит термическая диссоциация карбонатов кальция и магния (*декарбонизация*), которая протекает с поглощением теплоты. В полученной извести содержание $CaO_{акт}$ составляет не менее 80÷82%.

Кальцинация гидроксида алюминия при 1200°C по реакции



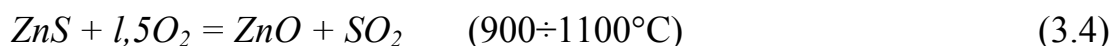
идет ступенчато через следующие процессы:



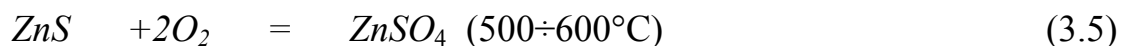
Прокаливание гидроксида алюминия осуществляется на Николаевском глиноземном заводе в установках *кальцинации*, работающих по принципу циркулирующего кипящего слоя и отапливаемых мазутом. Прокаливание $Al(OH)_3$ сопровождается его дегидратацией и структурными превращениями обезвоженного Al_2O_3 . Металлургический глинозём получают при температуре 1050÷1150°C. При этом вследствие малой скорости превращения $\gamma - Al_2O_3 \rightarrow \alpha - Al_2O_3$ в конечном продукте содержится 25÷50% $\alpha - Al_2O_3$ и 50÷75% $\gamma - Al_2O_3$. Неметаллургический глинозём получают при более высокой температуре и α -модификации в нем более 85 %.

3.1.2. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ ОБЖИГ

Цель окислительного обжига сульфидных руд и концентратов - перевод сульфидов металлов обработкой их при повышенных температурах кислородом воздуха в водорастворимые формы: оксиды (*окислительный обжиг*) или сульфаты (*сульфатизирующий обжиг*). Применяется для обжига сульфидных концентратов меди, цинка, молибдена, никеля[5]. Например:



Если целью обжига является получение сульфатов, то процесс проводят при более низких температурах:



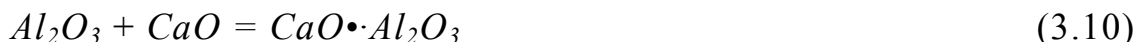
Окислительный обжиг осуществляют в печах кипящего слоя (печах КС). *Обжиг в кипящем слое* основан на том, что слой концентрата в порошкообразном состоянии продувается снизу воздухом и приобретает подвижность, близкую к свойствам жидкости. Состояние такого псевдоожиженного слоя внешне похоже на его кипение. Частицы концентрата, находящиеся во взвешенном состоянии, не выходят за определенные пределы высоты слоя и отлично омываются окислителем (кислородом воздуха) при максимальном контакте с ним.

Агломерирующий (спекающий обжиг) используется для превращения исходного порошкообразного материала в кусковой (агломерат). Процесс агломерации осуществляется за счет рекристаллизации материала без его расплавления или вследствие образования небольшого количества жидкой фазы, которая при застывании связывает (склеивает) частицы порошка в кусковой продукт:



Этот вид обжига применяют в производствах свинца, меди, никеля, цинка перед плавкой руды в шахтных печах. Обжигу подвергают смесь сульфидного концентрата с флюсом (SiO_2). Образующаяся легкоплавкая составляющая ($\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$) расплавляется при температуре порядка 750°C и выполняет роль связки. В процессе агломерации сера "выжигается" из концентрата и сульфид переходит в оксид. Газы, богатые по SO_2 , идут на производство серной кислоты. Процесс осуществляется на агломерационных машинах.

Примером спекающего обжига на Николаевском глинозёмном заводе может служить получение кальцийсодержащей добавки путем спекания шихты, состоящей из боксита, отсевов известняка (фракция -40мм), взятых в соотношении 1,5:1,0, и *маточного* раствора Байеровской ветви глинозёмного производства (влажность шихты 36÷38 %). Целью спекания шихты является: возможно полное превращение Al_2O_3 шихты в алюминаты натрия и кальция; SiO_2 - в малорастворимый двухкальциевый силикат; оксидов железа - в ферриты кальция; диссоциация известняка; перевод карбонатной соды маточного раствора в каустическую соду; выжигание органики из жидкой фазы шихты (маточного раствора). Спекание шихты проводят в барабанной вращающейся печи (диаметр -4м, длина - 70м), работающей по принципу противотока, которая условно делится на четыре зоны: сушильную, кальцинации, спекания и охлаждения. Топливом служит малосернистый мазут. Основные физико-химические взаимодействия и превращения проходят в зоне спекания при температуре $950\div 1200^\circ\text{C}$:

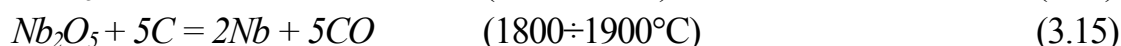
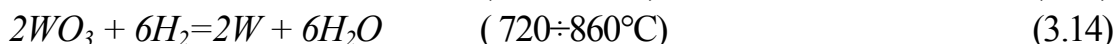
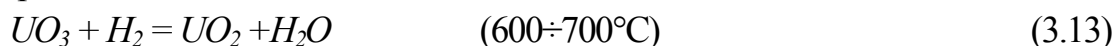


Температура в печи такова, что часть компонентов переходит в жидкое состояние. Жидкая фаза собирается на границах твёрдых зерен, что способствует быстрому протеканию химических реакций, а после кристаллизации обеспечивает определенные физические свойства *спека* (твёрдость, механическую прочность, пористость). Наилучшим вариантом получения спека является слегка оплавленный спек: в нём прошли все реакции, он обладает нужной прочностью, мало пылит.

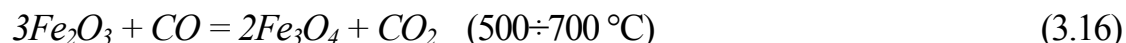
3.1.3. ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ОБЖИГ

Восстановительный обжиг применяют для превращения высших оксидов металлов в низшие или в металлы обработкой исходного материала различными восстановителями (H_2 , CO , C).

Различают собственно восстановительный обжиг и магнетизирующий. Примеры восстановительного обжига:

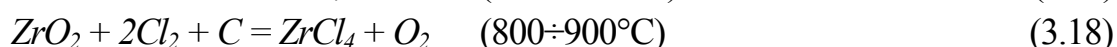
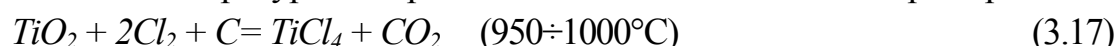


Магнетизирующий обжиг применяют перед обогащением железных руд магнитной сепарацией с целью перевода слабо магнитных соединений (Fe_2O_3) в сильно магнитные (магнетит Fe_3O_4):



3.1.4. ХЛОРИРУЮЩИЙ ОБЖИГ

Хлорирующий обжиг (хлорирование) предназначен для перевода сульфидов или оксидов металлов в хлориды обработкой исходного материала при повышенных температурах хлором или его соединениями. Например:



Получающиеся газообразные хлориды конденсируются затем при охлаждении в системе конденсации.

3.1.5. ФТОРИРУЮЩИЙ ОБЖИГ

Фторирующий обжиг (фторирование) предназначен для перевода оксидов металлов во фториды за счёт обработки сходного материала при повышенных температурах фтором или его соединениями. Например:



3.2. МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ПЛАВКИ

Металлургические плавки - это процессы, в которых основные физико-химические превращения протекают в расплавленных средах. В этих процессах исходные твёрдые вещества реагируют между собой и с газообразной фазой, давая сумму жидких фаз и изменённую газообразную фазу. Образовавшиеся жидкие фазы обладают малой взаимной растворимостью и поэтому разделяются по плотности [10].

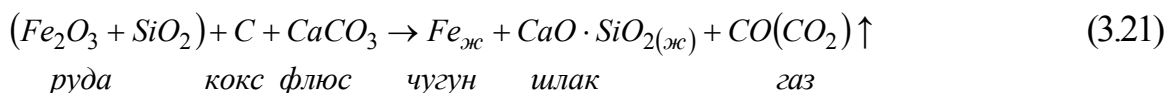
Плавление, то есть переход вещества из твёрдого состояния в жидкое, основной процесс пирометаллургии. Плавлению подвергают руды, концентраты, различные оборотные материалы, а также металлы. Процесс плавления сопровождается поглощением тепла (так называемая теплота плавления). Обратный плавлению процесс называется затвердеванием, кристаллизацией или замерзанием и сопровождается выделением тепла. Способность вещества переходить из твёрдого состояния в жидкое - одно из важнейших его свойств, носящее название "*плавкость*". Мерой плавкости является температура плавления, т.е. та температура, при которой происходит расплавление простого вещества или химического соединения. Metallургические плавки делятся на рудные и рафинирующие.

3.2.1. РУДНЫЕ ПЛАВКИ

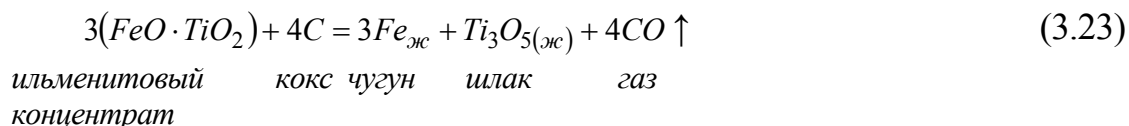
Рудные плавки - это процессы, в которых высокотемпературной обработке подвергают такие исходные материалы, как руда, концентрат или промпродукты других металлургических переделов. По характеру протекающих химических реакций они подразделяются на следующие виды [11].

3.2.2. ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ПЛАВКА

Восстановительная плавка, предназначенная для получения металла из его химического соединения обработкой расплавленного исходного сырья различными восстановителями. Классическим примером восстановительной плавки является доменный процесс:



Чугун и *шлак* (сплав оксидов) - две жидкости, плохо растворяющиеся одна в другой, которые разделяются по плотности (вверху - шлак, внизу - чугун). В цветной металлургии восстановительная плавка используется в производствах свинца, олова, титана, например:

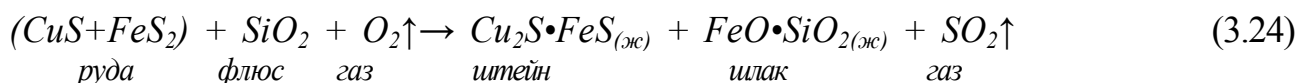


3.2.3. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ПЛАВКА

Окислительная концентрационная (сульфидная) плавка, целью которой является не получение основного металла в свободном виде, а перевод его в обогащенный продукт – штейн[12].

Штейн - это сплав низших сульфидов металлов, устойчивых при повышенных температурах. Основной составляющей штейнов рудных плавок является сульфид железа. Сульфиды цветных металлов (*Co, Cu, Ni, Pb*) составляют, как правило, меньшую часть массы промышленных штейнов. Штейны от второго продукта плавки - шлака отличаются более высокой плотностью, поэтому разделение продуктов плавки не вызывает затруднений и происходит в жидком состоянии по мере осуществления ликвационных процессов.

Пример плавки медных руд на штейн (температура 1200÷1300°C):



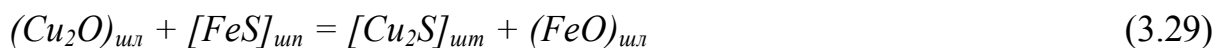
Плавка ведётся в присутствии воздуха. При нагреве происходит диссоциация высших сульфидов:



и их частичное окисление:



При повышении температуры будет происходить взаимодействие между двумя образовавшимися расплавленными фазами, штейном и шлаком, согласно реакции взаимного обмена:



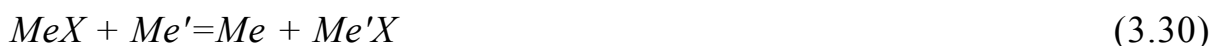
Вследствие большой величины стандартного термодинамического потенциала этой реакции Cu_2O из шлака в значительной мере переходит в штейн. Железо распределяется между штейновой (в виде $Cu_2S \cdot FeS$) и шлаковой (в виде $FeO \cdot SiO_2$) фазами.

В результате получается медный штейн (сплав FeS и Cu_2S) с более высоким содержанием меди (20÷25 %), чем исходная руда (2÷5 %), железистый шлак и газ. Штейн и шлак нерастворимы один в другом и разделяются по плотности. Таким образом, эта плавка - концентрационная и одновременно окислительная.

Дальнейшее концентрирование меди осуществляется продувкой расплавленного штейна воздухом. В конвертер добавляют кварц в качестве флюса для связывания образовавшегося FeO в шлак.

3.2.4. МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКАЯ ПЛАВКА

Металлотермическая плавка, основанная на вытеснении одного Me из его соединения восстановителем другим Me' , более химическим активным:



Для полноты протекания реакции металлотермического восстановления слева направо величина константы равновесия K должна быть большой, а стандартный термодинамический потенциал реакции, определяемый по разности

$$\Delta G_p^0 = \Delta G_{Me'X}^0 - \Delta G_{MeX}^0 \quad (3.31)$$

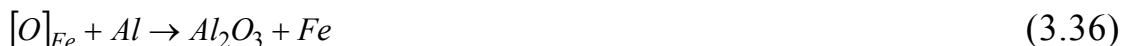
большой отрицательной величиной. Иными словами, сродство Me' к элементу X ($\Delta G_{Me'X}^0$) должно быть значительно больше такового для Me (ΔG_{MeX}^0) [13].

Применяется металлотермическая плавка для получения редких металлов. В качестве восстановителей используют такие металлы, как алюминий, кальций, магний, натрий, по наименованию которых процессы получают частные названия - алюмотермия, кальциетермия, магниетермия и т.д.

Примеры:



Частным случаем металлотермической плавки является *раскисление*, т.е. удаление из металла, растворённого в нём кислорода с целью повышения механических свойств металла. Так, при раскислении стали, содержащей растворённый в ней оксид железа, в качестве раскислителя применяют алюминий, который, имея большее, чем железо, сродство к кислороду, вступает с ним во взаимодействие, образуя оксид алюминия, всплывающий на поверхность стали в виде шлаковой массы:



или



При раскислении меди в качестве раскислителя чаще применяют углерод или фосфор, но могут быть использованы такие активные металлы, как марганец, цирконий, литий, кальций, например:



4. *Реакционная плавка*, основанная на взаимодействии расплавленных низших сульфидов и оксидов и предназначенная для получения расплава чернового металла. Этот процесс, например, осуществляется при продувке в конвертере расплавленного медного штейна воздухом. При этом образуется сернистый газ и Cu_2O , который тут же вступает в реакцию с Cu_2S :



Другим примером является плавка в горне богатых (более 65% Pb) сульфидных свинцовых концентратов, при которой образуется металлический свинец по реакции:



3.3. РАФИНИРУЮЩИЕ ПЛАВКИ

Рафинирующие плавки - это процессы, предназначенные для очистки черновых металлов от примесей. При этом используют различия в свойствах основного металла и металлов-примесей. Рафинирующие плавки имеют несколько разновидностей [14].

3.3.1. ЛИКВАЦИОННОЕ РАФИНИРОВАНИЕ

Ликвационное рафинирование подразумевает нарушение однородности состава расплава, например, расслаивание жидкости (по плотности) или выпадение кристаллов (при затвердевании).

Явление ликвации используется при плавке руд и концентратов: поскольку расплавленные металлы и их сульфиды мало растворимы в расплавленных силикатах, удается путём расслаивания по плотности отделить сравнительно небольшое количество металла или штейна от основной массы сплавленной пустой породы (шлаков).

Ликвация с образованием твёрдой фазы объясняется неодновременным затвердеванием компонентов сплава, имеющих различную плотность (в отличие от простых веществ, сплавы затвердевают не при постоянной температуре, а в некотором интервале температур, в котором и может происходить ликвация).

Ликвационное рафинирование основано на образовании и разделении по плотности двух фаз, из которых основная по количеству (жидкая или твёрдая) состоит из рафинируемого металла. Примесь же концентрируется во второй (твёрдой или жидкой) фазе, не растворимой в основном металле.

Процесс ликвационного рафинирования можно подразделить на две стадии: на первой протекают процессы нарушения однородности (*гетерогенизации*) исходной гомогенной системы (сплава), на второй - разделение образовавшейся гетерогенной системы на две самостоятельные фазы. Для определения условий гетерогенизации исходного гомогенного сплава, состоящего, например, из двух металлов, пользуются диаграммами состояния (плавкости).

В качестве примера рассмотрим ликвационное рафинирование чернового свинца от меди. Грубое обезмеживание чернового свинца от меди основано на малой растворимости меди в расплавленном свинце, которая резко уменьшается с понижением температуры. При температуре 350°C образуются и выделяются в самостоятельную фазу кристаллы меди (температура плавления свинца 327°C, меди - 1083°C). Плотность кристаллов меди (9000 кг/м³) меньше плотности расплавленного свинца (10500 кг/м³), поэтому по мере образования кристаллы всплывают на поверхность расплава, образуя так называемые медные *шликеры*. После грубого обезмеживания содержание меди в свинце снижается с ~5% до ~0,1%.

Подобным образом рафинируют цинк от железа и свинца, олово - от железа. Ликвационные процессы используют не только для очистки металлов от примесей, но и для получения различных сплавов заданного состава, например, электротермического силумина (*Al-13 % Si*) из первичного силикоалюминиевого сплава, содержащего 30÷70% *Si*.

3.3.2. ДИСТИЛЛЯЦИОННОЕ РАФИНИРОВАНИЕ

Дистилляционное рафинирование (или *перегонка*) - это испарение вещества при температуре его кипения с последующей конденсацией пара. Разделение

металлов в этом способе рафинирования ведется на основе различия в величинах давлений паров (температур кипения) металла и его примесей и применяется для отгонки легколетучих примесей от основного, менее летучего металла, а также для разделения жидкостей-растворов[15]. Процесс осуществляется способом однократной дистилляции или ректификации.

Однократная дистилляция дает хорошие результаты в том случае, когда разность в давлениях паров обоих металлов - большая величина. Например, цинк отгоняют из латуни и свинца при температурах 800 и 600°C соответственно, используя значительную разность в точках кипения цинка (907°C), меди (2600°C) и свинца (1740°C). Так же разделяют магний (температура кипения 1107°C) и алюминий (2500°C). Чаще всего процесс дистилляции осуществляют в вакууме.

Дистилляционные методы используют не только для разделения металлических систем. Так, рений выделяют в отдельный продукт, пользуясь высокой летучестью его оксидов, в процессах переработки сульфидных медных концентратов; соединения селена (SeO_2) - из шламов меде-электролитного производства; германий в виде легколетучего $GeCl_4$ - из германийсодержащих материалов. В металлургии титана известным процессом является вакуумная сепарация (дистилляция) реакционной массы, когда из губчатого титана отгоняют низкокипящие примеси: магний и хлористый магний.

Ректификацией называется такой способ разделения двух компонентов, когда перегонку проводят в форме непрерывного противоточного процесса, в котором операции испарения и конденсации отдельных фаз (фракций) многократно повторяются. Ректификация позволяет разделять компоненты с весьма близкими температурами кипения и получать металлы высокой чистоты. Если при однократной дистилляции образующиеся фазы сохраняют одно и то же направление движения, то при ректификации поток жидкости (сконденсированных паров), который называется *флегмой*, направляется навстречу поднимающемуся потоку паров, благодаря чему между ними происходит интенсивный массо- и теплообмен. Методом ректификации рафинируют, например, цинк от свинца и кадмия (температура кипения 907, 1740 и 767°C соответственно), технический $TiCl_4$ от $SiCl_4$ (в жидкой фазе оба хлорида неограниченно растворимы один в другом, точки кипения 136 и 57°C соответственно).

Процесс ректификации осуществляют в ректификационных установках, которые состоят из куба-испарителя, снабженного нагревателем, ректификационной колонны и конденсатора.

3.3.3. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАФИНИРОВАНИЕ

Окислительное рафинирование, в основу которого положено различное сродство к кислороду основного металла и металла-примеси и образование в исходной системе двух фаз, различающихся как по физическим свойствам (плотности), так и по химическому составу (содержание примеси).

Кроме окислительного рафинирования металлов от примесей, на различном сродстве металлов к кислороду основаны и такие процессы, как раскисление металлов и металлотермическое получение металлов из оксидов.

Метод окислительного рафинирования лежит в основе процессов *огневого рафинирования* цветных (медь, свинец, олово) и чёрных (чугун, ферросплавы) металлов[16]. Например, при огневом рафинировании меди железо, как примесь, окисляется в расплавленной меди при вдувании в неё воздуха, а образовавшийся оксид железа (II) не растворяется в жидкой меди и всплывает на её поверхность:



Поскольку при окислении ванны жидкой меди воздухом сначала окисляется рафинируемый металл с образованием Cu_2O , который растворяется в расплаве и затем отдает свой кислород примесям, обладающим большим сродством к кислороду, то приведенная выше реакция точнее должна быть записана так:



После окислительного рафинирования меди проводят её раскисление, то есть удаление избыточного кислорода, растворенного в ней и находящегося в виде Cu_2O . Раскисление - это процесс, обратный окислительному рафинированию. Избыточный Cu_2O восстанавливают в процессе раскисления (или "дразнения") меди углеродом:



В качестве углеродсодержащего материала до последнего времени использовали сырую древесину (брёвна), сейчас - древесный уголь, малосернистый мазут, природный газ. В результате раскисления содержание кислорода в меди снижается до 0,02 %, что эквивалентно 0,18 % Cu_2O .

В процессе окислительного рафинирования примеси в виде свободных или ошлакованных оксидов удаляются с поверхности металлической ванны. Некоторая часть примесей, оксиды которых обладают высоким давлением паров при температуре процесса, частично или полностью переходит в парогазовую фазу. Таким образом, окислительное рафинирование состоит из двух основных стадий: окисления примесей и отделения образовавшихся оксидов от металлической ванны ликвацией или улетучиванием.

Иногда используют способы, предусматривающие связывание оксидов примесного металла в более прочные химические соединения, что достигается прибавкой специальных реагентов. Например, при очистке чернового свинца от мышьяка, сурьмы и олова применяют так называемое *щелочное рафинирование*, которое основано на способности оксидов мышьяка, сурьмы и олова образовывать с $NaOH$ нерастворимые в свинце соединения. В качестве окислителя As , Sb , Sn в этом способе используют натриевую селитру, которая при нагревании выше $308^{\circ}C$ разлагается с выделением кислорода:



Свинец после щелочного рафинирования содержит до 0,02 % *Sb* и не более 0,1 % *As* и *Sn*.

В ряде случаев для очистки металлов от примесей в качестве реагентов, переводящих примеси в самостоятельную фазу, используют не кислород, а различные металлы (так называемое *металлотермическое рафинирование*). В частности, для извлечения благородных металлов из чернового свинца, содержащего до 50г/т *Au* и 5000г/т *Ag*, применяют металлический цинк. Использование цинка связано с тем, что он образует с золотом и серебром ряд нерастворимых в расплаве свинца интерметаллических соединений и твёрдых растворов, имеющих относительно высокую по сравнению со свинцом температуру плавления и меньшую, чем расплав свинца, плотность. Подобным образом рафинируют черновой свинец от висмута. В этом случае в расплав свинца вводят магний и кальций в отношении 2:1 и добавляют сурьму. Образуется малорастворимое в свинце соединение типа $\text{BiCaMg}_{10}\text{Sb}_2$, которое выделяется в виде богатых висмутом дроссов.

3.3.4. ХЛОРНОЕ РАФИНИРОВАНИЕ

Хлорное рафинирование, основанное на различном сродстве основного металла и металла-примеси к хлору [17].

Например, цинк, как примесь, можно выделить из чернового свинца, пользуясь его большим сродством к хлору:



Эта реакция идет ступенчато. При пропускании хлора через жидкий свинец при 390°C вначале, из-за различия в активностях компонентов в расплаве свинца он реагирует с хлором и образует PbCl_2 :



который затем взаимодействует с цинком по реакции:



Образовавшийся ZnCl_2 не растворяется в жидком свинце и всплывает на его поверхность. Равновесие между металлической и сульфидной фазами лежит в основе теории ряда процессов, применяющихся в металлургии цветных металлов. Например, рафинирования металлов от примесей с помощью серы или рафинирования металлов от серы с помощью других металлов; осадительные плавки сульфидных руд и т.п.

3.3.5. СУЛЬФИДИРУЮЩЕЕ РАФИНИРОВАНИЕ

Сульфидирующее рафинирование основано на различном сродстве металлов к сере и образовании в исходной однофазной системе двух различных по свойствам фаз - металлической и сульфидной[18]. Например, рафинирование свинца от меди при температуре расплава 350÷400°C при замешивании твердой порошкообразной серы:



Сначала сера реагирует с жидким свинцом по реакции:



Сульфид свинца получается в твёрдом виде ($t_{пл}=1100^\circ\text{C}$) и растворяется в свинце:



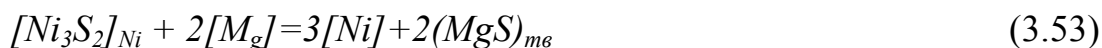
Растворённый в свинце PbS взаимодействует с медью, которая обладает большим, чем свинец, сродством к сере:



Образовавшийся Cu_2S не растворяется в свинце и всплывает в виде твёрдого сульфида ($t_{пл}=1130^\circ\text{C}$) на поверхность ванны.

Подобным образом с помощью серы можно рафинировать олово от меди и железа, сурьму - от железа.

На различном сродстве металлов к сере основано и рафинирование металлов от самой серы. Так, никель рафинируют от серы марганцем или магнием. При использовании магния протекает реакция:



Никель при этом довольно полно освобождается от серы, так как сродство магния к сере, по сравнению с никелем, очень велико.

В основе процесса металлотермического получения металлов из сульфидов лежит реакция вытеснения из соединений с серой металла Me , обладающего меньшим сродством к ней по сравнению с металлом Me' :



Так, металлотермическое получение свинца из сульфида (богатых чистых сульфидных руд) протекает по реакции:



3.3.6. КАРБОНИЛЬНОЕ РАФИНИРОВАНИЕ

Карбонильное рафинирование базируется на образовании в определенных условиях летучих соединений типа $Me(CO)_n$ - карбониллов. Например, применяют при отделении никеля, как примеси, от меди:



Карбонилы химические соединения металлов с CO . Общая формула соединений карбониллов – $Me_x(CO)[19]$. Карбонилы получают либо непосредственно соединением металла с CO преимущественно при повышенной температуре и давлении (карбонил никеля), либо контактом паров металлов и CO , или с помощью химических реакций в аммиачных растворах (карбонил кальция) и растворах соединений металлов в органических веществах (эфир, бензол и др.) Карбонилы металлов, в частности $Ni(CO)_4$, $Co(CO)_4$, $Fe(CO)_5$ и др. применяют в металлургии в качестве промежуточных соединений (сырья) для производства металлов и карбонильных порошков; в химической промышленности для синтеза органических соединений; в машиностроении – для нанесения на изделия декоративных и защитных покрытий термическим разложением на их поверхности паров карбониллов, например Co , Ni , Cr , Re . Они широко используются как катализаторы и антидетонаторы.

3.3.7. КРИСТАЛЛОФИЗИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ

В металлургии полупроводников, а также при получении металлов особо высокой чистоты применяют так называемые *кристаллофизические методы* очистки. Методы основаны на различной растворимости примесей в твёрдой и жидкой фазах основного металла[20].

К данным методам (их ещё называют методами перекристаллизации) относятся *вытягивание монокристаллов из расплава* (метод Чохральского) и *зонная плавка* (метод Пфанна). Обычно их применяют на конечной стадии очистки для удаления очень малых концентраций примесей.

Для характеристики возможной степени очистки металла от примесей кристаллофизическими методами служит *коэффициент распределения K* , который равен отношению концентрации растворённой примеси в твёрдой фазе $C_{тв}$ к концентрации её в жидкой фазе $C_{жс}$, т.е. $K = C_{тв} / C_{жс}$.

Коэффициент распределения может изменяться в широких пределах: от 0,0001 до 10 и выше. Чем больше K отличается от единицы, тем эффективнее очистка металла от этой примеси. Когда $K < 1$, примесь оттесняется в жидкую фазу и, наоборот, в твёрдую, когда $K > 1$. Так, для германия коэффициенты распределения примесей сурьмы, индия, меди имеют очень малые значения: 0,003; 0,001; 0,000015 соответственно, поэтому все эти примеси концентрируются в жидкой фазе.

При зонной плавке (рис.3.1) вдоль слитка металла (расположенного горизонтально или вертикально) медленно перемещается узкая расплавленная зона, создаваемая с помощью индуктора высокочастотной печи.

При перемещении зоны вправо в левой части слитка будет наблюдаться кристаллизация, а в правой части - плавление металла. За несколько проходов зоны слиток металла на одном конце будет обеднён примесью, а на другом конце - обогащён.

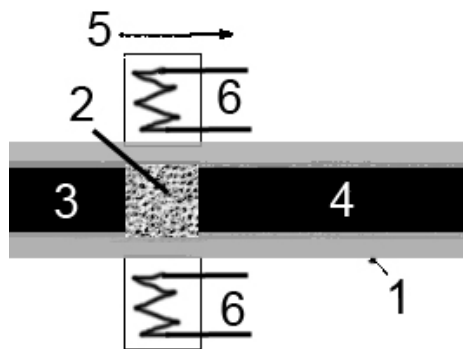


Рис.3.1. Схема зонной плавки: 1-стенки лодочки; 2 - жидкий металл; 3-затвердевший металл; 4 - не плавившийся металл; 5 - направление движения индуктора; 6 – индуктор.

Степень разделения примеси зависит от отношения ширины расплавленной зоны к длине слитка, от скорости и количества перемещений зоны и коэффициента распределения. В средней части слитка получим металл очень высокой чистоты (например, германий с содержанием примесей менее одного атома на $10^8 \div 10^9$ атомов германия).

Метод вытягивания монокристалла из расплава чаще всего применяют после очистки металла зонной плавкой. Сущность этого процесса (на примере кремния) заключается в следующем (рис.3.2).

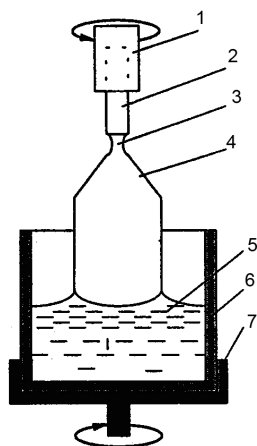


Рис. 3.2. Схема выращивания монокристалла из расплава

1 - держатель затравки; 2 - монокристаллическая затравка; 3 - перетяжка; 4 - монокристалл заданного диаметра; 5 - расплав; 6 - тигель; 7 - подставка для тигля.

Кремний плавят в кварцевом тигле высокой чистоты. До соприкосновения с поверхностью расплава опускают шток, на конце которого укреплен затравка из монокристаллического кремния, определенным кристаллографическим образом ориентированная. В момент начала кристаллизации расплава на затравке включают подъем штока и монокристалл начинает "вытягиваться" из расплава. Для выравнивания температурного и концентрационного полей шток и тигель вращают в разные стороны.

Кроме формирования монокристалла, в этом процессе происходит и рафинирование образующегося слитка, поскольку большинство примесей (*Al*, *Mn*, *Ni*, *Pb*, *Zn* и др.) остается в жидкой фазе, которая до конца не выбирается. В монокристалле кремния содержание примесей составляет < 1 атома на $10^6 \div 10^7$ атомов кремния.

3.4. ПРОМЫШЛЕННЫЕ СПОСОБЫ ОБЖИГА И ПЛАВКИ

Вышеперечисленные виды обжига и плавки лежат в основе всех пирометаллургических технологий цветной металлургии как традиционных, так и самых новых, современных. Детальное рассмотрение этих технологий является предметом специальных металлургических дисциплин. Здесь же мы только упоминаем некоторые из них в порядке ознакомления с терминологией.

Зачастую названия промышленных технологий совпадают с названиями видов обжига или плавки, отражающими физико-химическую сущность технологий: *кальцинирующий* и *агломерирующий обжиги*, *фторирование*, *хлорирование*, *окислительная концентрационная*, *восстановительная*, *металлотермическая*, *реакционная*, *рафинировочная*, *зонная плавки*. На реакции вытеснения свинца из его сульфида железом с осаждением свинца на подине печи основана *осадительная* плавка.

Часто технологии получают название от названия металлургического агрегата, в котором осуществляется плавка или обжиг. Так, *отражательная плавка* металлов и сплавов осуществляется в отражательной печи[21], в которой теплота передается нагреваемому материалу непосредственно от газообразных продуктов сгорания топлива, а также излучением (отражением) от раскаленной огнеупорной кладки. Аналогично получили названия такие процессы, как *шахтная*, *вакуумная дуговая*, *индукционная*, *рудно-термическая* и некоторые другие виды плавок[22]. Например, *циклонная плавка* основана на вихревом сжигании пылевидного топлива, вдуваемого в циклонную печь. В ней совмещаются обжиг и плавка сульфидного сырья с возгонкой из него некоторых металлов, что обеспечивает наиболее полное использование теплоты экзотермических реакций и тем самым сокращает расход топлива. *Горновую плавку*, осуществляемую в горне, применяют для частичной выплавки свинца из богатых (около 75% *Pb*) концентратов. *Гарнисажная плавка* проводится в гарнисаже - защитном, специально наращиваемом слое для предотвращения взаимодействия жидкого металла или шлака с футеровкой печи или стенками металлической формы. Обжиг руд или концентратов в "*кипящем слое*" осуществляют в печи "кипящего слоя", в которой зернистый материал, подвергаемый тепловой обработке, находится в псевдоожиженном состоянии (как бы кипит). *Конвертирование* - окислительную пирометаллургическую переработку жидких медных, свинцовых или никелевых штейнов проводят в конвертере путем продувки окислительным газом (воздухом или кислородом). Конвертерный передел предназначен, во-первых, для окисления части сульфидов штейна (обычно сульфидов железа и цинка) и их последующего перевода в шлаковые

расплавы и, во-вторых, для превращения сульфида основного металла в черновой металл.

Третья группа способов получила названия от названий исходного перерабатываемого сырья или продуктов плавки. Таковы *рудные плавки* и *плавки на штейн*.

Пиритная плавка - это переработка в шахтных печах пиритных медных руд в смеси с кварцем и известняком без добавки кокса или с добавкой небольшого количества (2÷4%) коксовой мелочи.

Полупиритная плавка - это тоже переработка пиритных медных руд, но с пониженным (менее 70%) содержанием пирита, с добавкой кокса в количестве 10÷12% от массы шихты.

Медно-серная плавка - это разновидность пиритной плавки высокосернистых руд в комбинации с обработкой печных газов с целью получения серы.

Сократительная плавка. Штейн медно-серной плавки переплавляется в шахтной печи вместе с кварцевым флюсом, известняком и коксом с целью получения обогащенного медью (до 25÷40 % *Сu*) штейна.

Вельцевание - это процесс переработки шлаков свинцового, медного и оловянного производства, твёрдых остатков цинкового производства (кеков, раймовки и пр.) с целью дополнительного извлечения ценных металлов путём восстановительной обработки и возгонки при 1100÷1200°C.

Возгонка или *сублимация* - технологический процесс, когда происходит непосредственный переход вещества при нагревании из твёрдого в газообразное состояние, минуя жидкую фазу. Продуктами процесса являются возгоны металлов (свинца, цинка, олова и др.), а также клинкер, содержащий, обычно, медь.

Фьюмингование - это процесс обработки жидких шлаков свинцовой или оловянной плавки путём продувки восстановителем (угольной пылью или природным газом) для извлечения в газовую фазу ценных компонентов (олова, цинка, кадмия и др.). В зоне над шлаком пары металлов снова окисляются, уносятся потоком газов в виде свободных оксидов и осаждаются в пылеуловителях[23].

Особую группу составляют *автогенные* процессы плавки, которые осуществляются полностью за счёт внутренних энергетических ресурсов без использования внешних источников энергии. При переработке сульфидного сырья, обладающего достаточно высокой теплотворной способностью, шихта расплавляется за счёт теплоты экзотермических реакций окисления сульфидов железа и цветных металлов. Одной из основных разновидностей автогенной плавки является *плавка во взвешенном состоянии (ПВС)*, в которой измельченный сульфидный концентрат вдувают в разогретое до высоких температур плавильное пространство печи в токе подогретого воздушного или кислородного дутья. Когда используется кислородное дутьё, эту плавку называют *кислородно-факельной (КФП)*.

К автогенной относится также *кислородно-взвешенная циклонная электротермическая плавка (КИВЦЭТ)*, сочетающая принципы плавки во

взвешенном состоянии и циклонной плавки. Совмещенные процессы обжига и плавки, например, сульфидного медно-цинкового концентрата проходят в циклонной камере агрегата *КИВЦЭТ*, куда шихта вдвигается вместе с кислородом. После разделения расплава в отстойной зоне на штейн и шлак последний поступает на доработку в электротермическую печь агрегата, где шлак подвергается восстановлению с целью возгонки паров цинка и обеднения шлаков по меди[24].

Еще один автогенный процесс - *плавка в жидкой ванне (ПЖВ)* или *процесс Ванюкова (ПВ)*, в котором кусковую шихту загружают в печь непосредственно на расплав[25]. Плавка осуществляется за счёт тепла от окисления сульфидов, применяемое дутьё обогащено кислородом на 60÷75%. Вначале эта технология была опробована на медном сырье, а затем получила всеобщее признание, как применимая для переработки разнородного сырья, в том числе и для переработки твёрдых бытовых отходов.

За рубежом для переработки сульфидного сырья применяют различные автогенные процессы, наиболее эффективными из которых являются процессы фирм Оутокумпу (Финляндия), Мицубиси, Норанда (Япония).

Процессы обжига и плавки проводят в металлургических печах. Для обжига руд и концентратов применяют многоподовые, трубчатые печи и печи кипящего слоя. Для плавки руд и концентратов наибольшее распространение получили пламенные печи, в которых процессы плавления идут либо в слое шихты, либо во взвешенном состоянии. К первым относятся отражательные и шахтные печи, ко вторым - печи КФП и агрегаты *КИВЦЭТ* плавки. К электрическим печам, применяемым для плавки руд и концентратов, относятся рудно-термические печи.

Отражательные печи применяются, в основном, для плавки на штейн медной и медно-никелевой шихты и для рафинирования черновой меди. Для переработки руд и концентратов в металлургии меди, никеля и свинца, а также для переработки вторичного сырья широкое распространение получили шахтные печи. В печах КФП осуществляется, например, кислородно-факельная плавка сульфидного медного концентрата, а в агрегатах *КИВЦЭТ* - плавки переработка сложных полиметаллических концентратов (медно-цинковых, свинцово-цинковых, медно-оловянных и др.). Рудно-термические печи применяют для переработки рудного сырья и продуктов производства меди, никеля, свинца, олова, титана, например, для плавки на штейн сульфидных медно-никелевых руд или для плавки на шлак ильменитового концентрата.

Для плавки цветных металлов во вторичной металлургии, применяют отражательные печи различной конструкции; индукционные - каналные и тигельные печи, а также роторные с горизонтальной и наклоняющей осью вращения. В металлургии тугоплавких редких металлов используются вакуумные печи - дуговые, электронно-лучевые, плазменные и печи электрошлакового переплава[26].

ГЛАВА 4

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Гидрометаллургические процессы заключаются в извлечении металлов из химических соединений, содержащихся в рудах, концентратах, промышленных полупродуктах и отходах, путём обработки их водными растворами химических реагентов с последующим выделением из растворов чистых металлов или их химических соединений. Эти процессы протекают при относительно низких температурах ($10\div 80^{\circ}\text{C}$) в водной среде на поверхности соприкосновения твёрдой и жидкой фаз[1].

Гидрометаллургические методы широко используют при получении многих металлов: цинка, меди, никеля, редких, благородных. Чисто гидрометаллургическими являются основные переделы производства глинозёма.

Гидрометаллургическим процессам присущ ряд особенностей, способствующих их широкому применению:

- возможность избирательного извлечения металлов из бедных и труднообогатимых руд;
- при подборе соответствующих реагентов обеспечиваются приемлемые для практики скорости реакций и одновременно упрощаются конструкции аппаратов и снижаются энергетические затраты;
- при необходимости обеспечивается комплексная переработка сырья с высоким извлечением всех ценных составляющих (например, попутное извлечение кадмия, индия, таллия в производстве цинка и т.п.);
- они дают возможность получать металл высокой чистоты, не требующий рафинирования;
- экономическая эффективность гидрометаллургических процессов достаточно высока в связи с наличием в них циклов регенерации, разработкой и широким внедрением ионообменных и экстракционных методов извлечения, концентрирования и разделения металлов, автоклавного окислительного выщелачивания и др.;
- замена пирометаллургических процессов "мокрыми" существенно сокращает объёмы вредных выбросов, создает лучшие условия труда (меньше запыленность, ниже температура в производственных помещениях).

К недостаткам гидрометаллургических технологий следует отнести: коррозионное действие используемых реагентов и соответственно, особые требования к материалам для аппаратов, насосов и арматуры; относительно высокую испаряемость растворов; трудности, связанные с переработкой илистых отходов производства.

Типичная схема гидрометаллургического производства состоит из следующих стадий:

- подготовка исходного сырья к выщелачиванию;

- выщелачивание;
- разделение твёрдой и жидкой фаз после выщелачивания с помощью операций сгущения, фильтрации и промывки твёрдой фазы;
- подготовка растворов к выделению из них чистых металлов или соединений;
- выделение из растворов чистых металлов или соединений.

Последовательность стадий в гидрометаллургической схеме может изменяться, а одна и та же стадия использоваться несколько раз. Так, разделение твердой и жидкой фаз осуществляют не только после выщелачивания, но и при удалении примесей в виде малорастворимых соединений и выделении чистого металла или химического соединения. Концентрирование раствора могут осуществлять не только после, но и до начала удаления примесей. Выделение малорастворимых соединений, ионный обмен или экстракцию применяют как при удалении примесей, так и выделении извлекаемого металла. Выбор технологической схемы в каждом конкретном случае определяется химическим и минералогическим составом исходного сырья, ее технико-экономическими показателями.

Гидрометаллургические процессы делят на две основные группы: процессы выщелачивания и осаждения металлов из растворов. Другие стадии гидрометаллургического производства относят к вспомогательным процессам.

4.1. ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ

Выщелачивание - это перевод в раствор ценных составляющих руды или концентрата селективно действующим растворителем с последующим отделением минералов пустой породы.

Выщелачивание - наиболее важная стадия гидрометаллургического передела, так как от полноты её протекания зависят в значительной мере технико-экономические показатели последующих операций и технологической схемы в целом. Металл, не извлечённый в раствор при выщелачивании, безвозвратно теряется и попадает в отвалы. Одновременно с этим большое значение имеет селективность действия применяемого для выщелачивания реагента, так как в противном случае в раствор наряду с извлекаемым металлом перейдет большое количество примесей, от которых впоследствии придется избавляться.

Выщелачивание - гетерогенный процесс, в котором участвуют по меньшей мере две фазы: твёрдое вещество и раствор. В зависимости от характера физико-химических процессов, протекающих при выщелачивании, различают следующие его виды:

- *простое растворение*, не сопровождающееся химической реакцией, когда металл извлекается в раствор в составе соединения, которое присутствовало в исходном материале. В процессах простого растворения участвуют, как правило, вещества, в твердом состоянии образующие ионную кристаллическую решётку (хлориды, сульфаты), а в растворе присутствующие в виде гидратированных ионов;

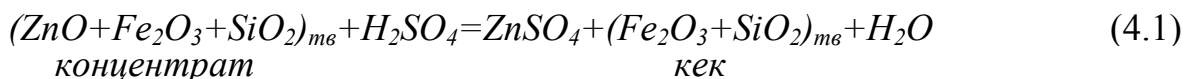
- *выщелачивание с химической реакцией*, в результате которой металл, присутствующий в исходном сырье в составе малорастворимого соединения, переходит в хорошо растворимую форму. Выщелачивание с химической реакцией - наиболее распространенный вид выщелачивания, осуществляемый после предварительной подготовки либо без неё; при выщелачивании могут протекать реакции между оксидами и кислотами или щелочами, обменные или окислительно-восстановительные реакции.

Материал должен быть подготовлен к выщелачиванию. Эта стадия может включать в себя механическую подготовку материала (дробление, размол) или физико-химическую. Дробление и измельчение производят для раскрытия и увеличения реакционной поверхности тех минералов, в которых содержится подлежащий извлечению металл. Физико-химическая подготовка заключается в изменении химического состава металлосодержащих минералов с целью перевода их в хорошо и, желательно, избирательно растворимую форму. Обычно это осуществляется пирометаллургическими методами: труднорастворимые сульфиды за счёт окислительного обжига переводятся в оксиды и сульфаты; оксидные минералы, в свою очередь, могут быть с помощью хлорирующего обжига превращены в хорошо растворимые хлориды; за счёт спекания (или сплавления) с солями или щелочными реагентами (содой, известью, хлоридами, сульфатами и др.) также получают хорошо растворимые вещества.

При выщелачивании применяют специально подобранные растворители, которые должны отвечать ряду требований. Среди них важнейшим является селективность, то есть способность растворять ценные минералы и не переводить в раствор пустую породу и примеси. Растворитель должен хорошо растворять выщелачиваемые химические соединения, чтобы была возможность получать достаточно концентрированные растворы и иметь достаточно высокую скорость выщелачивания. Он должен быть дешев, доступен и безопасен, не должен разлагаться, испаряться и оказывать сильного воздействия на применяемую аппаратуру. Желательно, чтобы растворитель можно было регенерировать в ходе дальнейшего технологического процесса.

В качестве растворителей при выщелачивании используют: воду, кислоты - H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , щелочи - $NaOH$, NH_4OH , водные растворы солей - $Fe_2(SO_4)_3$, Na_2CO_3 , $NaCl$, $NaCN$, Na_2S , $Na_2S_2O_3$ и др.

В качестве примера рассмотрим выщелачивание обожженного сульфидного цинкового концентрата раствором серной кислоты:



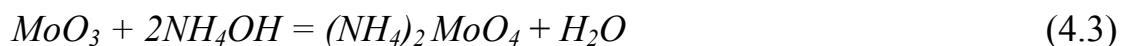
Оксид цинка из концентрата избирательно растворяется с образованием цинкового купороса, а нерастворившийся остаток (кек) отделяется от раствора отстаиванием и фильтрацией. После очистки раствора от примесей цинк из него осаждают электролизом.

Самый распространенный способ извлечение золота - это *цианирование*, когда для перевода его в раствор используют соли цианистоводородной (синильной) кислоты:

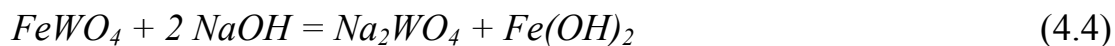


Из полученного раствора выделяют золото цементацией на металлическом цинке.

На стадии выщелачивания молибденитовых огарков применяют 8÷10% растворы аммиака. При взаимодействии NH_4OH с молибденовым ангидридом, содержащимся в огарке, молибден переходит в раствор по реакции:



Один из способов переработки вольфрамитового концентрата состоит в выщелачивании вольфрама раствором щелочи:

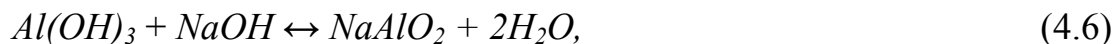


Шеелитовые концентраты выщелачивают содой в автоклаве:



Процесс ведут при температуре 200÷250°C и давлении 2,5÷2,7 МПа.

В производстве глинозёма из боксита содержащийся в нём гидроксид алюминия выщелачивают раствором щелочи:



а затем алюминатный раствор отделяют от нерастворившихся остатков руды, очищают от примесей и осаждают из него чистый $Al(OH)_3$, причём приведенная выше реакция в этом случае идёт в обратном направлении.

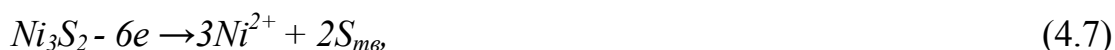
По возрастанию трудности выщелачивания минералогические формы гидроксида алюминия можно расположить в следующий ряд:

гиббсит (гидраргиллит) $Al(OH)_3$ - бемит $AlOOH$ - диаспор $AlOOH$. Гидраргиллитовые бокситы выщелачиваются растворами $NaOH$ (200÷250 г/л) при атмосферном давлении и температуре 100÷105°C. Бокситы, относящиеся к диаспоро-бемитовому типу, требуют выщелачивания в автоклавах при температуре до 240°C и повышенных концентрациях щелочи (290÷300г/л). Резкое различие скоростей растворения бемита и диаспора, имеющих одинаковый химический состав, свидетельствует о сильном влиянии типа кристаллической структуры на реакционную способность минерала.

Одной из разновидностей выщелачивания является *электрохимическое растворение*. Этот способ используют, например, при переработке сульфидных материалов (концентратов, штейнов) в металлургии меди, свинца, никеля, благородных металлов. Растворению подвергают как плавленные компактные аноды, так и кусковые и порошкообразные материалы[2,3].

Электрохимическое растворение моносulfида железа - основной фазы бедных штейнов и пирротиновых концентратов - используют при вскрытии этих материалов.

Файнштейн - полупродукт переработки сульфидной никелевой руды, представленной преимущественно соединением Ni_3S_2 . Электрохимическое выщелачивание никеля непосредственно из файнштейна позволяет устранить трудоёмкие операции обжига и восстановительной плавки огарка и получить побочный продукт - элементарную серу. Аноды для такого процесса отливают из файштейна в форме пластин толщиной 30÷100мм. При анодной поляризации протекает реакция



а на катоде выделяется никель



Процесс ведут в сернокислом электролите, содержащем 100÷150г/л H_2SO_4 при температуре 40÷60°C. Оптимальная плотность тока не превышает 200А/м². Основными недостатками способа являются малая скорость растворения (из-за пассивации поверхности анодов элементарной серой) и большой (до 15%) выход анодного скрапа.

4.2. ВЫДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ

Осаждение металлов из растворов с целью выделения основного металла или очистки растворов от примесей может осуществляться одним из следующих способов:

- кристаллизация;
- гидролиз;
- осаждение сульфидов металлов;
- цементация;
- осаждение металлов восстановлением водородом;
- экстракция;
- ионообменная технология.

4.2.1. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Кристаллизация - это процесс выделения из раствора твёрдой кристаллической фазы. Кристаллизация состоит из четырёх стадий: достижения пересыщения раствора; образования зародышей кристаллов (центров кристаллизации); роста зародышей и превращения их в кристаллы определенной геометрической формы с развитыми гранями; перекристаллизации.

В гидрометаллургии цветных металлов кристаллизацию используют для выделения из растворов металлов в виде чистых солей, для разделения близких по свойствам элементов путем дробной кристаллизации солей с разной

растворимостью, для очистки растворов от примесей и получения побочных продуктов гидрометаллургического производства.

Переход раствора в состояние пересыщения рассмотрим, используя рис.4.1, на котором представлена зависимость концентрации насыщенного раствора от температуры.

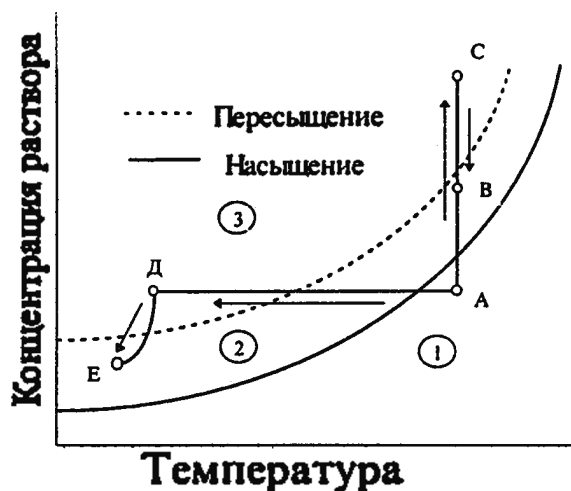


Рис.4.1. Зависимость концентрации насыщенного раствора от температуры

- 1 - ненасыщенный раствор;
- 2 - насыщенный раствор: зона роста кристаллов;
- 3 - пересыщенный раствор: зона возникновения зародышей

Температура, при которой раствор находится в равновесии с выпавшими кристаллами, называется *точкой кристаллизации*. С понижением температуры растворимость твёрдых веществ в жидкостях уменьшается и раствор становится перенасыщенным. Практически кристаллизацию никогда не проводят при температуре точки кристаллизации данного вещества, а при некотором переохлаждении.

Из начального состояния А можно перейти в состояние пересыщения С или Д, применяя два способа:

1) изменение концентрации раствора при удалении из него растворителя (воды) выпариванием при атмосферном или пониженном давлении и постоянной температуре до тех пор, пока раствор не сделается пересыщенным ($A \rightarrow C$);

2) понижение температуры раствора с целью снижения растворимости извлекаемого вещества и кристаллизации его при пересыщении раствора ($A \rightarrow D$). В первом случае кристаллизацию называют *изотермической*, во втором, когда используют изменение растворимости соли при изменении температуры, - *изогидрической*.

При достижении пересыщения (точки С или Д) в растворе возникают центры кристаллизации (ЦК) и одновременно образуется достаточно большое количество зародышей, что обеспечивает в дальнейшем получение однородных по величине кристаллов. При самопроизвольном образовании зародышей новой фазы, способных к дальнейшему росту, кристаллизация является гомогенным процессом.

Образованию ЦК способствуют перемешивание, высокая концентрация и чистота раствора, а также небольшая молекулярная масса кристаллизующегося вещества. От количества возникающих ЦК зависят величина и форма выпавших кристаллов. При большом числе ЦК питание каждого из них растворенным веществом недостаточно, поэтому образуются мелкие кристаллы со слабо развитыми гранями, чаще всего пластинчатой или игольчатой формы. При небольшом числе ЦК кристаллы вырастают крупные и полногранные. Получению таких кристаллов способствует также внесение в раствор уже готовых кристаллов выделяемого вещества, так называемой затравки. В этом случае говорят о гетерогенной кристаллизации. В реальном процессе кристаллизации гомогенное и гетерогенное образование зародышей может протекать параллельно и доля каждого зависит от условий кристаллизации.

Затем концентрацию раствора следует поддерживать ниже линии пересыщения ($C \rightarrow B$ и $D \rightarrow E$). Тогда не будут образовываться новые зародыши, а будет происходить правильный рост всех кристаллов и получаться однородный продукт. Скорость кристаллизации увеличивается при перемешивании, увеличении поверхности твердой фазы (большое число ЦК), зависит от поверхностных и адсорбционных явлений.

При реализации способа $A \rightarrow C \rightarrow B$ (выпаривание при постоянной температуре) переход $C \rightarrow B$ достигается добавкой в маточный раствор растворителя, в способе $A \rightarrow D \rightarrow E$ (охлаждение раствора) переход $D \rightarrow E$ достигается за счет естественного снижения концентрации раствора по мере роста кристаллов и зародышей.

Завершающим этапом кристаллизации является *перекристаллизация* осадка, которая происходит благодаря динамическому равновесию между жидкой и твердой фазами в течение всего времени, когда осадок находится в контакте с раствором. В результате перекристаллизации изменяется гранулометрический состав осадка, кристаллы становятся более крупными и однородными, так как мелкие частицы растворяются, а крупные растут. Различают два вида перекристаллизации. Первая происходит за счет различной растворимости крупных и мелких частиц и ведет к укрупнению частиц. Вторая, структурная перекристаллизация, связана с несовершенством поверхности кристаллов, наличием в ней дефектов и ведет к совершенствованию структуры кристаллов.

На гидрометаллургических заводах кристаллизацию чаще всего осуществляют, сочетая выпаривание с последующим понижением температуры. Для этой цели применяют выпарные аппараты и кристаллизаторы (в том числе вакуумные). Процесс кристаллизации сопровождается выделением тепла (теплота кристаллизации), затраченного ранее в качестве теплоты растворения. Чтобы предотвратить повышение температуры раствора за счёт этого тепла, создают условия для свободного испарения раствора, на которое, как известно, требуется значительное количество тепла. На этом принципе работают кристаллизаторы с большой поверхностью испарения.

В вакуумных кристаллизаторах раствор испаряется и охлаждается до температуры, соответствующей давлению пара над раствором.

В цветной металлургии кристаллизация может иметь как самостоятельное значение (производство медного, никелевого, цинкового купоросов), так и сопутствовать другим гидрометаллургическим процессам. В последнем случае для получения пересыщенного раствора используют химическую реакцию, приводящую к образованию нового соединения, растворимость которого ниже концентрации в данном растворе. Этот способ широко используют при осаждении малорастворимых соединений (сульфидов, гидроксидов).

Так, в производстве глинозёма операция декомпозиции сопровождается осаждением гидроксида алюминия. Для увеличения скорости кристаллизации $Al(OH)_3$ алюминатные растворы предварительно разбавляют и охлаждают, а сам процесс декомпозиции проводят с воздушным перемешиванием и добавкой затравочного, ранее полученного гидроксида. Наличие даже незначительных количеств органических примесей в алюминатном растворе резко снижает скорость кристаллизации $Al(OH)_3$.

Часто кристаллизация сопутствует электролизу. Например, при электролитическом рафинировании меди (никеля) наблюдается постепенное увеличение концентрации металла в электролите. Для сохранения постоянства концентрации меди (никеля) в растворе часть его отводят и выделяют медь (никель) в виде купоросов.

Дробная кристаллизация. Её используют для очистки солей от примесей и разделения близких по свойствам элементов.

Примеси резко снижают скорость кристаллизации. Кроме того, наличие примесей может привести к совместной кристаллизации их с основным веществом и получению загрязнённых кристаллов. Поэтому для получения достаточно чистых кристаллов из промышленных растворов необходимо подбирать такие режимы, при которых из большой группы веществ, содержащихся в растворе, кристаллизовалось бы только одно необходимое, а остальные оставались бы в растворе, т.е. следует проводить так называемую дробную кристаллизацию.

Она заключается в проведении ряда простых последовательных перекристаллизаций или осуществлять по схеме перекристаллизации с возвратом маточного раствора на предыдущие операции. Для достижения той же степени очистки от примесей во втором случае число ступеней кристаллизации приходится увеличивать, но при этом возрастает извлечение в очищенный продукт.

Дробная кристаллизация основана на разной растворимости веществ при различных температурах и зависит от двух свойств присутствующих в растворе твёрдых веществ: различной растворимости и способности кристаллизоваться в чистом виде.

В металлургии редких металлов метод дробной кристаллизации применяют для разделения таких близких по свойствам металлов, как тантал и ниобий или цирконий и гафний. Так, при разделении тантала и ниобия используется различная растворимость комплексных фторидов K_2TaF_7 и $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ в водном растворе HF . Ниобиевая соль имеет растворимость в

10÷12 раз большую, чем танталовая, поэтому при определённой концентрации и температуре удастся в одном конце цепи кристаллизаторов получить чистые кристаллы соли тантала, а на другом конце - чистый раствор соли ниобия.

Более сложную схему дробной кристаллизации солей применяют для разделения редкоземельных элементов на группы или на чистые соединения отдельных элементов.

4.2.2.ГИДРОЛИЗ

Взаимодействие ионов соли, находящейся в растворе, с ионами воды, в результате которого образуется малодиссоциированное вещество, выпадающее в осадок, носит название *гидролитического осаждения* (или *гидролиза*). При гидролизе солей образуются, за счёт связывания ионов воды (H^+ и OH^-), кислоты и основания и изменяется водородный показатель pH среды в ту или иную (щелочную или кислотную) сторону в зависимости от природы соли. В химическом смысле гидролиз солей обратен реакции нейтрализации. При гидролитическом выделении металлов они осаждаются в виде труднорастворимых соединений - гидроксидов или основных солей. Реакция образования гидроксида металла в ионном виде может быть выражена следующим уравнением:



В этом случае произведение растворимости $Me(OH)_n$ равно:

$$L_a = a_{Me^{n+}} \cdot a_{OH^-}^n \quad (4.10)$$

где, $a_{Me^{n+}}$ и a_{OH^-} - активности ионов Me^{n+} и OH^- .

Гидролиз, как правило, является процессом обратимым, но он не протекает в обратном направлении, то есть в направлении растворения гидроксида, в том случае, когда $L_{Me(OH)_n}$ достаточно малая величина.

Гидроксиды металлов выделяются при определенном pH , значение которого является функцией L , активности a и заряда иона металла в растворе:

$$pH = -\lg a_{H^+} = \frac{1}{n} \lg L_a - \lg K_B - \frac{1}{n} \lg a_{Me^{n+}} \quad (4.11)$$

где, K_B - ионное произведение воды, равное 10^{-14} .

Поскольку насыщенные растворы малорастворимых гидроксидов характеризуются малыми концентрациями ионов, приближенно можно считать, что

$$pH = \frac{1}{n} \lg L_c - \lg K_B - \frac{1}{n} \lg [Me^{n+}] \quad (4.12)$$

Зная природу осаждаемого гидроксида (L) и исходную концентрацию металла $[Me^{n+}]$ в водном растворе, по этом уравнению можно рассчитать начала гидратообразования, а также найти остаточную концентрацию металла в растворе, если известно значение pH конца гидратоосаждения.

Из этого уравнения также следует, что с увеличением концентрации металла в растворе pH начала выделения гидроксида смещается в область более низких значений. Для данного металла с увеличением степени его окисления (заряда катиона n) pH выделения гидроксида также смещается в сторону более низких значений.

Осаждение металлов в форме гидроксидов используют для коллективного и селективного выделения их из растворов (например, при очистке цинковых и медных растворов от железа, сточных вод от ионов цветных металлов).

При наличии в растворе ионов нескольких металлов прежде всего начнет осаждаться гидроксид того металла, pH выделения гидроксида которого меньше (раствор кислее), а, следовательно, и растворимость меньше. Таким образом, имеется возможность в каждом отдельном случае способствовать или препятствовать протеканию гидролиза путем прибавления к раствору некоторого количества кислоты или щелочи до определенной величины pH и производить фракционное осаждение гидроксидов примесей, присутствующих в промышленных растворах, так как каждая из них осаждается при различных значениях pH .

Гидроксиды Me^{3+} выделяются при более низких значениях pH , чем гидроксиды Me^{2+} . Так, в промышленной практике используют способ отделения кобальта от никеля, основанный на окислении Co^{2+} до Co^{3+} ($L_{Co(OH)_2} = 2,0 \cdot 10^{-16}$, $pH_{Co(OH)_2} = 6,4$; $L_{Co(OH)_3} = 3,0 \cdot 10^{-41}$, $pH_{Co(OH)_3} = 1,0$; $L_{Ni(OH)_2} = 1,0 \cdot 10^{-15}$, $pH_{Ni(OH)_2} = 7,1$). Окисляют Co^{2+} до Co^{3+} хлором, процесс проводят в слабокислой среде, добавляя воду для нейтрализации образующейся кислоты:



Гидроксид кобальта $Co(OH)_3$ осаждают при $pH = 1 \div 2$. Гидроксид никеля $Ni(OH)_2$ в этих условиях не осаждается, хотя никель частично соосаждается с кобальтом вследствие некоторого его окисления до Ni^{3+} . Путем переосаждения получают $Co(OH)_3$ с содержанием примеси никеля $0,2 \div 0,3$ %.

При соблюдении определенных условий (тонком регулировании pH раствора) дробным осаждением удастся осуществить разделение очень близких по свойствам элементов, таких как лантаноиды.

В производстве глинозёма гидролиз используется на операции *декомпозиции* - разложения алюминатного раствора с осаждением гидроксида алюминия:



Гидратация - взаимодействие веществ с водой, при котором, в отличие от гидролиза и других реакций с участием воды, молекулы воды не разрушаются. Гидратация - частный случай *сольватации*, то есть взаимодействия растворенных частиц с молекулами растворителя.

При приготовлении известкового молока (гашении извести) происходит гидратация оксидов кальция и магния по обратимым экзотермическим реакциям:



Направление реакций определяется температурой и парциальным давлением водяных паров, а скорость гидратации *CaO* и *MgO* - химическим и минералогическим составом и пористостью извести.

4.2.3. ОСАЖДЕНИЕ СУЛЬФИДОВ МЕТАЛЛОВ

Среди сульфидов металлов лишь сульфиды щелочных металлов хорошо растворимы в воде, причём в растворе они гидролизуются. Сульфиды щелочноземельных металлов, а также *Al₂S₃* и *Cr₂S₃* мало растворимы, однако гидролитически разлагаются. Сульфиды тяжёлых цветных металлов относятся к крайне трудно растворимым соединениям, что создает предпосылки для их полного осаждения из растворов.

Равновесие в системе $MeS_{ms} = Me^{2+} + S^{2-}$ определяется величиной произведения растворимости сульфида:

$$L_c = [Me^{2+}] [S^{2-}] \quad (4.17)$$

где, $[Me^{2+}]$ и $[S^{2-}]$ - равновесные концентрации ионов Me^{2+} и S^{2-} .

Трудно растворимые сульфиды металлов, подобно гидроксидам, выделяются при определённом значении *pH* раствора. При осаждении ионов двухвалентных металлов в форме сульфидов

$$pH = \frac{1}{2} (lg L_c - lg K_{H_2S} - lg [Me^{2+}] - lg [S^{2-}]) \quad (4.18)$$

где, K_{H_2S} - константа диссоциации сероводородной кислоты;
 $[S^{2-}]$ - общая концентрация ионов серы.

Это уравнение позволяет оценить величину *pH* начала осаждения конкретного сульфида металла при известных значениях концентрации металла и серы в

растворе или решить обратную задачу: определить остаточную концентрацию осаждаемого металла при заданном значении pH .

Согласно этому уравнению, величина pH сульфидообразования зависит от концентрации металла в растворе и концентрации осадителя: с увеличением концентрации ионов металла pH начала осаждения его сульфида смещается в более кислую область. Регулируя величину pH и количество добавляемого осадителя, можно селективно выделять сульфиды.

Для осаждения сульфидов чаще всего используют Na_2S или $(NH_4)_2S$, реже CaS . Наиболее эффективным осадителем является сероводород H_2S , однако его использование предполагает ведение процесса в герметичных аппаратах. Если процесс происходит в автоклаве при повышенном давлении сероводорода и температуре, то интервал значений pH выделения сульфидов расширяется, а полнота и скорость их осаждения возрастают. В этом случае растворимость сероводорода в водной среде зависит от его концентрации в газовой фазе в соответствии с равновесием



Осаждение сульфидов широко применяют в аналитической химии и как метод контроля чистоты растворов. Выделение сульфидов используют также в технологических процессах цветной металлургии. Так, из растворов, содержащих кобальт и большие количества железа, выделяют при $pH = 2 \div 3$ сульфидный кобальтовый концентрат. В этих условиях растворимость CoS (10^{-24} моль/л) примерно в 25 раз ниже растворимости FeS (10^{-1} моль/л).

В производственной практике извлечения никеля и кобальта из железных руд никель-кобальтовый сульфидный концентрат осаждают из сернокислых растворов. Осаждение ведут из слабокислого раствора при $120 \div 130^\circ C$ и $p_{H_2} = 1$ МПа. В осадок извлекают около 99% никеля и 98% кобальта.

В молибденовом производстве для очистки растворов $(NH_4)_2MoO_4$ от примесей меди и железа осаждают сульфиды этих металлов. В вольфрамовом производстве из растворов Na_2WO_4 селективно выделяют молибден в виде MoS_3 при $pH=3$. Выделение сульфидов индия, таллия, рения используют в некоторых схемах производства этих металлов.

Различия в растворимости трудно растворимых соединений металлов (сульфидов, гидроксидов) и зависимость растворимости от pH и состава раствора позволяют проводить избирательное осаждение основного металла, оставляя сопутствующие металлы и примеси в растворе. Избирательное осаждение происходит до достижения определенного отношения активностей двух разных металлов в растворе. Затем неизбежно совместное осаждение соединений. При этом можно выделить следующие варианты осадений:

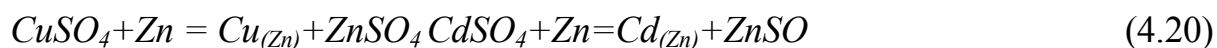
- **изоморфное** - соосаждение вследствие образования твёрдых растворов;
- **неизоморфное** - совместное осаждение без образования твёрдых растворов.

4.2.4. ЦЕМЕНТАЦИЯ

Цементацией называется процесс вытеснения из раствора ионов одного металла Me_1 другим Me_2 , более активным. При этом осаждающийся Me_1 переходит из ионного состояния в атомарное, а Me_2 - осадитель - из атомарного в ионное. Осаждение происходит за счёт газа-восстановителя при повышенном давлении и температуре (автоклавное осаждение) или электрохимическое осаждение (электроэкстракцию).

Цементацию широко используют в гидрометаллургии цветных и редких металлов преимущественно в следующих целях[4]:

- для очистки раствора, содержащего основной металл, от примесей, например, растворов сульфата цинка (цинкового электролита) от примесей меди и кадмия цементацией их на цинке



- при очистке растворов удаляют примеси менее активных металлов, чем основной компонент раствора. Во избежание загрязнения раствора ионами вытесняющего металла в качестве осадителя применяют металл, подлежащий в дальнейшем извлечению из электролита;

- для выделения основного металла из раствора, например, извлечения меди цементацией на железе



золота - цементацией на цинке, индия - на цинке или алюминии и др.

Цементация - электрохимический процесс, который часто называют внутренним электролизом. Этот процесс основан на электрохимической реакции между Me_2 - цементатором и ионом вытесняемого Me_1 .

При погружении металла-цементатора в раствор, содержащий ионы вытесняемого Me_1 , начинается электрохимическое взаимодействие, в результате которого на поверхности цементирующего Me_2 образуются участки, покрытые вытесняемым Me_1 , - катодные участки. Одновременно возникают анодные участки, где протекает обратный процесс - ионизация атомов вытесняющего Me_2 (рис.4.2).

Поскольку катодные и анодные участки соединены, электроны от анодных участков перетекают к катодным, где происходит разряд ионов вытесняемого Me_1 . Внешней цепью такого короткозамкнутого элемента служит электролит, омическое сопротивление которого зависит от концентрации ионов в растворе.

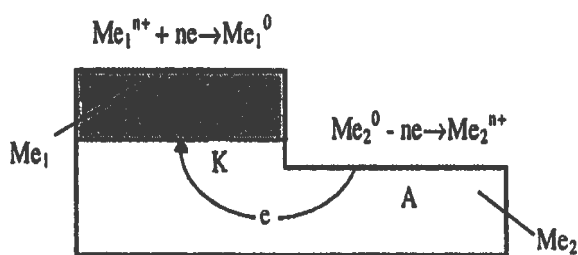


Рис.4.2. Схема процесса цементации

После образования катодных участков осаждение Me_1 продолжается преимущественно на этих участках и в течение осаждения основной массы Me , анодные и катодные участки разграничены. Осаждение Me , на уже образовавшихся катодных участках энергетически выгодней, так как не требует энергии на образование зародышей новой фазы.

Цементация состоит из двух последовательных стадий:

- доставки ионов Me , к катодной поверхности (и отвода ионов Me_2 от анодной поверхности) через диффузионный и двойной слой;
- электрохимического превращения, то есть разряда ионов на катодных участках и ионизации - на анодных участках.

Контролирующая стадия процесса цементации зависит от величины и характера электродной поляризации.

Очевидно, что восстановление (разряд) катионов Me_1 на катодных участках поверхности и окисление (ионизация) цементирующего Me_2 на анодных участках протекают в процессе цементации сопряженно, так как должно сохраняться равенство числа электронов, поглощаемых при разряде катионов и отдаваемых при ионизации металла-цементатора. Иными словами, условием стационарности процесса цементации является равенство скоростей реакций, определяемых величиной анодного и катодного тока, при этом $J_k = J_a$.

Скорость цементации и лимитирующие процесс стадии могут изменяться во времени вследствие уменьшения концентрации вытесняемого Me , в растворе, увеличения толщины слоя осажденного Me , изменения поверхности катодных и анодных участков. В связи с этим весь процесс от начала до конца нельзя описать одним уравнением. В общем виде зависимость скорости цементации от времени характеризуется рис.4.3.

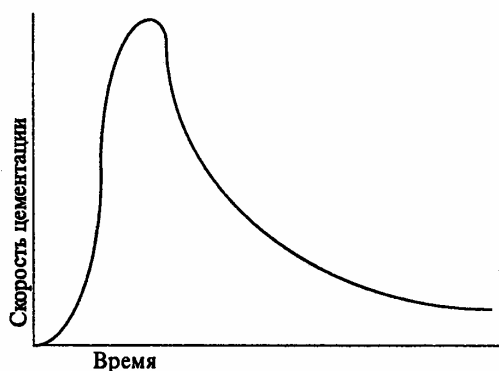


Рис.4.3. Общий характер изменения скорости цементации во времени

В начальный (относительно короткий) период скорость возрастает со временем, что отвечает формированию катодных участков. Далее скорость процесса постепенно снижается по мере уменьшения концентрации ионов цементируемого Me_1 в растворе и роста слоя осадка.

Реакция цементации протекает достаточно быстро и полно в том случае, если разность в активностях металлов Me_1 и Me_2 достаточно велика. Активность металла определяется величиной его электродного потенциала E , а возможность протекания цементации определяется соотношением величин E_{Me_1} и E_{Me_2} . Вытесняющий Me_2 должен обладать более отрицательным электродным потенциалом, чем вытесняемый Me_1 :

$$E_{Me_2} < E_{Me_1} \quad (4.22)$$

По мере выделения из раствора Me_1 изменяется активность (концентрация) его ионов и величина электродного потенциала E_{Me_1} . Процесс цементации будет протекать до установления равновесия, когда $E_{Me_1} < E_{Me_2}$ или в соответствии с уравнением Нернста:

$$E_{Me_1}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me_1^{n+}} = E_{Me_2}^0 + \frac{RT}{mF} \ln a_{Me_2^{m+}} \quad (4.23)$$

где, $E_{Me_1}^0$ и $E_{Me_2}^0$ - стандартные электродные потенциалы Me_1 и Me_2 .

Из этого равенства следует выражение

$$\ln \frac{a_{Me_1}^{1/n}}{a_{Me_2}^{1/m}} = \frac{E_{Me_2}^0 - E_{Me_1}^0}{RT} F, \quad (4.24)$$

позволяющее оценить отношение активностей (концентраций) ионов Me_1 и Me_2 в момент равновесия, то есть охарактеризовать предельную теоретическую глубину очистки раствора при цементации.

Цементация - это окислительно-восстановительный процесс. Положение того или иного металла в ряду напряжений характеризует его восстановительную способность, а также окислительные свойства его ионов в водных растворах при стандартных условиях. Чем меньше значение E^0 , тем большими восстановительными способностями обладает металл в виде простого вещества и тем меньше окислительные способности проявляют его ионы и наоборот[5].

Пользуясь рядом напряжений, можно определить, какие металлы способны вытеснять (восстанавливать) данный металл из раствора его соли. Очевидно, это будут все металлы, более электроотрицательные, чем вытесняемый металл. Иными словами, любой Me_1 вытесняется (восстанавливается) металлом Me_2 , стоящим левее в ряду напряжений.

Часто процессу цементации препятствуют кинетические затруднения. Например, железо практически не цементируется на цинке при комнатной температуре, так как очень мала скорость процесса.

Существенное влияние может оказывать также связывание металлических ионов в прочные комплексы. Это приводит к сдвигу потенциала Me_1 в отрицательную сторону и малой скорости процесса (например, цементация индия на цинке).

Осаждение проводят обычно при определенном значении pH . Повышение кислотности приводит к излишнему расходу металла - цементатора вследствие реакции



Низкая кислотность также невыгодна, так как происходит гидролиз металла-цементатора и выпадение его из раствора в осадок в виде гидроксида или основной соли.

С ростом температуры не во всех случаях улучшаются показатели цементации. Так, при увеличении температуры ускоряется цементация меди на цинке, но замедляется осаждение кадмия.

Часто в конце процесса цементации, когда поверхность открытых анодных участков резко уменьшается, и при длительной выдержке осажденного металла в растворе наблюдается растворение осажденного металла. Менее подвержены окислению и растворению более грубозернистые осадки. Агрегации частиц осадка способствует присутствие в растворе поверхностно-активных веществ (например, клея).

Для успешного протекания процесса цементации необходимо соблюдение следующих условий:

- цементирующий металл Me_2 должен образовывать растворимое соединение с анионом, который связан с замещаемым Me_1 ;
- соединение, образующееся в результате цементации, не должно оказывать вредного действия на последующий передел;
- цементирующий Me_2 должен находиться в избытке в твердой фазе, особенно если требуется удалить малые количества более электроположительного Me_1 ;
- цементирующий металл Me_2 должен быть порошкообразным (Zn, Fe, Ni) или в виде стружки, обрезки, листов (Zn, Al), так как чем больше его активная поверхность, тем быстрее и полнее идет процесс цементации;
- раствор должен находиться в движении, что способствует диффузии ионов Me_1 , а также удалению цементного осадка с поверхности металла - осадителя.

Цементацию на порошках металлов обычно проводят в каскаде аппаратов с мешалками. В последние годы получили распространение аппараты для цементации с кипящим слоем цементатора и пульсационные колонны.

В гидрометаллургии используют также цементацию металлов из растворов на амальгамах (**амальгамы** - сплавы металлов с ртутью). Большей частью для

цементации применяют цинковую амальгаму, в некоторых случаях - натриевую. Цементацию на амальгаме цинка используют для извлечения из растворов галлия, индия, кадмия. Восстановление ионов самария и европия амальгамой натрия применяют для отделения этих элементов от других лантаноидов. Высокая плотность ртути делает возможным концентрирование больших количеств металла в небольшом объеме амальгамы. Металлы извлекают из амальгамы либо обработкой растворами кислот или щелочей, либо анодным растворением. Цементацию на амальгамах обычно проводят в реакторах с мешалками, в которых раствор контактирует с амальгамой.

По аналогии с амальгамами, для цементации галлия используют галламу алюминия (раствор алюминия в галлии, растворимость алюминия в галлии при 30, 40 и 60°C равна 0,62, 0,90 и 1,28% соответственно).

Несмотря на большое различие нормальных потенциалов галлия и алюминия в щелочных растворах (-1,22 и -2,35В, соответственно), цементация галлия на алюминии неэкономична вследствие близости потенциала выделения водорода на алюминии (-1,36В) к потенциалу выделения галлия. На галламах условия цементации галлия более благоприятны, чем на алюминии: потенциал алюминия в галламе ниже, чем потенциал чистого алюминия; перенапряжение водорода на галламах больше (на галламе с концентрацией 0,3% *Al* перенапряжение водорода равно -1,82 В). Оптимальные условия цементации: концентрация алюминия в галламе 0,5÷1,0% (по массе), температура 40÷45°C, интенсивное перемешивание. В этих условиях из растворов, содержащих 0,11г/л *Ga*, 50г/л *Al* и 150г/л *NaOH*, в течение 40 мин выделяется 99,2% галлия. Однако, высокие показатели достигаются лишь при условии очистки растворов от примесей кремния и ванадия. Очистка от этих примесей возможна путем добавления в раствор извести *CaO*: *Al*₂*O*₃ =1 и перемешивания раствора при температуре 85÷90°C. При этом в осадок выделяются ванадат, силикат, фосфат и арсенат кальция, а также 20÷25% алюминия и около 10% галлия. Из очищенного раствора цементацией на галламе алюминия можно выделить 65÷70% галлия или больше в зависимости от степени очистки раствора от примесей, в частности примесей органических веществ. В результате цементации получают технический галлий, который подлежит очистке.

4.2.5. ОСАЖЖЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ВОДОРОДОМ

В ионном виде реакция вытеснения металла из раствора водородом выглядит следующим образом:



Константа равновесия этой реакции равна:

$$K_p = \frac{[H^+]^2}{[Me^{2+}] \cdot p_{H_2}} \quad (4.27)$$

Таким образом, протекание процесса определяется следующими факторами: концентрациями в растворе водородных ионов H^+ и ионов вытесняемого металла Me^{2+} , давлением водорода p_{H_2} , а также температурой. Большое влияние на скорость осаждения металла водородом оказывает применение так называемых *буферных добавок*, то есть таких солей, которые поддерживают pH раствора на постоянном уровне, введение затравки, то есть кристаллов осаждаемого металла, увеличение температуры раствора и его перемешивание, способствующие растворению водорода.

В промышленной практике этот гидрометаллургический процесс называют как *автоклавное осаждение* металлов. Процесс заключается в обработке водородом при повышенных давлении и температуре концентрированных растворов металлов. В автоклавной гидрометаллургии процессы восстановления водородом используют для осаждения меди, никеля, кобальта. Отличительными особенностями процесса являются большая скорость и получение металла в порошкообразном виде. Осаждение металлов из растворов с помощью водорода можно вести селективно, изменяя температуру раствора, давление водорода p_{H_2} и pH раствора. Электроположительные металлы (например, медь) могут быть выделены водородом в кислой среде; выделение электроотрицательных металлов возможно со значительной полнотой только из нейтральных и слабощелочных растворов.

Процесс вытеснения металлов из раствора водородом называют еще *водородной цементацией*. Это означает, что реакция восстановления может протекать только в том случае, если потенциал водорода меньше, чем электродный потенциал металла; $E_{H_2} < E_{Me}$.

В момент равновесия $E_{H_2} = E_{Me}$ реакция осаждения прекращается. Стандартный потенциал водорода $E_{H_2}^0 = 0$. Уменьшить значение потенциала водорода можно повышением pH (уменьшением $[H^+]$) или увеличением давления водорода. Более эффективно изменение pH : так, изменение pH на единицу эквивалентно изменению p_{H_2} в 100 раз. Вместе с тем необходимо поддерживать и определенное повышенное значение p_{H_2} для обеспечения более высокой концентрации водорода в водном растворе.

Исследование зависимости потенциалов металлов от их концентрации в сульфатных растворах и потенциала водорода от pH и давления (рис.4.4) показало, что:

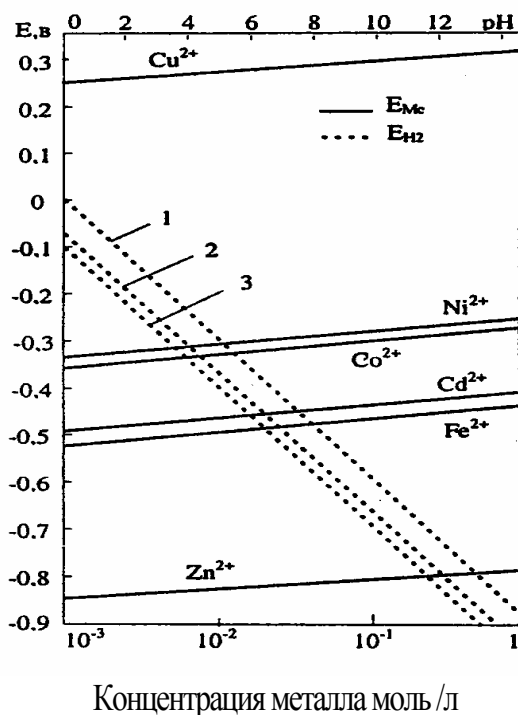


Рис.4.4. Зависимость потенциалов металлов от их концентрации в сульфатных растворах и потенциала водорода от pH и давления, МПа:
1 – 0,1; 2 – 10; 3 – 100.

- восстановление металла из раствора возможно во всех случаях, когда линия $E_{me} = f([Me^{2+}])$ лежит выше линии $E_{H_2} = f(pH)$;
- наиболее важным фактором, определяющим относительное положение E_{me} и E_{H_2} , является pH раствора;
- с увеличением p_{H_2} понижается положение линии E_{H_2} , что несколько снижает предельные значения pH , при которых возможно выделение металлов;
- медь можно выделить при любых значениях pH , а другие металлы (Ni , Co , Cd , Fe) - в интервале $pH = 4 \div 10$.

Механизм и кинетику восстановления металлов из водных растворов водородом рассмотрим на примерах осаждения меди, никеля и кобальта.

Осаждение меди. Медь можно выделить восстановлением водородом как из кислых, так и из щелочных растворов. В кислых растворах ионы Cu^{2+} быстро реагируют с растворенным водородом, поэтому нет необходимости вводить катализатор (Ni, Co, Fe, Pd, Pt , коллоидный графит, оксиды меди, цинка, хрома) или затравку.

В сернокислом растворе восстановление меди описывается следующей результирующей реакцией:



Процесс проходит через следующие стадии:

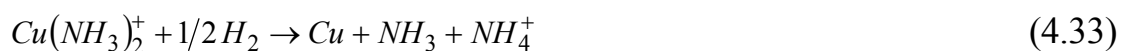




Согласно этой схеме медь выделяется в результате диспропорционирования ионов Cu^+ по реакции (4.28), которая протекает быстро. Скорость процесса определяется реакциями (4.30) и (4.31).

Добавка буферной соли (Na_2SO_4), которая поддерживает pH раствора на постоянном уровне, сдвигает равновесие основной реакции в сторону восстановления. Для предотвращения поверхностных отложений порошка меди и регулирования его свойств вводят поверхностно-активные вещества (0,2÷0,4 г/л). Процесс проводят при температуре 130÷150°C и давлении водорода 2,5÷3,0 МПа.

При осаждении меди из аммиачных растворов при интенсивном перемешивании восстановление ионов Cu^{2+} протекает в две стадии:



Скорость второй реакции, определяющей скорость процесса в целом, не зависит от концентрации ионов $Cu(NH_3)_2^+$ и пропорциональна общей поверхности осажденной меди и давлению водорода. Процесс проводят при температуре 200÷210°C и давлении водорода 1,5÷2,0 МПа.

В обоих растворах содержание основного металла (меди) в порошке составляет 99,6÷99,8 %.

Осаждение никеля и кобальта. Как уже указывалось, никель и кобальт можно полно осадить из растворов в интервале $pH = 4\div 10$. Однако практически это неосуществимо вследствие выделения при высоких значениях pH гидроксидов металлов. Это затруднение устраняется при осаждении никеля и кобальта из растворов, содержащих аммиачные комплексы. Вследствие замедленного гомогенного образования зародышей, в раствор необходимо вводить затравку - порошок металлического никеля. Процесс имеет автокаталитический характер: выделяющийся металл ускоряет дальнейшее развитие реакции. Наиболее легко восстанавливаются комплексы $Ni(NH_3)_2^{2+}$ и $Co(NH_3)_2^{2+}$, так как максимальные скорости осаждения наблюдаются при отношении $C_{NH_3} : C_{Me} = 2:1$, чему соответствует и наибольшая разность потенциалов водорода и никеля.

Восстановление никеля и кобальта происходит по реакциям:



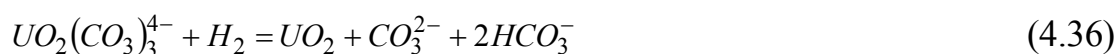
протекает через ряд последовательных стадий:

- растворение водорода в водном растворе (быстрая стадия);

- транспорт водорода к поверхности (скорость зависит от интенсивности перемешивания);
- активированная адсорбция водорода на поверхности металла (быстрая стадия);
- реакция восстановления сорбированных комплексных ионов металла водородом на поверхности (медленная стадия);
- отвод продуктов реакции в объём раствора (быстрая стадия).

Процесс проводят при температуре 180÷210°C, давлении водорода 1,8÷3,0 МПа и интенсивном перемешивании. Содержание основного металла (никеля и кобальта) находится в пределах 99,4÷99,8 %.

Соединения некоторых металлов восстанавливаются водородом в водных растворах до малорастворимых низших оксидов. Так, ионы урана, ванадия и молибдена восстанавливаются по реакциям:



Реакции протекают с достаточной скоростью в присутствии катализатора: порошка никеля (для первых двух реакций) или молибдена. Восстановление $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ проводят при $p_{H_2} = 1,3$ МПа и температуре 150°C, MoO_4^{2-} при $pH = 2$, температуре 200°C и $p_{H_2} = 4÷6$ МПа. Выделение низших оксидов восстановлением водородом происходит полно даже из бедных растворов.

Кроме водорода, для восстановления из растворов некоторых металлов могут быть применены CO и SO_2 ; монооксид углерода - для восстановления серебра, меди, никеля; диоксид серы - для восстановления меди. Сопоставляя данные по восстановлению меди из растворов SO_2 , H_2 и CO , можно отметить, что наиболее эффективным восстановителем является водород, за ним следуют диоксид серы и монооксид углерода.

4.2.6. ЭКСТРАКЦИЯ

Для избирательного извлечения металлов из бедных растворов с последующим получением более богатых растворов, разделения близких по свойствам металлов, очистки растворов от примесей используют, в основном, экстракционные и ионообменные процессы. Эти процессы имеют много общего.

В обоих происходит обмен ионами между фазами. Причина перехода ионов или молекул из одной фазы в другую (из раствора на поверхность смолы или в объём экстрагента) заключается в первоначальном неравенстве их химических потенциалов в разных фазах. Завершаются процессы перехода ионов достижением равновесного состояния.

Одинаковыми являются и количественные характеристики равновесия в обоих процессах: коэффициенты распределения и разделения; степень экстракции в экстракционных процессах и полнота извлечения в ионообменных. В обоих случаях это отношение массы металла, перешедшего в экстракт или смолу, к общему количеству в исходном водном растворе и выражается в долях или процентах.

Экстракция (или *экстрагирование*) - процесс извлечения вещества, в частности соединений металлов, из водного раствора в жидкую органическую фазу, не смешивающуюся с водой. Последующей *реэкстракцией* извлекают из органической фазы экстрагированный металл в водный раствор, из которого его и выделяют. При реэкстракции, применяя различные реэкстрагенты, можно разделять металлы, совместно экстрагированные в органическую фазу, то есть осуществлять избирательную реэкстракцию. Органическая фаза возвращается в цикл экстракции (рис.4.5).

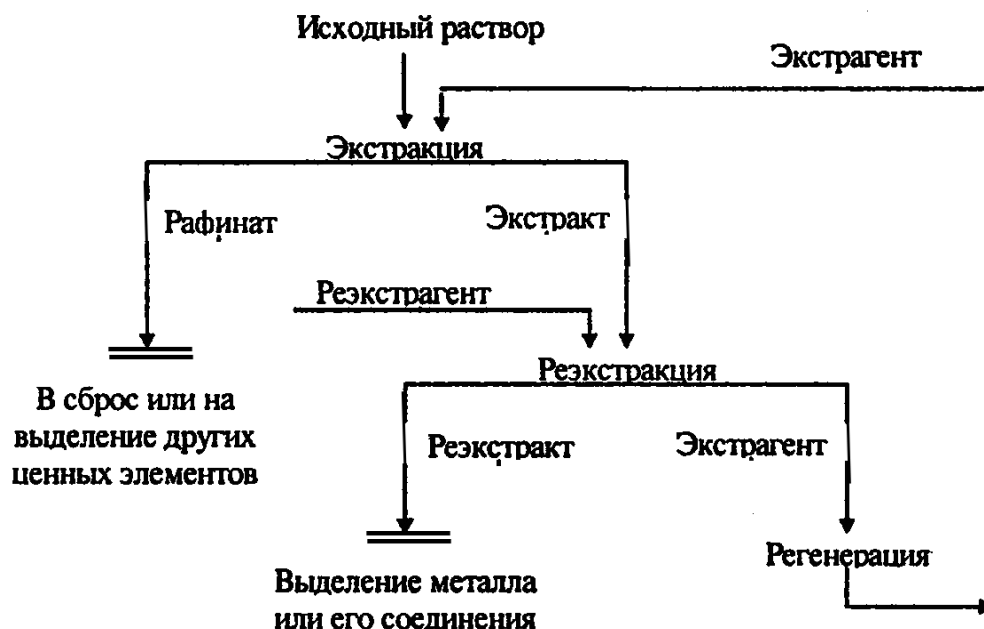


Рис.4.5. Принципиальная схема экстракционного металла из извлечения раствора

Реэкстракт - водная фаза, полученная после реэкстракции, то есть извлечения металла из экстракта в водный раствор.

Экстрагент должен отвечать ряду требований: обладать хорошей экстракционной способностью и селективностью по отношению к извлекаемому металлу, малой растворимостью в воде, водных растворах кислот и щелочей и высокой устойчивостью в них, то есть не должен гидролизаться, окисляться или восстанавливаться компонентами раствора. Для лучшего разделения фаз после их перемешивания необходимо, чтобы экстрагент имел низкую вязкость и отличную от водной фазы плотность. Важным условием является легкость регенерации экстрагента с возвращением его в цикл экстракции. В целях безопасности экстрагент должен быть относительно малолетучим, трудновоспламеняемым и нетоксичным. По своему молекулярному строению

жидкие экстрагенты классифицируют на нейтральные, катионо- и анионообменные.

Экстракционный метод извлечения металлов имеет следующие преимущества: высокую селективность, позволяющую разделить близкие по свойствам элементы; лёгкость разделения двух жидких фаз; возможность извлечения металлов из сильно разбавленных растворов (проводятся опыты по извлечению золота и радиоактивных элементов из морской воды); возможность регенерации затраченных реагентов.

В экстракционном процессе участвуют не менее трёх веществ (тройная система). Основной характеристикой экстракционных процессов является *коэффициент распределения D* :

$$D = [A]_C / [A]_B \quad (4.39)$$

где, A - извлекаемый элемент, растворённый в виде соли в водной фазе B , т.е. A и B - две полностью смешивающиеся жидкости (водный раствор), который требуется разделить экстракцией. Для этого в водный раствор (A в B) добавляют органический растворитель C , не смешивающийся с B и способный избирательно растворять A ; $[A]_C$ и $[A]_B$ - концентрации элемента A в органической (C) и водной (B) фазах в условиях установившегося экстракционного равновесия (равновесные концентрации).

Таким образом, коэффициент распределения - это отношение равновесных концентраций элемента A в органической (экстракте) и водной (рафинате) фазах. Он показывает, насколько растворимость элемента A в органической фазе лучше, чем в водной. Чем больше D , тем выше способность данного экстрагента извлекать металл. Коэффициент распределения зависит от температуры, состава исходного раствора, типа и состава экстрагента.

С коэффициентом распределения непосредственно связаны две важнейшие технологические характеристики: *извлечение* (или степень экстракции) η , % - доля экстрагируемого элемента, перешедшего в органическую фазу, от общего его количества в обеих фазах; и *коэффициент разделения P* , равный отношению коэффициентов распределения двух элементов:

$$\beta = D_1 / D_2 \quad (4.40)$$

где, D_1 и D_2 - коэффициенты распределения разделяемых металлов.

По величине β можно судить об эффективности применения экстракции для разделения данной пары элементов, то есть коэффициент разделения характеризует селективность экстракции. По техническим требованиям величина β должна быть не менее 2.

Скорость установления равновесного распределения вещества между двумя контактирующими жидкими фазами - водной и органической - определяется:

- скоростью массопередачи веществ внутри водной и органической фаз и через границу их раздела;
- скоростью химических реакций в каждой из фаз или на межфазной границе.

В условиях интенсивного перемешивания фаз, осуществляемого в экстракторах, массопередача проходит с высокой скоростью. В экстракционных системах, используемых в гидрометаллургии, скорости химических реакций обычно также достаточно высокие. Поэтому большей частью равновесие устанавливается в течение 3÷5 мин.

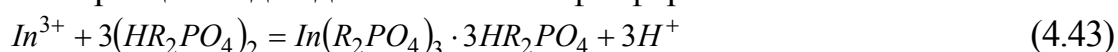
Приведем несколько примеров осуществления разных типов экстракции:

- Экстракция ТБФ нитратов урана

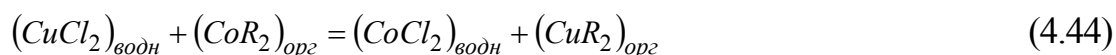


- Экстракция аминами (*Am*) платиновых металлов:
 $2(AmH)Cl_{орг} + PtCl_6^{2-} = (PtCl_4 \cdot 2Am)_{орг} + 2H^+ + 2Cl^- \quad (4.42)$

- Экстракция индия ди-2-этилгексилфосфорной кислотой:



Иногда проводят так называемую обменную экстракцию. Так, для очистки кобальтового раствора от примесей, например меди, раствор обрабатывают "кобальтовым мылом" (солью жирной кислоты CoR_2 , где *R*- кислотный остаток жирной кислоты C_nH_{2n+1}, COO^-):



В органическую фазу переходит тот металл, соль жирной кислоты которого менее растворима в воде. Ряд, в который располагаются металлы в зависимости от их способности переходить в органическую фазу, совпадает с рядом возрастания *pH* осаждения их гидроксидов: H^+ , Sn^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} . Каждый левее стоящий металл, содержащийся в водном растворе в виде соли минеральной кислоты, вытесняет все правее стоящие металлы из органической фазы, в которой они содержатся в виде мыл.

В промышленности экстракцию проводят в форме многократных периодических (когда значения *D* велики) или непрерывных противоточных процессов (при малых значениях *D*). Последние осуществляют в аппаратах трёх типов: в колоннах с насадкой или тарельчатых колоннах с пульсацией; в экстракторах типа смеситель-отстойник; в центробежных экстракторах.

Экстракцию металлов проводят также из растворов, получаемых непосредственно после операции выщелачивания. Схема "выщелачивание-экстракция-извлечение металла" эффективна для переработки низкосортного или полиметаллического сырья. В качестве примера рассмотрим экстракционное извлечение меди из растворов выщелачивания медной руды.

Основным способом извлечения меди из бедных растворов, получаемых при выщелачивании забалансовых руд, является цементация. К недостаткам цементационного способа извлечения меди относятся: накопление в оборотных растворах железа, осложняющего операцию выщелачивания, потребность в дефицитном высококачественном железосодержащем осадителе, необходимость дополнительной переработки цементационной меди.

Экстракция меди из бедных растворов обеспечивает высокую селективность, получение растворов, пригодных для электрохимического осаждения катодной меди, устойчивый водный баланс по всей схеме.

Извлечение меди из сульфатных растворов осуществляется экс-трагентом, представляющим смесь реагента на основе оксиоксидов и керосина. Рафинат возвращают в цикл выщелачивания, а органическую фазу, насыщенную медью, подвергают реэкстракции (отработанным электролитом после осаждения меди). При реэкстракции медь из органической фазы переходит в водную, более богатую медью фазу (реэкстракт), которую направляют на электролиз, а регенерированный экстрагент возвращают в цикл экстракции.

Новый тип химически активных веществ, получивших название "*твёрдые экстрагенты*" (ТВЭКС), представляет собой гранулированный сополимер стирола и дивинилбензола, микропоры которого заполнены жидким экстрагентом, который удерживается в полимерной матрице капиллярными силами. По сравнению с ионообменными смолами, ТВЭКС характеризуются более высокой скоростью установления равновесного распределения экстрагируемых из водного раствора веществ. Вместе с тем они обладают преимуществами по сравнению со свободными жидкими экстрагентами, так как при их применении исключается эмульгирование и унос органической фазы. Кроме того, возможно использование ТВЭКС, подобно ионообменным смолам, для извлечения металлов из пульп. Исследования показали перспективность использования ТВЭКС для извлечения ряда редких металлов (*U, Zr, Hf, Th, Ce, La*), извлечения и разделения вольфрама и молибдена.

4.2.7. ИОНООБМЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Ионообменные процессы основаны на способности некоторых твёрдых веществ, называемых *ионитами*, при контакте с растворами электролитов поглощать ионы в обмен на ионы того же знака, входящие в состав ионита.

Иониты представляют собой трёхмерные полимерные или кристаллические сетки, несущие ионогенные группы. Диссоциация ионогенной группы ионита дает ионную пару, один ион которой прочно (ковалентно) связан с сеткой ионита, а другой, противоположный по знаку или *противоион*, подвижен и может обмениваться на ионы одноименного заряда, поступающие из "внешнего" раствора. Благодаря эквивалентности обмена ионами обе фазы (раствор электролита и ионит) сохраняют электронейтральность в течение всего процесса. Иногда для простоты изображения взаимодействия раствора с ионитом трех-

мерную сетку вместе с фиксированными ионами называют каркасом (матрицей) и представляют ионит состоящим из каркаса и противоионов[7].

По знаку заряда обменивающихся ионов (противоионов) иониты делят на *катиониты* и *аниониты*. Существуют также амфотерные иониты - *амфолиты*, способные одновременно осуществлять и катионный и анионный обмен. Если обозначить каркас с фиксированными ионами R , то реакция катионного обмена может быть выражена уравнением:



а реакция анионного обмена



Ионный обмен имеет некоторое сходство с *адсорбцией*. Отличие состоит в том, что ионный обмен представляет собой стехиометрическое замещение (на каждый эквивалент поглощенных ионов ионит отдает в раствор эквивалент ионов того же знака), тогда как адсорбция состоит лишь в поглощении растворенного вещества.

В технике уже давно (преимущественно для очистки воды) нашли применение минеральные (природные) иониты - различные алюмосиликаты группы *цеолитов*, *монтмориллонит* (глинистый минерал), а также железоалюмосиликаты - *глаукониты*. Используют также синтетические неорганические иониты - *пермутиты* и *силикагели*. Емкость минеральных и синтетических неорганических ионитов сравнительно мала, кроме того, они разлагаются кислотами и щелочами, что ограничивает их применение.

Широкое применение ионитов в гидрометаллургии, химической технологии и других областях началось после создания (в 1936г.) ионообменных синтетических смол, представляющих собой искусственные высокомолекулярные органические соединения. Выпускаемые в настоящее время ионообменные смолы, обладающие высокой ёмкостью, химической стойкостью и механической прочностью, вытеснили другие ионообменные материалы.

Ионообменные смолы применяют для решения следующих задач: селективного извлечения металла из бедного раствора и получения более концентрированного раствора извлекаемого металла (например, извлечение урана из растворов выщелачивания урановой руды, золота из растворов выщелачивания золотосодержащих руд, ряда цветных и редких металлов из сбросных растворов металлургических производств); разделения близких по свойствам элементов: $P3Э$, Zr , Hf и др.; получения высокочистой и умягченной воды; очистки от примесей различных производственных растворов и обезвреживания сточных вод.

Синтетические ионообменные смолы имеют строение, сходное с пластмассами, однако введением ионогенных групп смолам придаётся электрохимическая активность. Как было указано, ионообменные смолы имеют каркас, состоящий из высокополимерной пространственной сетки углеводородных цепей, в которых закреплены фиксированные ионы: у катионитов

- SO_3^- , COO^- , PO_3^{2-} , AsO_3^{2-} и др., у анионитов - NH_3^+ , NH_2^+ , NH^+ , N^+ . Фиксированный ион связан с противоионом и образует с ним ионогенную группу, которую часто называют активной или функциональной группой. Активными группами являются SO_3H , SO_3Na , $COOH$, PO_3H_2 , AsO_3Na_2 , NH_3Cl и др.

От степени диссоциации активных групп зависит способность смолы к ионному обмену. Так, активная группа SO_3H полностью диссоциирована (на SO_3^- и H^+). Напротив, группа $COOH$ даже в слабокислых растворах мало диссоциирована. Соответственно этому различают сильнокислотные катиониты (активные группы SO_3H или PO_3H_2) и слабокислотные катиониты (активные группы $COOH$). Аналогично этому различают сильноосновные и слабоосновные аниониты. Слабокислотные катиониты работают лишь в нейтральных и щелочных средах, слабоосновные аниониты - в нейтральных и кислых. Ионогенные диссоциированные группы сильнокислотных катионитов и сильноосновных анионитов способны вступать в ионный обмен при любых значениях pH .

Особую группу смол составляют *электроионообменники (ЭИ)*. Они обладают, наряду с ионообменными, окислительно-восстановительными свойствами. Различают две группы ЭИ: с восстановительными и окислительными свойствами. В состав восстановительных ЭИ в качестве восстановителя вводят тонкодиспергированные металлы, например медь, или гидроксиды металлов низшей степени окисления, например $Fe(OH)_2$. В состав окислительных ЭИ в качестве окислителя вводят гидроксиды высшей степени окисления, например $Cu(OH)_2$, $Fe(OH)_3$.

Физико-химические свойства ионитов. Определение свойств ионитов необходимо для выбора решения конкретной технологической задачи и аппаратного оформления процесса. К основным свойствам ионитов относятся следующие: гранулометрический состав (размер гранул), термостойкость и механические свойства (прочность при истирании), плотность (удельный объем), набухание, обменная емкость, содержание некоторых ионов (F^- , Cl^- , OH^- , CO_3^{2-}). Важнейшими характеристиками ионообменных смол являются *набухание* и *ряд обменных ёмкостей*.

Воздушно-сухие иониты, выпускаемые промышленностью, состоят из твердых гранул (бусин) размером от 0,5 до 4 мм. При погружении в воду иониты набухают вследствие поглощения определенного количества воды. Набухание сопровождается растяжением пространственной сетки смолы и увеличением ее объема (иногда в несколько раз) и массы. Набухание характеризуется коэффициентом набухания, равным отношению удельного объема набухшей смолы к удельному объему смолы в исходной форме. Кроме того, определяют "весовое набухание" - количество поглощенной воды на 1 г сухого ионита.

Обменная ёмкость выражает количество задержанных ионитом ионов в принятых условиях. Различают несколько видов обменной ёмкости.

Полная объемная ёмкость (ПОЕ) характеризует максимальное количество ионов, которое может быть поглощено смолой при ее насыщении.

Это постоянная величина для конкретной смолы, которую определяют либо в статических, либо в динамических условиях.

Статическая обменная емкость (COE) представляет собой количество ионов, сорбированных единицей смолы, находящейся в равновесии с электролитом в статических условиях:

$$COE = \frac{V}{P} ([Me]_0 - [Me]_ф) \quad (4.47)$$

где, $[Me]_0$ и $[Me]_ф$ - соответственно концентрация металла в исходном растворе и в растворе после сорбции (фильтрата);

V - объем раствора;

P - навеска воздушно-сухого ионита.

В динамических условиях основными критериями сорбции являются *динамическая (рабочая) обменная емкость (ДОЕ или РОЕ)* и *полная динамическая обменная емкость (ПДОЕ)*. ДОЕ - удельное количество сорбированных ионов металла, достигаемое при фильтрации раствора через слой ионита до появления в фильтрате (или до проскока) сорбируемого иона. ПДОЕ - удельное количество сорбированных ионов в динамических условиях, достигаемое при фильтрации раствора через слой ионита к моменту, когда концентрация извлекаемого иона в фильтрате станет равна его концентрации в исходном растворе. Другими словами, ПДОЕ - это максимальное количество металла, которое может поглощать единица массы (объема) ионита при заданных pH , температуре, и составе раствора.

Обычно ёмкость смолы выражают в миллиграмм-эквивалентах сорбированного иона на 1г сухого ионита ($м\bullet экв/г$) или, для практических целей, в процентах (г/100г смолы), а также в единицах массы на единицу объема (массы) набухшей смолы (г/л, кг/м³, мг/г).

Технология ионного обмена включает стадии: поглощение ионитом из раствора извлекаемого иона (сорбция), вымывание из ионита поглощенного иона (десорбция), подготовку ионита к следующему циклу (промывка, регенерация).

Процесс десорбции поглощенного на смоле иона называют *элюированием*. В результате элюирования поглощенных ионов в случае, если смола достаточно "нагружена", получают *элюаты* с концентрацией металла в 100 и более раз выше, чем в исходных растворах. Так, например, при исходной концентрации молибдена 0,2÷0,3г/л получают элюаты с содержанием 80÷100г/л Mo (то есть концентрирование в 300÷500 раз).

Элюирование заключается в обработке ионита соответствующим реагентом - *элюентом*, обеспечивающим количественное и быстрое извлечение ионов металла из ионита в товарный продукт - элюат. В качестве элюента используют растворы кислот, щелочей, солей соответствующей концентрации. В общем виде, например при использовании раствора кислоты, процесс элюирования записывается так:



При контакте ионита с раствором электролита происходит ионный обмен до достижения равновесия. Реакция обмена обратима и протекает в эквивалентных соотношениях аналогично обычным химическим реакциям. В общем виде реакция обмена ионов A и B описывается уравнением:



где, Z_A и Z_B - заряды ионов A и B , фаза ионита отмечена чертой.

Вместо термодинамической константы равновесия этой реакции из-за отсутствия данных о коэффициентах активности в фазе смолы применяют кажущуюся (концентрационную) константу равновесия (коэффициент равновесия):

$$\tilde{K}_{B/A} = \frac{C_A^{Z_B} \bar{C}_B^{Z_A}}{\bar{C}_A^{Z_B} C_B^{Z_A}} \quad (4.50)$$

где, \bar{C}_A , \bar{C}_B и C_A , C_B - молярные концентрации ионов A и B в смоле и растворе.

Если содержание ионов в растворе выражают в молярных концентрациях, а в смоле - в атомных долях \bar{N}_A и \bar{N}_B , то

$$\tilde{K}'_{B/A} = \frac{C_A^{Z_B} \bar{N}_B^{Z_A}}{\bar{N}_A^{Z_B} C_B^{Z_A}} \quad (4.51)$$

Для описания состояния равновесия, кроме константы ионного обмена, для практических целей удобны еще две величины, связанные между собой: коэффициент распределения D и коэффициент разделения или коэффициент селективности $T_{B/A}$.

Коэффициент распределения равен отношению равновесных концентраций обмениваемого иона в смоле и растворе:

$$D = \frac{\bar{C}_A}{C_A} = \frac{\bar{N}_A}{N_A} \quad (4.52)$$

Коэффициент разделения равен отношению коэффициентов распределения обмениваемых ионов:

$$T_{B/A} = \frac{\bar{C}_B / \bar{C}_A}{C_B / C_A} = \frac{\bar{N}_B / \bar{N}_A}{N_B / N_A} = \frac{\bar{C}_B / C_B}{\bar{C}_A / C_A} = \frac{D_B}{D_A} \quad (4.53)$$

Коэффициент разделения - удобная количественная характеристика способности ионита к разделению противоионов A и B , то есть его селективности.

Селективность ионита, то есть способность извлечения заданного иона металла из поликомпонентного раствора, определяется его типом и зависит от pH раствора (когда ионы водорода подавляют сорбцию других металлов). Например, иониты с фиксированными ионами SO_3^- проявляют большее сродство по отношению к ионам Ag^+ , чем к другим одновалентным катионам, а иониты с фиксированными ионами COO^- обладают значительным сродством к катионам щелочноземельных металлов. Кроме того, селективность ионитов зависит от размеров их пор и величины противоионов.

Селективно-действующие иониты применяют, например, при разделении рения и молибдена. С этой целью используют анионообменную смолу АН-1, обеспечивающую поглощение (сорбцию) молибдена в сульфатной форме и не улавливающую рения.

Разделяют металлы и на стадии элюирования. Так, для отделения титана от ниобия их совместно сорбируют из концентрированного солянокислого раствора анионитом ЭДЭ-10П, а затем разбавленным раствором соляной кислоты вымывают титан, после чего разбавленной HCl , содержащей NaF , вымывают ниобий. В результате получают раствор ниобия с 0,15 % Ti при исходном их соотношении в смеси 1:1.

При контакте сухого ионита с водным раствором молекулы воды проникают в его поры, вызывая диссоциацию ионообменных групп. Вследствие этого фазу ионита можно рассматривать как раствор электролита, в котором одни ионы закреплены неподвижно (фиксированные ионы), а другие (противоионы) подвижны и способны к обмену с ионами внешнего раствора (рис.4.6). В последнем, в отличие от внутреннего раствора, подвижны ионы обоих знаков.

При поглощении растворенного вещества из раствора вместе с противоионами в ионит поступает эквивалентное количество подвижных ионов того же знака, что и заряд каркаса. Эти ионы называются *коионами*. Исходя из соблюдения условий электронейтральности, содержание противоионов в ионите определяется не только плотностью заряда каркаса (то есть числом фиксированных ионов), но и содержанием коионов.

Другая особенность внутреннего раствора - значительно более высокая его концентрация по сравнению с внешним раствором. Поскольку большую долю объема ионита занимает каркас, концентрация электролита во внутреннем растворе достигает $5 \div 10 \text{ г} \cdot \text{экв/л}$ и более, тогда как концентрация внешнего раствора обычно не превышает $10^{-3} \div 10^{-1} \text{ г} \cdot \text{экв/л}$.

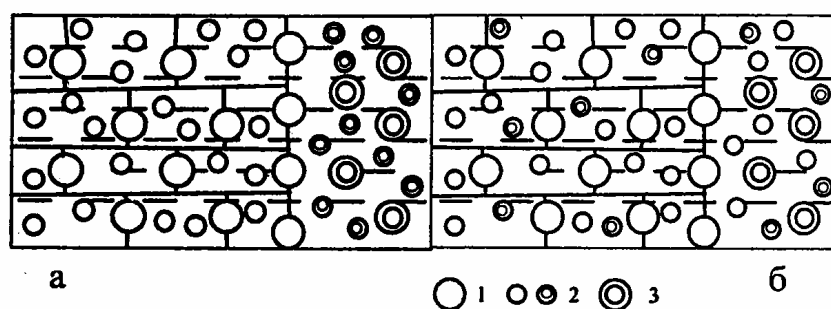


Рис.4.6. Схема процесса обмена ионов

а - ионит до обмена, б - ионит после установления равновесия; 1 - фиксированные ионы; 2 - обменивающиеся противоионы; 3 – коионы

Поскольку концентрация электролита во внутреннем растворе выше, чем во внешнем, ионы из фазы ионита стремятся диффундировать во внешний раствор. Но это нарушает электронейтральность системы, так как подвижны только противоионы. Переход последних во внешний раствор приводит к тому, что ионит приобретает заряд фиксированных ионов, а внешний раствор - заряд того же знака, что у противоионов. В результате на границе ионит-внешний раствор возникает разность потенциалов, величина которой будет возрастать до тех пор, пока не окажется достаточной для предотвращения дальнейшего выхода противоионов. Устанавливающееся равновесие системы можно представить как равновесие системы с двумя ионными растворами, разделенными мембраной (поверхностью ионита), непроницаемой для одного вида ионов - фиксированных. Разность потенциалов, возникающую на границе фаз, называют *доннановским потенциалом* (по имени Доннана, впервые изучавшего равновесие растворов, разделенных полупроницаемой мембраной).

Кинетика ионного обмена. В ионообменном процессе можно выделить три стадии:

- диффузию противоионов, поглощаемых ионитом, из раствора к поверхности раздела фаз;
- диффузию обменивающихся ионов в объёме смолы в противоположных направлениях (поглощаемый ион от поверхности в объём ионита, вытесняемый - из объёма к поверхности ионита);
- диффузию иона, вытесняемого из смолы, от поверхности раздела фаз в объём раствора.

Следует отметить, что стадия 2 представляет собой единый процесс и характеризуется одним и тем же для обоих ионов коэффициентом взаимодиффузии. Это вытекает из условий равенства эквивалентных потоков обменивающихся ионов и равенства суммы эквивалентных концентраций противоионов в каждом микрообъёме ионита эквивалентной концентрации фиксированных ионов.

Скорость ионного обмена определяется либо скоростью диффузии ионов в зерне ионита (*гелевая диффузия*), либо скоростью диффузии ионов через пленку жидкости, примыкающую к поверхности ионита (*плёночная диффузия*).

При внешнедиффузионной (плёночной) кинетике скорость процесса определяется уравнением первого закона Фика. Для описания процесса диффузии в зерне смолы (гелевая кинетика), учитывая изменение во времени градиента концентрации, необходимо исходить из второго закона Фика. При плёночной кинетике ионный обмен ускоряется перемешиванием системы, при гелевой - измельчением ионита или применением сильнонабухающих или пористых ионитов.

Ионный обмен в колоннах. Распространенный способ проведения ионообменных процессов в гидрометаллургии - пропускание раствора через колонну, заполненную ионообменной смолой.

При перемешивании раствора со смолой до установления равновесия (статический метод) раствор большей частью после одного контакта еще содержит обмениваемый ион. Необходимо повторение контактов со свежей смолой или применение большого избытка смолы.

В случае фильтрации через слой смолы (динамический метод) условия более благоприятные, так как раствор по мере продвижения через колонну контактирует с новыми слоями неиспользованного ионита. Не менее важно, что в динамических условиях более полно, чем в статических, используется обменная ёмкость смолы, так как удаление вытесняемых ионов с потоком раствора смещает равновесие ионного обмена. Особенно эффективно применение колонн для разделения близких по свойствам элементов.

На сорбцию в динамических условиях влияют статические факторы (параметры ионообменного равновесия), кинетические факторы (скорость обмена) и скорость движения раствора. Одновременный их учёт даёт динамику сорбции. При этом могут быть использованы общие закономерности сорбции в динамических условиях, полученные при изучении сорбции газов на различных сорбентах.

В случае динамических ионообменных процессов, когда раствор пропускается через слой смолы в колонне, *полнота извлечения металла α* может быть выражена отношением
$$\alpha = \frac{ДОЕ(РОЕ)}{ПДОЕ}$$

Ионообменные процессы чаще всего проводят в аппаратах колонного типа, расположенных последовательно и работающих в непрерывном режиме. В промышленных условиях используют несколько вариантов сорбции.

Вариант 1: с неподвижным слоем сорбента. Слой ионита постоянно находится в колонне и через него последовательно фильтруют рабочий раствор, десорбент, регенерирующий раствор; скорость фильтрации растворов (удельная нагрузка) задается в расчете на единицу объема сорбента в единицу времени, например л/л·ч или м³/м³·ч. По мере насыщения колонны её отключают и выводят на элюирование; затем осуществляют регенерацию (перевод в нужную форму), промывку и подготовку ионита к очередному циклу сорбции.

Вариант 2: с подвижным слоем сорбента. Раствор и сорбент в аппарате непрерывно перемешиваются (аэролифтом, пульсацией, мешалкой и др.).

Вариант 3: непрерывная противоточная схема. Ионит и раствор перемещаются навстречу друг другу.

Различают селективную и коллективную схемы сорбции. В первом случае на каждой стадии цикла "сорбция-десорбция" из поликомпонентного раствора извлекают один конкретный элемент. При коллективной схеме все ценные элементы извлекают на стадии сорбции, а разделяют их при элюировании. Показатели сорбции зависят от свойств используемых ионитов, параметров и аппаратного оформления процесса.

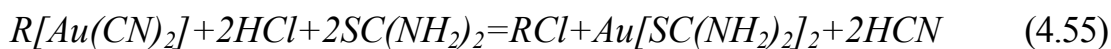
Ионный обмен из пульпы. Большие преимущества представляет ионообменная сорбция металлов непосредственно из пульпы без фильтрации. В этом случае используют механически прочные смолы с величиной зёрен $0,5 \div 1,5$ мм, которая должна превосходить крупность частиц твёрдого в пульпе (обычно меньше $0,1$ мм). Последнее необходимо для количественного отделения насыщенного сорбента от пульпы на вибросите. Сорбцию ведут из плотных пульп ($T:Ж=1:1$) в аппаратах с пневматическим перемешиванием и аэролифтным транспортом поступающей и выгружаемой смолы.

Возможно совмещение выщелачивания металла из руды с сорбцией на смоле - проведение *сорбционного выщелачивания*. В этом случае вследствие смещения равновесия процесс выщелачивания ускоряется, достигается более полное извлечение, исключаются громоздкие операции отстаивания и фильтрации. Сорбционное выщелачивание применяют при извлечении золота, урана, меди, ряда редких металлов.

При сорбционном выщелачивании золота цианистыми растворами анионные комплексы золота $[Au(CN)_2]^-$ сорбируются на сильноосновной смоле в Cl^- - форме:



Десорбцию золота со смолы ведут растворами, содержащими HCl ($2 \div 3\%$) и тиомочевину ($8 \div 9\%$):



Из элюатов, содержащих более 1 г/л золота, его выделяют электродиализом. Обеззолоченный раствор нейтрализуют щелочью. Раствор, содержащий цианистый натрий, используют в цикле выщелачивания.

Ионообменная хроматография. Ионообменную хроматографию используют для разделения близких по свойствам элементов, в частности, циркония и гафния, РЗМ, щелочных металлов и др. Метод основан на различной скорости передвижения ионов в колонне, заполненной смолой, что объясняется прежде всего различным сродством ионов к иониту. Варьируя pH раствора и применяя ту или иную жидкую фазу (хлориды, цианиды, органические реагенты), получают индивидуальные катионы (или анионы), удерживаемые на различной высоте колонны [9].

При разделении РЗМ смесь их соединений пропускают через колонну вместе с раствором лимонной кислоты. Катионы РЗМ отличаются друг от друга по степени сорбции и, следовательно, скорости своего продвижения вниз по колонне, поэтому эти элементы сорбируются смолой последовательно - один раньше другого, образуя отдельные зоны. При элюировании в первую очередь вытекает раствор хуже всего поглощаемого, наиболее тяжелого РЗМ, затем следующего по атомному весу элемента и т.д.

Ионитовые мембраны. Важная область применения ионитов - электродиализ с ионитовыми мембранами .

Ионитовые мембраны представляют собой тонкие гибкие листы (толщиной около 1мм), изготовленные из ионообменных смол. По составу мембраны подразделяют на гомогенные, состоящие только из ионообменной смолы, и гетерогенные, в состав которых вместе с ионообменной смолой вводят связующие вещества и армирующую ткань, придающие мембране дополнительную механическую прочность и эластичность.

Ионитовые мембраны, погружённые в водный раствор, обладают электрохимическими свойствами, присущими ионообменным смолам. Так, мембраны электропроводны. Проводимость обусловлена переносом тока подвижными ионами (противоионами) смолы, причем электропроводность тем выше, чем выше степень диссоциации активных групп смолы, концентрация и подвижность ионов внутри мембраны.

Второе важное электрохимическое свойство ионитовых мембран - селективность (или полупроводимость): мембраны проницаемы только для противоионов, а коионы исключаются из фазы ионита и не проходят через мембрану.

Избирательная проницаемость ионитовых мембран позволяет применять их в электродиализе для деминерализации (опреснения) морской воды, удаления из растворов избыточной кислоты или щелочи, разделения близких элементов, очистки радиоактивных сбросных растворов, концентрирования раствора по содержанию ценного металла.

4.3. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

4.3.1. ПЕРЕМЕШИВАНИЕ

Перемешивание - это обязательное условие успешного проведения многих самых разнообразных технологических операций. При перемешивании частицы жидкости или сыпучего материала многократно перемещаются в объеме аппарата друг относительно друга под действием, импульса, который передается перемешиваемой среде от механической мешалки или струи жидкости, пара или газа. Перемешивание может также идти самопроизвольно, например за счёт диффузии. Самопроизвольное перемешивание происходит очень медленно, поэтому в технике почти не применяется. На производстве, в зависимости от целей и условий, размешивание проводят в аппаратах с перемешивающими устройствами различных конструкций.

Под *степенью перемешивания* обычно понимают взаимное распределение двух (или более) веществ после окончания перемешивания всей системы. Существует много статистических методов для оценки степени перемешивания на основе анализа взятых проб. Степень перемешивания (называемая иногда показателем перемешивания или степенью однородности) может быть использована для определения эффективности, а также и интенсивности перемешивания.

Интенсивность перемешивания выражают количественно с помощью следующих величин:

- частоты вращения мешалки;
- расходуемой на перемешивание мощности, приведенной к единице объёма или массы перемешиваемой жидкости.

Эффективность перемешивания определяется возможностью достигнуть требуемого технологического результата при совершении определенной работы. Таким образом, из двух аппаратов с мешалками более эффективно работает тот, в котором необходимое качество перемешивания достигается при более низкой затрате энергии.

Оценку режима движения перемешиваемой среды производят при помощи безразмерного комплекса величин, называемого *критерием Рейнольдса*, в котором скорость жидкости выражена через частоту вращения мешалки и её диаметр. Считают, что критическое значение этого критерия $Re \approx 50$.

Если число Рейнольдса для данной мешалки меньше 50, то это значит, что жидкость перемешивается недостаточно интенсивно и наблюдается так называемый *ламинарный* режим её движения. При ламинарном гидродинамическом режиме частицы жидкости движутся параллельно друг другу в направлении движения потока, не переходя из одного слоя жидкости в другой.

При значениях числа Рейнольдса более 50 интенсивность перемешивания возрастает. В жидкости возникают вихри, хаотически перемешивающиеся в объёме движущейся жидкости и вызывающие перемешивание отдельных слоев. Такой гидродинамический режим носит название *турбулентного*. Именно он обеспечивает вынужденную циркуляцию потока в аппарате.

При значениях $Re > 10000$ вынужденная циркуляция обеспечивает в аппарате с мешалкой интенсивное трехмерное течение всей массы жидкости (наступает развитый турбулентный режим).

Механическое перемешивание осуществляют с помощью мешалок различных типов: лопастных, пропеллерных, винтовых, турбинных; пневматическое (аэролифтное) - с помощью сжатого воздуха. Аппараты, в которых проводят перемешивание, обычно называют *агитаторами*. Так, агитаторы с механическим перемешиванием используют при флотации, с пневматическим - для перемешивания пульпы в процессах выщелачивания (*агитаторы Пачука*). Известны также перемешивающие пневматические устройства пульсационного типа.

Перемешивание среды применяют и в процессах получения суспензий, экстракции, растворения и др. Электромагнитное перемешивание жидкого металла осуществляется за счёт взаимодействия с электромагнитным полем, создаваемым наводимыми вихревыми токами.

На Николаевском глинозёмном заводе при автоклавном выщелачивании бокситов для перемешивания пульпы используют лопастные мешалки. На переделе декомпозиции (разложения) алюминатного раствора с выделением в твёрдую фазу гидроксида алюминия применяют воздушное перемешивание через центрально установленный в декомпозиёре аэролифт.

4.3.2.ВЫПАРИВАНИЕ

Растворы после выщелачивания в большинстве случаев бедны по извлекаемому компоненту и, кроме того, содержат в больших или меньших количествах разные примеси. Перед извлечением из них чистых металлов или их химических соединений растворы необходимо очистить от примесей (иначе невозможно затем получить чистый продукт) и осуществить концентрирование по извлекаемому металлу (из бедных растворов металлы извлечь труднее, чем из богатых). Примеси удаляют осаждением в виде малорастворимых соединений, с помощью ионообменных смол или экстракцией. Концентрирование раствора по извлекаемому компоненту также может производиться с помощью ионообменных смол или экстракцией, но чаще используют выпаривание.

Выпаривание (обезвоживание) осуществляют для концентрирования раствора или выделения из него растворенного вещества путем удаления растворителя (чаще всего воды) в виде пара при нагреве раствора. Выпаривание проводят при атмосферном давлении или под вакуумом. В последнем случае даже при меньшей температуре нагрева раствора удастся заметно повысить скорость процесса. Нагрев растворов осуществляют электронагревателями, высокотемпературными теплоносителями (маслом, глицерином и др.) и, чаще всего, водяным паром, который называют греющим или первичным. Пар, образующийся при кипении раствора, называют вторичным.

На практике применяют три варианта выпаривания: простое выпаривание в непрерывном или периодическом режимах; многократное непрерывное выпаривание и выпаривание с применением теплового насоса. В последнем варианте вторичный пар сжимают турбокомпрессором или паровым инжектором (повышая таким образом его температуру до температуры греющего пара) и используют для выпаривания. Вываривание - энергоёмкий процесс, но его достоинством, в сравнении с другими способами выделения солей, является технологическая простота, универсальность, безреагентность.

Движущая сила выпаривания - разность температур греющего пара и кипящего раствора. Она всегда меньше, чем разность температур первичного и вторичного пара. Это обусловлено тем, что раствор кипит при более высокой температуре, чем чистый растворитель (температурная депрессия, зависящая от концентрации раствора). Кроме того, температура кипения раствора повышается из-за более высокого давления в растворе, чем в паровом пространстве, причиной чему являются гидростатическая, гидравлическая и инерционная депрессии.

Основные показатели процесса: скорость выпаривания (количество воды, удаляемой в единицу времени), удельный расход энергии и структура выделяемой соли - определяются свойствами исходного раствора, поверхностью нагрева, температурой греющего агента и др. По мере выпаривания концентрация раствора возрастает, а скорость выпаривания

уменьшается. Зависимость количества выпаренной воды от продолжительности процесса описывается в форме экспоненциальной функции.

Способ обезвоживания в аппаратах кипящего слоя широко используется для интенсивной выпарки растворов с получением гранул солей в схемах производства медного, цинкового купоросов, для ликвидации сточных вод при регулировании водного баланса, схемы. Определяющими в производительности установки являются скорость горячего газа, его начальная и конечная температуры.

В схемах производства глинозёма после отделении гидроксида алюминия маточные растворы направляют на выпаривание для получения концентрированного щелочно-алюминатного раствора и сведения водного баланса по всему технологическому циклу. Содержание щёлочи в исходном растворе 100÷150 г/л, после упаривания – 250÷400г/л.

На Николаевском глинозёмном заводе для упаривания маточного раствора установлены три шестикорпусных выпарных батареи. Каждая батарея работает по принципу противотока с пятикратным использованием пара. В состав батареи входит следующее оборудование: выпарные трубчатые аппараты с падающей пленкой и поверхностью теплообмена 1700м² каждый, контактные подогреватели, самоиспарители раствора, чистого и защелоченного конденсата, барометрические конденсаторы и паровой эжекторный агрегат (последние два агрегата - для создания разрежения в выпарном аппарате). Упаренный раствор после четвёртой ступени самоиспарения поступает в промежуточные ёмкости, где смешивается со щелочными растворами с других технологических переделов и откачивается в передел размола бокситов как оборотный раствор. В качестве исходного теплоносителя используется пар с ТЭЦ и пар самоиспарения чистого конденсата отделения выщелачивания. Образующийся в процессе работы выпарной батареи чистый конденсат вторичного пара возвращается на ТЭЦ, а щелочной используется, в основном, для нужд производства.

4.3.3. РАЗДЕЛЕНИЕ ПУЛЬПЫ

Рабочей системой и продуктом процесса выщелачивания является *пульпа* - суспензия (взвесь) твёрдых частиц в жидкости. Твёрдые частицы в пульпе представляют собой нерастворившиеся минералы подвергавшегося выщелачиванию материала, а жидкая фаза - водный раствор, в который перешли извлекаемый металл и некоторая часть других элементов в виде примесей. Соотношение масс твёрдых частиц и жидкости (отношение Т : Ж), а также их составы оказываются самыми разнообразными в каждом конкретном случае. Твёрдые частицы отделяют от раствора, из которого в дальнейшем предстоит выделить чистый металл или его химическое соединение. Разделение пульпы осуществляется сгущением (отстаиванием), фильтрованием и центрифугированием.

Сгущение - процесс, основанный на естественном осаждении твёрдых частиц под действием сил тяжести. Сгущение пульп, особенно разбавленных,

широко используют как подготовительную операцию перед фильтрацией. Его проводят в отстойниках или сгустителях. При расчете процессов отстаивания используют скорость осаждения твердых частиц, которая зависит от плотности пульпы.

По высоте отстаиваемой пульпы выделяют три зоны:

- зона свободного падения частиц, для которой действует *уравнение Стокса* (закон Стокса справедлив при объёмном содержании твёрдой фазы не более 0,1÷1,0%, размере частиц 10÷100мкм, при ламинарном потоке и отсутствии агрегирования частиц);

- зона стесненного падения, в которой движению частиц препятствуют взаимное влияние частиц и встречное движение жидкости;

- зона сгущенной пульпы, в которой происходит агрегирование частиц и появляется граница между осветлённым слоем жидкости и уплотненным слоем твёрдого.

В показателях отстаивания пульпы определяющими являются процессы, происходящие во второй зоне: скорость движения частиц в ней всегда меньше, чем в зоне свободного падения. Характеристики отстаивания концентрированных пульп определяют экспериментально. Для разбавленных пульп, скорость осаждения частиц шарообразной формы определяют из зависимости между числами *Рейнольдса* (Re) и *Архимеда* (Ar). При расчёте отстойников используют зависимость, справедливая для самых мелких шарообразных частиц ($Ar < 36$). Для частиц неправильной формы вводят поправочный коэффициент, учитывающий отклонение формы от шарообразной.

Скорость осаждения зависит от крупности и плотности частиц, температуры, вязкости пульпы; последняя во многом определяется содержанием твёрдого и свойствами раствора. В концентрированных растворах, отличающихся повышенной вязкостью, скорость отстаивания твёрдой фазы можно увеличить путём подогрева. Для ускорения отстаивания частиц меньше 10÷20мкм используют вещества, способствующие агрегированию дисперсных частиц и увеличению скорости осаждения. Различают агрегирование частиц *коагуляцией* (сцепление частиц под действием Ван-дер-Ваальсовых сил) и *флокуляцией* (образование агрегатов в результате химической связи между твердыми частицами и активными группировками флокулянта). В качестве коагулянтов применяют известь, едкий натр, серную кислоту, сульфаты металлов, квасцы и др., в качестве флокулянтов - поверхностно-активные высокомолекулярные органические соединения: полиакриламид, сепаран, полиоксиэтилен и др.

Расчёт сгустителя основан на использовании величин скорости уплотнения пульпы и скорости слива осветленной жидкости. Степень уплотнения сгущенной пульпы должна быть максимальной и в то же время достаточной для её перекачки насосом; в среднем конечное уплотнение характеризуется величиной $Ж : Т = 0,8 : 2,1$.

В условиях Николаевского глинозёмного завода пульпа после выщелачивания боксита подается в сгустители для отстаивания красного шлама. Сгустители работают по принципу использования седиментационных свойств шлама в ламинарном потоке и представляют собой однокамерные отстойники

диаметром 40 и высотой 5,5м с центральным приводом гребкового устройства и периферийным отбором шлама. Сгущенный шлам подвергается шестикратной промывке водой в промывателях и затем откачивается в шламонакопитель. Для интенсификации процесса отстаивания шлама применяется коагулянт, в качестве которого используется ржаная или пшеничная обойная мука, которая предварительно репульпируется холодной водой.

Фильтрование или фильтрация - распространенный приём разделения пульпы в гидрометаллургии. Сущность фильтрации заключается в перемещении жидкой фазы пульпы через поры перегородки под влиянием разности давлений по обе её стороны; при этом твёрдая фаза пульпы задерживается на фильтровальной перегородке, образуя слой осадка (кека).

Фильтрация обеспечивает решение одной из следующих задач:

- разделение суспензий, содержащих в среднем 10÷20 % твёрдой фазы с накоплением осадка - это наиболее распространенный тип фильтрации;
- сгущение пульп, содержащих 0,1÷1% твёрдой фазы;
- осветление растворов, содержащих менее 0,1% твёрдой фазы. При выборе фильтра учитывают цель фильтрации, свойства пульпы и осадка, эксплуатационные характеристики аппарата.

Различают несжимаемые (сопротивление проходу жидкости остается постоянным при фильтрации) и сжимаемые (сопротивление проходу жидкости с увеличением перепада давления возрастает за счет уплотнения слоя и уменьшения размеров капилляров) осадки. Требуемый перепад давления создают, подавая пульпу под давлением или поддерживая вакуум под фильтрующей перегородкой. Для выбора и расчёта производительности фильтра необходимо определить гидравлические сопротивления осадка и фильтрующей перегородки.

Сопротивление осадка определяется его физическими свойствами (дисперсность, кристаллическая или коллоидная структура), а сопротивление фильтрующей перегородки - её типом и пористостью. По мере фильтрации возрастает толщина слоя осадка, который играет роль дополнительной фильтрующей перегородки.

Скорость фильтрования *суспензий* (дисперсных систем, состоящих из твёрдой и жидкой фаз, где мелкие твёрдые частицы взвешены в жидкости) зависит от физических свойств и крупности твёрдых частиц.

По степени крупности твёрдых частиц суспензии делятся на:

- грубые (размер частиц более 100мкм);
- тонкие (размер частиц от 100 до 0,5мкм);
- мути (жидкости с размерами твёрдых частиц до 0,5мкм);
- коллоидные растворы (размер твёрдых частиц от 100мкм и меньше).

На практике встречаются все виды суспензий, большей частью с разными размерами частиц, то есть полидисперсные системы.

Работа фильтра во многом зависит от свойств фильтрующей перегородки. Фильтрующие перегородки изготавливают из хлопчатобумажных и шерстяных тканей, тканей из синтетических волокон, тканей из волокон минерального происхождения и т.д. В последнее время всё шире начинают

применять пористые металлические, керамические и металлокерамические фильтрующие перегородки.

Выбор той или иной фильтрующей перегородки обусловлен: пористостью (размеры пор должны быть такими, чтобы частицы осадка задерживались на перегородке); химической стойкостью к действию фильтрующей среды; достаточной механической прочностью; теплостойкостью при температуре фильтрования.

Процесс фильтрования осуществляется в аппаратах различной конструкции. Различают фильтры периодического и непрерывного действия. К первым относятся фильтры с двойным дном (нутч-фильтры) и фильтр-прессы, которые имеют небольшую производительность и применяются в основном для фильтрования разбавленных и агрессивных пульп. К фильтрам непрерывного действия относятся барабанные, дисковые и ленточные вакуум-фильтры. Вспомогательным оборудованием являются насосы, ресиверы, ловушки между фильтром и вакуум-насосом, емкости для пульпы, фильтрата и промывных вод. Нередко процесс фильтрации пульпы завершают промывкой осадка на фильтре, реализуя последовательный или противоточный (чаще всего двух- или трехстадийный) режим операции.

На Николаевском глинозёмном заводе фильтрация используется многократно. Для отделения красного шлама, образующегося при выщелачивании бокситов, используются фильтры ЭПАС, работающие под давлением, фильтрующим материалом в которых является бокситовая крошка различной крупности (от 0,7 до 40мм). На переделе, так называемой, белой фильтрации, предназначенной для фильтрования затравочного гидрата и являющейся также первой стадией фильтрации продукционного гидрата, установлены дисковые вакуум-фильтры с поверхностью фильтрации 220м² каждый. Вторая стадия фильтрации продукционного гидроксида алюминия с промывкой слоя гидроксида на поверхности фильтра конденсатом, подаваемым через форсунки, осуществляется на барабанных вакуум-фильтрах с поверхностью фильтрации 40м² каждый, а также на свечевом фильтре.

Центрифугирование является наиболее производительным, но и самым энергоёмким способом разделения пульп. В основе способа находится выделение твёрдых частиц из пульп в центрифугах под действием центробежных сил.

Наибольшее распространение получили фильтрующие и отстойные (осадительные) центрифуги. Первые используют для отделения грубодисперсных кристаллических, аморфных материалов и их промывки. Обезвоживание пульп осуществляется через фильтрующую перегородку и накапливающийся слой осадка. В зависимости от конструкции аппарата выгрузку раствора и осадка осуществляют периодически или непрерывно.

В отстойных центрифугах разделяют плохо фильтрующиеся пульпы. Основой таких центрифуг служит ротор цилиндрической или конической формы, в гнезда которого вставляют сосуды с пульпой. При вращении ротора происходит разделение пульпы: твёрдая фаза перемещается по направлению от оси вращения, а жидкая фаза - к оси вращения.

4.3.4. ПРОМЫВКА ОСАДКОВ

Промывку применяют для уменьшения потерь ценных элементов с отвальным кеком или повышения чистоты товарного продукта. Снижение концентрации отмываемого вещества происходит за счёт разбавления или вытеснения маточного раствора промывным раствором. Указанные процессы подчиняются закономерностям молекулярной и конвективной диффузии: они во многом зависят от природы обрабатываемой твёрдой фазы (степень кристалличности, дисперсности, гидрофильности), температуры, условий массообмена, использования ПАВ, повышающих степень гидрофильности. Особые трудности возникают при промывке осадков, проявляющих сорбционную способность (гидроксиды железа, хрома, марганца).

Различают промывку *декантацией* (разбавление маточного раствора промывной жидкостью) и *вытеснением* (маточный раствор вытесняется промывной жидкостью). Декантация включает репульпацию твёрдой фазы в объёме промывного раствора и его последующее отделение фильтрацией - отстаиванием.

Различают декантацию периодическую и непрерывную, одно- и многостадийную, прямоточную и противоточную. Наиболее распространены схемы непрерывной многостадийной прямо- и противоточной промывки.

Если необходимо очень хорошо отмыть твёрдую фазу, применяют прямоточную схему, однако в этом случае возрастает объём разбавленных промывных вод (промвод), что осложняет их использование. При противоточной промывке объём промвод гораздо меньше и они концентрированнее, но хуже качество отмывки твёрдой фазы. Этот способ промывки применяют для обработки полупродуктов производства, при напряжённом водном балансе схемы, особенно для легко сгущаемых пульп.

Расчёты по промывке осадков предполагают составление материальных балансов жидкой (вода, растворы реагентов) и твёрдой фаз; расчеты обычно ведут на одну тонну твердой фазы, используя не более 4÷6 стадий.

При периодической системе отмывки рассчитывают степень отмывки (при заданном числе стадий) и число ступеней (при требуемом извлечении металлов).

При непрерывной противоточной декантации определяют концентрацию металла в жидкой фазе промытого осадка для *n*-ной стадии отмывки, эффективность отмывки при заданном числе её стадий и число стадий отмывки при заданном извлечении металлов.

В глинозёмном производстве промывка красного шлама осуществляется водой путем декантации шлама с последующим его отстаиванием в промывателе.

4.3.5. СУШКА

Сушка - последняя стадия обезвоживания, в которой процесс удаления влаги происходит путем испарения под действием тепла. Сушка материалов обеспечивает улучшение качества их транспортабельности, предохранение от

слеживания. Используется, в частности, в производствах медного и никелевого купоросов, порошков металлов, гидроксидов кобальта и никеля, а также многих полупродуктов, направляемых в смежное производство.

В процессе расчёта сушки определяют физические характеристики высушиваемого материала и сушильного агента, материальный баланс сушки, тепловой баланс и расход теплоносителя, продолжительность сушки. При расчёте сушилок учитывают их тип, влажность и количество (т/сут) исходного материала, параметры и показатели сушки (температуру, скорость процесса, свойства теплоагента, конечную влажность материала).

Основными типами сушилок являются барабанные, распылительные, пневматические, сушилки кипящего слоя, трубы-сушила. Сушилки комплектуются вентилятором для подачи газа, калорифером для подогрева воздуха или выносной топкой для сжигания газа или мазута, пылеулавливающим устройством (циклон, рукавный фильтр, электрофильтр и др.).

В производстве глинозёма на переделе кальцинации используется двухстадийное подсушивание гидроксида алюминия в сушилках Вентури, в которых гидроксид смешивается с потоком горячих газов. Разделение газов и гидроксида происходит в электрофильтрах и циклонах.

ГЛАВА 5

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

К этой группе металлургических процессов относятся процессы получения металлов из электролитов (электролитическое осаждение или электроэкстракция) и очистки черновых металлов (электролитическое рафинирование), осуществляемые с помощью электрического тока. Оба вида процессов объединяются общим названием - электролиз, подчиняются общим законам и выполняются как в водных растворах, так и в расплавленных средах[1].

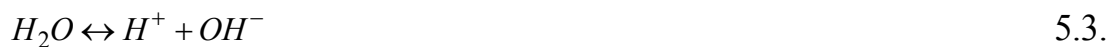
5.1. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ (ЭЛЕКТРОЛИЗ С НЕРАСТВОРИМЫМ АНОДОМ)

Электролитическим осаждением называется процесс выделения металла на катоде при прохождении через электролит постоянного тока, при этом используется нерастворимый (свинцовый, угольный, титановый и дрё) анод[2].

При электролизе водных растворов электролитами обычно служат такие растворы, в которых металл присутствует в виде сульфата или хлорида, находящихся в диссоциированном состоянии:



Часть молекул воды, как растворителя, тоже диссоциирует:



Находящиеся в растворе ионы под действием электрического тока движутся к электродам, на которых они теряют заряд, выделяясь в виде нейтральных атомов (молекул), например,

- на катоде:



- на аноде:



Электролитическое осаждение (как и рафинирование) происходит в соответствии с *законами Фарадея*:

- количество вещества m , прореагировавшего на электроде при пропускании постоянного электрического тока, пропорционально силе тока и длительности электролиза:

$$m = kJ\tau = kq, \quad 5.8.$$

где, k - электрохимический эквивалент (количество вещества, выделяемое одним кулоном: $J=1 \text{ A}$, $\tau = 1 \text{ c}$);

$q = J\tau$ - электрический заряд, пропущенный через электролит.

При постоянном количестве пропущенного через электролит электричества массы прореагировавших веществ пропорциональны их химическим эквивалентам M/n , где M - молекулярная масса вещества, n - число электронов, участвующих в реакции; или, в другой редакции, для выделения грамм-эквивалента любого вещества (M/n) через электролит необходимо пропустить одно и то же количество электричества F , равное 96500 Кулонов или 26,8 А•час (*число Фарадея*). Тогда

$$k = M / Fn \quad 5.9.$$

Таким образом, объединенный закон Фарадея можно выразить формулой:

$$m = \frac{M}{Fn} q \quad 5.10.$$

то есть количество вещества, выделившееся на катоде m , прямо пропорционально количеству электричества q и химическому эквиваленту данного вещества M/n .

В практических условиях электролиза имеют место потери тока и m_{np} меньше $m_{теор}$ вычисляемого по закону Фарадея. Отношение $m_{np} / m_{теор}$ называется коэффициентом использования тока или *выходом по току* (B_T). Выход по току сложным образом зависит от целого ряда параметров электролиза: температуры, состава электролита, межполюсного расстояния и т.п.

Кроме понятия выхода по току, поскольку электрическая энергия W расходуется не только на электролиз, а также на преодоление омического сопротивления и поляризации, введено понятие коэффициента использования энергии или *выхода по току* (B_η) :

$$B_\eta = (W_{теор} / W_{np}) 100\%, \quad 5.11.$$

где, $W_{теор} = J\tau E_p$,

τ - длительность электролиза.

5.1.1. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Из водных растворов электролизом получают медь, никель, цинк, кадмий, марганец. В качестве примера рассмотрим электролитическое осаждение цинка из сернокислых растворов.

Как следует из рассмотрения ряда напряжений металлов, нормальный электродный потенциал цинка отрицательный. Поэтому электролиз цинка возможен лишь при перенапряжении водорода, то есть потенциал водорода должен настолько отклониться от равновесного, чтобы стать более электроотрицательным, чем потенциал цинка. Только тогда на катоде будет выделяться не водород, а цинк. Величина перенапряжения зависит от материала электрода, плотности тока на нём, концентрации ионов водорода в растворе и его температуры. С увеличением кислотности раствора (то есть концентрации ионов водорода) и плотности тока перенапряжение растёт и, наоборот, снижается при повышении температуры. Поэтому электролиз цинка ведут в кислых и охлажденных электролитах и при достаточно высокой плотности тока[3].

Для электролиза очищенных цинковых растворов применяют ванны ящичного типа, конструкция которых аналогична конструкции ванн для электролиза меди. Размеры ванн: длина 2÷4м, ширина около 0,9м и глубина 1÷1,4м. В ванну сверху загружают несколько десятков пар электродов (катод-анод) с зазором между соседними электродами около 30мм.

Катоды изготавливают из листового алюминия толщиной 4÷5мм. К боковым краям катодного листа прикрепляют резиновые полосы во избежание коротких замыканий электродов вследствие интенсивного нарастания цинка. Аноды делают из свинца с добавкой 1% серебра, отчего повышается их стойкость против коррозии и увеличивается жёсткость. Толщина анода составляет 6÷8мм.

Цинковый раствор подают в ванну с одного её торца, а отработанный электролит отводят с другого. Для охлаждения электролита в ванну устанавливают плоские алюминиевые змеевики, через которые пропускают воду. Применяют также централизованное охлаждение электролита группы ванн, циркулирующего через специальные охлаждающие установки.

В процессе электролиза на катодах осаждается цинк, на анодах выделяется кислород, а в электролите образуется серная кислота:



Электролиз проводят при плотности тока 550÷650А/м², кислотности электролита 100÷120г/л и его температуре до 40÷45°С. Чтобы получить плотные и гладкие осадки цинка, в электролит добавляют столярный клей.

Продолжительность наращивания цинка на катодах составляет 24÷48 часов. Для облегчения сдирки в электролит добавляют соединение сурьмы, делающее слой цинка более хрупким и легче разрушаемым. Чистота катодного цинка зависит прежде всего от чистоты исходного цинкового раствора. Примерно 5÷20 примесей (медь, кадмий, кобальт), содержащихся в растворе, переходит в

катодный цинк. Обычно он содержит тысячные доли процента меди, свинца, кадмия, железа.. Чистота цинка не ниже 99,95%, что соответствует марке Ц1 (ГОСТ 3640-94).

В отработанном электролите содержится серной кислоты $120 \div 160$ г/л, а также цинка $40 \div 50$ г/л. Этот электролит возвращается на операцию выщелачивания.

Катодный цинк затем переплавляют в слитки. Плавку обычно ведут в индукционных канальных печах. В ванну добавляют хлористый аммоний, который способствует удалению образовавшихся твёрдых оксидов цинка, называемых *дроссами*.

5.1.2. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ИЗ РАСПЛАВЛЕННЫХ СРЕД

При электролитическом получении металлов из расплавленных сред электролитами служат соли, их смеси и растворы в них веществ, например оксидов в ионном виде. Чаще всего используют термически устойчивые и относительно малолетучие расплавы хлоридов и фторидов щелочных и щелочноземельных металлов ($NaCl$, KCl , $LiCl$, NaF и др.), имеющие наибольшие напряжения разложения[4]. Катионы этих соединений не участвуют в анодных процессах, а анионы - в катодных.

Повышение температуры на $500 \div 1000^\circ C$ при переходе от водных растворов к расплавам электролитов существенно снижает перенапряжение. Процессы на электродах протекают при потенциалах, близких к равновесным по отношению к приэлектродным слоям расплавов. Их скорость контролируется диффузией компонентов электродных реакций.

Электролизом расплавленных сред получают алюминий, магний, литий, кальций, бериллий, цирконий, гафний, тантал. В качестве примера электролитического осаждения металлов из расплавов рассмотрим электролиз алюминия.

Алюминий получают электролизом глинозёма, растворенного в расплавленном криолите, содержащем фтористые алюминий и натрий, а также добавки некоторых других солей. Состав электролита принято характеризовать так называемым *криолитовым отношением* мольных концентраций NaF и AlF_3 в электролите. Для чистого криолита Na_3AlF_6 или $3Na \cdot AlF_3$ оно равно трём. Если электролит обогащён NaF , то криолитовое отношение больше 3,0. Такой электролит называют щелочным. Электролит, обогащённый AlF_3 , имеет это отношение меньше 3,0 и его называют кислым. При электролизе алюминия применяют кислые электролиты с криолитовым отношением $2,6 \div 2,8$. Для снижения температуры плавления электролита и потерь алюминия добавляют фториды кальция CaF_2 и магния MgF_2 . Их суммарное содержание в электролите не превышает $7 \div 9$ %.

Процесс электролиза проводят в ваннах, называемых электролизерами. Принципиальная схема электролизера для получения алюминия приведена на рис.5.1.

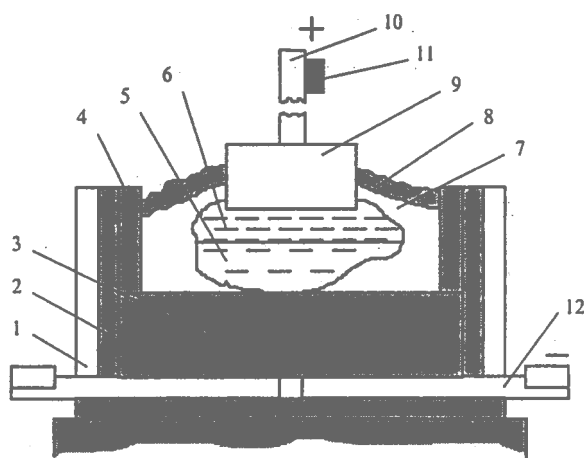


Рис.5.1. Принципиальная схема электролизера для производства алюминия

1 - стальной кожух; 2- слой огнеупорного материала; 3 - угольные блоки; 4 -угольные плиты; 5 - жидкий алюминий; 6 - жидкий электролит; 7- твердая корка электролита; 8 - глинозем; 9 - угольный анод; 10 - металлический стержень; 11 - токоподводящая шина; 12 - стальной стержень с токоподводами

Стальной кожух электролизера футерован изнутри огнеупорным (обычно шамотным) кирпичом, угольными плитами и блоками. В подовые блоки встроены токоподводящие стальные стержни. Ток подводят с двух сторон, чтобы уменьшить воздействие магнитного поля на форму ванны расплавленного алюминия, которая служит катодом[5].

Угольный анод подвешен над ванной так, что его конец погружен в электролит. Ток к аноду подводится по металлическим стержням и шинам. В процессе электролиза происходит окисление анода выделяющимся на его поверхности кислородом. Вследствие этого нижняя часть анода сгорает примерно на 20мм в сутки. Чтобы поддерживать постоянным расстояние между катодом и анодом, равным 40÷50мм, последний периодически опускают.

Постоянный ток, проходя через электролит, нагревает его и поддерживает в расплавленном состоянии при $950\div 970^{\circ}\text{C}$. Повышение температуры приводит к увеличению потерь алюминия вследствие его растворения в электролите и образования карбидов (соединений с углеродом). При снижении температуры в электролите выделяются твёрдые частицы, что осложняет процесс и повышает расход электроэнергии.

На открытой поверхности ванны электролита вследствие повышенной интенсивности охлаждения воздухом образуется твердая корка, на которую периодически насыпают глинозём по мере его электролиза. Настыль электролита образуется также на боковой поверхности ванны, уменьшая потери тепла и предохраняя футеровку электролизёра от разрушения.

Толщина слоя электролита в ванне составляет 150÷250мм, общая глубина ванны 400÷600мм. В электролите растворяется 6÷8% глинозёма от массы электролита. При повышении содержания глинозёма в электролите уменьшается его электропроводность, вследствие чего увеличивается расход электроэнергии.

Расплавленный криолито-глинозёмный электролит состоит из ионов Al^{3+} , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- , O^{2-} , AlO_2 , $AlOF_5^{4-}$ и др. Эти ионы участвуют в переносе тока через электролит. Однако на электродах разряжаются лишь те ионы, которые обладают определенными значениями электродного потенциала. На катоде разряжаются ионы алюминия, а на аноде - ионы кислорода и содержащие кислород. Остальные ионы - натрия, кальция, магния, фтора и др. - остаются в расплаве.

Выделяющийся на угольном аноде кислород взаимодействует с углеродом, образуя смесь CO и CO_2 . В результате этого в процессе электролиза происходит практически только разложение глинозёма по следующим итоговым реакциям:



При температурах электролиза расплавленный алюминий имеет более высокую плотность (2300кг/м^3), чем плотность электролита (2100кг/м^3). Вследствие этого выделившийся на катоде алюминий остается на дне ванны под слоем электролита. Процесс электролиза ведут при напряжении на ванне 4÷4,5В и силе тока от 50 до 250кА в зависимости от мощности электролизера.

В ходе электролиза содержание глинозема в электролите постепенно снижается и по достижении его концентрации 0,5÷1,5% возникает так называемый "*анодный эффект*": напряжение на ванне сначала медленно, а затем скачком возрастает до 30÷60В; наблюдается яркое свечение (вспышка), сопровождающееся характерным шумом; усиливается испарение электролита. Наступление анодного эффекта обычно обнаруживают по загоранию контрольной лампочки. Его ликвидируют, растворяя в электролите порцию глинозема. При этом напряжение на ванне снижается и восстанавливается нормальный ход электролиза.

Анодный эффект вызывает потери фтористых солей и перерасход электроэнергии. Поэтому стремятся иметь минимальное количество анодных эффектов - не более одного в сутки на ванну, а передовые бригады допускают возникновение анодного эффекта один раз в 3÷5 суток. С этой целью производят частую (до 10 раз в сутки) загрузку глинозема в ванну, предупреждая возникновение "вспышки". Для растворения глинозема в электролите пробивают его корку пневматическим молотком специальной машины, погружают и перемешивают очередную порцию глинозема. На ряде заводов освоено автоматическое непрерывное (через каждые 4÷5 мин) питание ванны глиноземом.

Конструкции электролизеров в значительной степени определяются конструкцией анода и способом подвода тока к нему. По этим признакам электролизеры подразделяются на: с самообжигающимися и обожженными

анодами, с боковым и верхним подводом тока. Самообжигающиеся аноды не нужно предварительно прессовать и обжигать, так как они наращиваются в процессе электролиза, а их обжиг происходит за счёт тепла ванны. Однако из них выделяется большое количество газов вследствие протекающих при обжиге процессов коксования, что дополнительно загазовывает цех. При работе на электролизёрах с обожжёнными анодами на 12÷15% меньше удельный расход электроэнергии. Поэтому в последние годы новые цехи комплектуют электролизёрами с обожжёнными анодами.

Накопленный в электролизере алюминий извлекают из ванны один раз в сутки или через 2÷3 суток с помощью вакуум-ковша или сифона. Вакуум-ковш представляет собой герметичную ёмкость, в которой создается разрежение около 70кПа. Вследствие этого жидкий алюминий по заборной трубе перетекает из ванны электролизёра в ковш. Вакуум-ковши вмещают от 1,5 до 3т алюминия, продолжительность откачки составляет 7÷10мин. Извлечение алюминия вакуум-ковшом менее трудоёмко, чем сифоном, поэтому их широко применяют на алюминиевых заводах.

Электролизёры обычно размещают в цехе электролиза группами (так называемыми сериями) по 100÷200 шт. Их последовательно подключают к одному источнику постоянного тока. Электролитическое получение алюминия является энергоёмким процессом. Средний расход электроэнергии на 1т алюминия равен 16МВт-час в электролизёрах с самообжигающимся анодом и 14МВт-час - с обожжённым анодом. Это составляет более 30% затрат на производство алюминия. Около 50% затрат приходится на глинозём и другие основные материалы, участвующие в процессе.

Электролитическим способом получают в основном алюминий технической чистоты марок А85 и А8 (99,85 и 99,8% Al). Для получения металла более высокой чистоты алюминий, извлечённый из электролизёров, подвергают рафинированию.

5.2. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ

(ЭЛЕКТРОЛИЗ С РАСТВОРИМЫМ АНОДОМ)

Сущность электролитического рафинирования заключается в анодном растворении чернового металла и осаждении на катоде чистого металла[6]. Анодный металл переходит в электролит по реакции окисления:



На катоде, как и при электроэкстракции, происходит разряд ионов металла, то есть его восстановление:



При этом потенциал анодного растворения металла численно равен потенциалу его выделения на катоде, взятому с обратным знаком, то есть

$$E_p = E_a - E_k = 0$$

5.17.

Таким образом, по сравнению с электроэкстракцией при электролитическом рафинировании основная составляющая напряжения на ванне E_6 определяется омическими сопротивлениями, главным образом электролита. Кроме того, при электрорафинировании, поскольку $E_p=0$, теряет смысл понятие выхода по току $B_9 = J\tau E_p / W_{np}$.

Примеси, содержащиеся в черновом металле, или растворяются с анода в электролите, подобно основному металлу (металлы менее благородные, чем основной), т.е. более электроотрицательные в ряду напряжений). Либо, не растворяясь, образуют **анодный шлам**, более благородные, чем основной, т.е. более электроположительные. При накоплении примесей в электролите увеличивается содержание их в рафинированном катодном металле. Но режим электролиза подбирается таким образом, что примеси на катоде выделяются в значительно меньших количествах по сравнению с их содержанием в черновом анодном металле.

5.2.1. ЭЛЕКТРОРАФИНИРОВАНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Электрорафинирование в водных растворах рассмотрим на примере тяжёлых цветных металлов - меди и никеля[7].

Рафинирование меди. Пирометаллургия меди заканчивается получением, после огневого рафинирования, так называемой *анодной меди*, которая направляется на электролитическое рафинирование.

Этот процесс позволяет получить наиболее чистую медь (сумма примесей менее 0,04%), обладающую высокой электропроводностью. Дополнительно из анодной меди извлекают золото, серебро и селен, при этом их стоимость во много раз превосходит затраты на передел в целом.

Электролитическое рафинирование проводят в ваннах ящичного типа, изготовленных из монолитного или сборного железобетона и защищенных изнутри и по бортам листовым свинцом или пластиком. Длина ванн составляет 3÷6м, ширина - около 1м, глубина 1,2÷1,3м. В ванну непрерывно поступает подогретый до 55÷65°C электролит с такой скоростью чтобы происходило обновление растворов в течение 3÷4час. Электролитом служит раствор, содержащий медный купорос, серную кислоту и специальные добавки (столярный клей, желатин и др.), способствующие получению плотного катодного осадка меди с чистой и гладкой поверхностью.

В ванну подвешивают аноды за их литые ушки и катоды, которыми служат тонкие листы из чистой меди. Катоды подвешивают между анодами на штангах или ломиках, продетых в приваренные для этого ушки. Общее число электродов в ванне может быть более 100; анодов всегда на один больше, чем катодов. Толщина слоя электролита между соседними катодом и анодом - около 30мм. Все

аноды соединены с положительным, а катоды - с отрицательным полюсом источника постоянного электрического тока. Плотность тока, то есть сила тока, приходящаяся на 1м² поверхности катода, составляет 250÷350А/м², общее напряжение на ванне 0,3÷0,4В.

В результате пропускания электрического тока происходит процесс электролиза, сопровождающийся электрохимическим растворением анода. Медь переходит в раствор в виде положительно заряженных ионов по реакции:



На катоде ионы меди разряжаются по реакции:



в результате чего на его поверхности осаждается плотный слой чистой меди. Нарращивание катодов продолжается 5÷8 суток, после чего их выгружают из ванны, промывают, сушат и переплавляют в слитки.

Остатки анодов (или *скрап*), составляющие примерно 12÷14% от исходной массы, плавят в *анодной печи*.

Примеси, содержащиеся в аноде, по-разному участвуют в процессе электролиза. Металлы, имеющие потенциал, более отрицательный, чем медь, растворяются в электролите и не осаждаются на катоде (например *Fe, Co, Ni*). Металлы более положительные, чем медь (*Au, Ag, Se, Pi*) выпадают в осадок - *шлам*, являющийся очень ценным продуктом. Его выгружают из ванны и направляют на переработку для извлечения благородных металлов.

Рафинирование никеля. Электролитическое рафинирование черного никеля отличается от электролитического рафинирования меди. Дело в том, что отделить примеси других металлов от никеля электролизом труднее, чем от меди, так как железо и кобальт осаждаются на катоде вместе с никелем, поскольку они имеют близкие электродные потенциалы, а медь осаждается в первую очередь, потому что её потенциал положительнее потенциала никеля. Чтобы не допустить к катоду примеси других металлов, его окружают диафрагмой. Диафрагму выполняют в виде пористой коробки из плотной ткани, в которую подвешивают катод. Катодами служат тонкие (менее 1мм) листы чистого электролитного никеля.

Электролиз проводят в растворе сульфата никеля или его смеси с хлоридом никеля. Электролит, находящийся внутри диафрагмы, условно называют *католитом*, а вне её - *анолитом*. Анолит непрерывно выводят из ванны для очистки от примесей, а очищенный раствор (католит) также непрерывно заливают внутрь диафрагмы, поддерживая его уровень на 30÷50мм выше уровня анолита. Поэтому католит фильтруется через диафрагму в анодное пространство, а анолит фильтроваться в катодное пространство не может, а значит, католит не загрязняется примесями меди, железа и кобальта и они не осаждаются на катоде.

Анолит очищают для удаления из него железа, меди, кобальта и некоторых других примесей. Железо и кобальт выделяют из электролита с помощью реагентов, взаимодействующих с растворенными солями этих металлов. В результате происходящих реакций образуется осадок, так называемый

кобальтовый кек, который затем отфильтровывают. Кобальтовый кек служит сырьём для производства кобальта. Медь осаждают (цементируют) никелевым порошком, после чего анолит фильтруют. В процессе электролиза из растворяющихся анодов выделяются нерастворимые примеси, в том числе металлы платиновой группы. Они выпадают в шлам, направляемый на дальнейшую переработку на аффинажные заводы.

Электролитическое рафинирование черного никеля проводят в ваннах, изготовленных обычно из бетона и покрытых внутри кислотоупорными плиткой или кирпичом. В ванне устанавливают 30÷45 катодов и 31÷46 анодов. Температуру поддерживают в пределах 60÷75°C. Процесс ведут при плотности тока на катоде 230÷360 А/м² и напряжении на ванне 2,6÷3,0 В. Расход энергии постоянного тока на одну тонну никеля составляет от 2400 до 3,3 МВт·час. Аноды находятся в ванне 15÷30 суток; масса никелевых катодов за 12÷13 дней увеличивается до 45 кг, а толщина - до 16 мм. После этого катоды выгружают, промывают и разрезают на плитки заданного размера, которые отправляют потребителю.

Описанный процесс электролитического рафинирования позволяет получить никель марок Н-0, Н-1у, Н-1 (ГОСТ 849-70) с содержанием 99,99÷99,93 % (Ni+Co) и попутно извлечь кобальт и платиновые металлы.

5.2.2. ЭЛЕКТРОРАФИНИРОВАНИЕ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СРЕДАХ

Электролитическое рафинирование в расплавленных средах используется для получения из черного металла или отходов чистых порошков редких металлов: титана, циркония, ванадия, вольфрама, ниобия, бериллия. Применяют этот способ очистки и для легких цветных металлов (алюминия и магния), получающихся на катоде в жидком виде.

Рассмотрим эту технологию рафинирования на примере титана и алюминия, рис.6.2.

Рафинирование титана. При рафинировании титана применяют электролиты на основе хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов, содержащих от 0,5 до 6% Ti в виде его низших хлоридов[8]. Рафинированию подвергаются некондиционные отходы титана и его сплавов, не подлежащие использованию при подготовке шихты для выплавки слитков или фасонного литья. К некондиционным отходам сплавов титана, составляющим 25÷50% от общего количества отходов, относятся те, которые содержат большое количество газовых примесей, окислены по всему сечению, обезличены по содержанию легирующих элементов. Кусковые отходы, лом, обрезь сплавов титана перед рафинированием должны быть измельчены до крупности 3÷20 мм, необходимой для нормального хода анодного процесса. Электролитическое рафинирование позволяет получать:

- из губчатого титана марки ТГ-Тв титан высокой чистоты, приближающийся к иодидному титану, но более дешевый;

- из некондиционных отходов титана высококачественный металл, а из сплавов - титан, очищенный от вредных примесей (кислорода, азота, углерода, железа, кремния и др.), но сохранивший в своём составе полезные легирующие металлы;

- титановые порошки заданного гранулометрического состава для переработки их методами порошковой металлургии или использования в специальных целях.

Освоенная в опытно-промышленном масштабе технология рафинирования отходов губчатого титана и сплавов в расплаве $NaCl-KCl$ (рис.5.2) характеризуется следующими основными параметрами: температура процесса $700\div 850^{\circ}C$; анодная плотность тока $0,1\div 0,5 A/cm^2$; катодная плотность тока $0,2\div 1,0 A/cm^2$; использование анодного материала $80\div 90\%$; катодный выход по току $0,40\div 0,55 г/А\cdot час$; концентрация низших хлоридов титана (в пересчете на металлический титан) $1\div 5\%$. Практически во всех работах по реализации процесса электролитического рафинирования технологические режимы выдерживались в указанных интервалах или близких к ним. Качество крупнокристаллического катодного металла после его переплавки соответствует литому металлу, полученному из магниетермического губчатого титана высших сортов, и приближается к качеству иодидного металла.

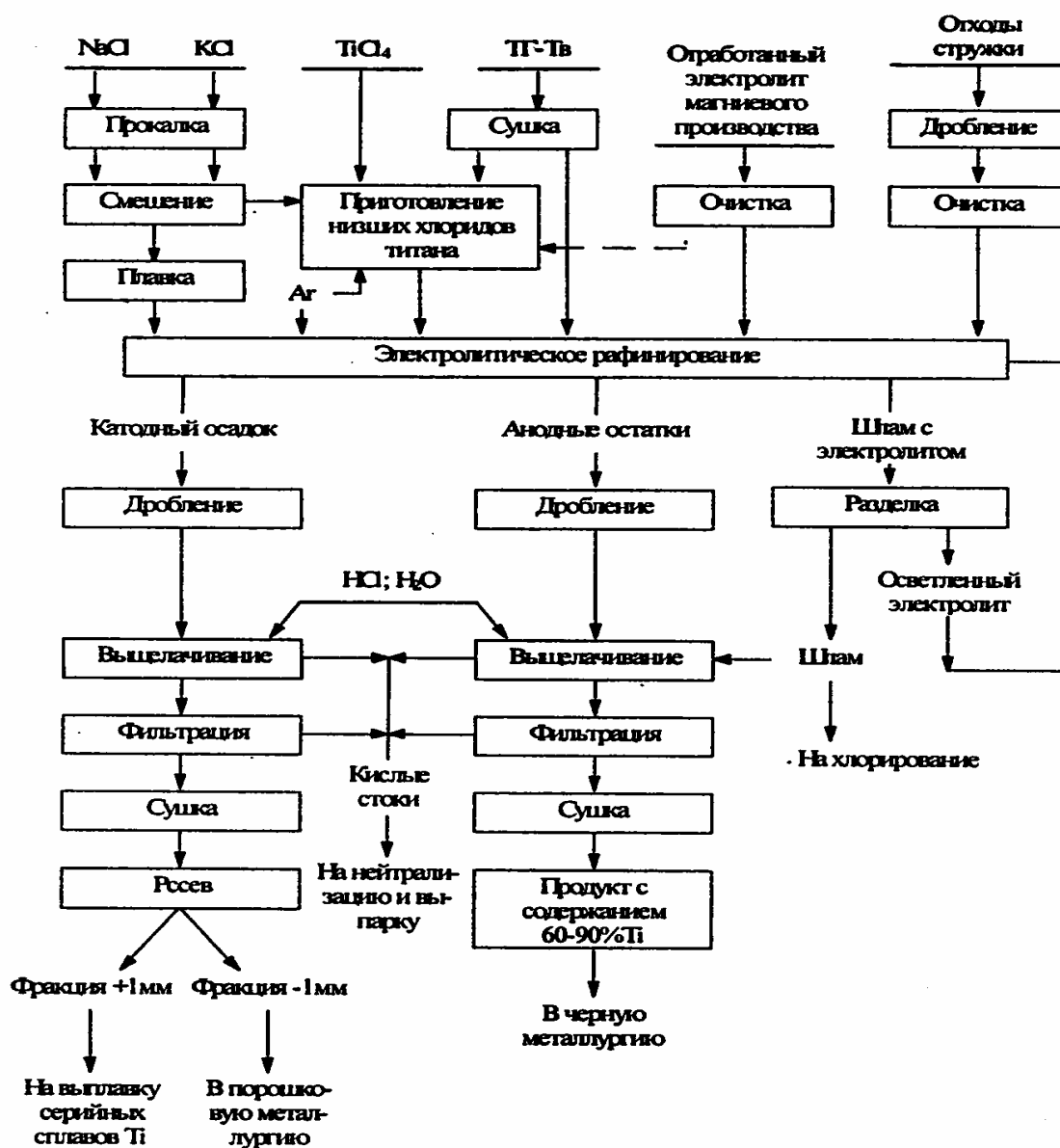


Рис.5.2. Принципиальная технологическая схема электролитического рафинирования титана

Отмечено большое влияние температуры на гранулометрический состав катодного металла: повышение температуры способствует росту крупных кристаллов титана, образованию прочных сростков кристаллов. Изменение температуры электролиза в пределах $750\div 850^{\circ}\text{C}$ заметно не влияет на технологические показатели и крупность титана. При снижении температуры до 700°C крупность кристаллов уменьшается, при $600\div 700^{\circ}\text{C}$ получается исключительно порошкообразный титан. Температура процесса оказывает большое влияние также на содержание электролита в осадке, которое колеблется от 10 до 30% при 850°C и от 30 до 50 % при 750°C ; при получении порошков ($600\div 700^{\circ}\text{C}$) содержание электролита в осадке составляет $60\div 80\%$.

Допустимая (максимальная) плотность тока на аноде в значительной мере зависит от крупности анодного материала, которая в конечном счёте определяет величину активной анодной поверхности. При рафинировании отходов губчатого

титана крупностью $(-20+5)$ мм она составляет $0,4 \div 0,5 \text{ A/cm}^2$; при рафинировании отходов в виде стружки допустимая плотность тока не превышает $0,2 \text{ A/cm}^2$. Между анодной плотностью тока и выходом по току существует обратная зависимость: с повышением плотности тока выход по току снижается, при этом изменяется соотношение фракций катодного металла в сторону увеличения мелких фракций. Катодная плотность тока D_k в интервале $0,2 \div 1,2 \text{ A/cm}^2$ не оказывает заметного влияния на крупность металла и выход по току. При $D_k > 1,2 \text{ A/cm}^2$ выход порошковых фракций резко возрастает.

В связи с тем, что некондиционные отходы титановых сплавов составляют основную массу отходов, разработка технологии их рафинирования представляет особый интерес. Основные легирующие компоненты промышленных сплавов на основе титана: алюминий, ванадий, марганец, хром, цирконий, молибден и др. В расплавленных хлоридах калия и натрия при температуре 850°C стандартные потенциалы металлов E^0 по отношению к серебряному электроду сравнения располагаются следующим образом:

Металл	<i>Mn</i>	<i>Zr</i>	<i>Ti</i>	<i>Al</i>	<i>V</i>	<i>Cr</i>	<i>Fe</i>	<i>Mo</i>
E^0 , В	-1,41	-1,36	-1,35	-1,24	-1,08	-0,97	-0,88	-0,65

Как видно из приведенной таблицы, при электролитическом рафинировании титановых сплавов марганец и цирконий, имеющие более отрицательный потенциал, чем титан, будут переходить в расплав в первую очередь или одновременно с титаном. Алюминий, хром и ванадий с более положительным потенциалом, чем у титана, в основном будут накапливаться в анодном материале и лишь при определённых условиях (низкие анодные плотности тока) могут частично переходить в расплав. Молибден и другие более электроположительные металлы (олово, медь и железо) могут быть полностью сохранены в анодных остатках.

Установлено, что при электролитическом рафинировании отходов сплавов титана в виде стружки в электролите NaCl-KCl , содержащем $2 \div 5\%$ ионов титана ($750 \div 850^\circ\text{C}$, $D_a = 0,1 \div 0,3 \text{ A/cm}^2$, $D_k = 0,2 \div 0,6 \text{ A/cm}^2$) достигается практически полная очистка катодного металла от вредных примесей железа, кремния, кислорода, углерода, азота и др. Очистка от положительных легирующих компонентов, таких как алюминий, хром, ванадий, цирконий, происходит лишь частично до использования титана в анодном материале на $50 \div 60\%$; при этом содержание каждого из указанных элементов постепенно повышается от сотых долей до 1% . При более высокой степени растворения анодного материала содержание алюминия, хрома, ванадия и циркония в катодном осадке возрастает до нескольких процентов. Однако полученный катодный металл может быть достаточно чистым по таким вредным примесям, как кислород, азот, углерод, железо, кремний и др.

Электролизёр представляет собой двухкамерный аппарат с общим нагревателем. Каждая камера состоит из реторты с размещёнными в ней

вертикальным насыпным анодом и стационарной камерой, герметично соединенной с ретортой. Электрически обе камеры соединяются последовательно или параллельно. Катодная камера снабжена механизмами для перемещения катода и среза осадка, а также устройством загрузки анодного материала. Для среза осадка катод поднимают в верхнее крайнее положение и стопорят; при опускании траверсы с ножами по катоду осадок срезается и падает в подведенный лоток. Затем траверсу поднимают вверх, катод освобождают и опускают в реторту для продолжения электролиза.

Весь цикл рафинирования отходов титана, начиная от загрузки сырья и кончая выгрузкой катодного осадка, ведётся внутри электролизера без нарушения его герметичности под небольшим избыточным давлением инертного газа. Сила постоянного тока на двухъячейковом электролизёре составляет $10\div 15\text{кА}$ при получении крупнокристаллических осадков и $7\div 10\text{кА}$ при получении титановых порошков. При этом продолжительность непрерывной работы электролизера равна соответственно $2\div 3$ и $3\div 4$ мес.

Длительность эксплуатации и допустимая плотность тока у электролизеров с насыпным растворимым анодом ограничивается сроком службы анодной решетки, которую обычно изготавливают из углеродистой или нержавеющей стали. Даже при рафинировании отходов сплавов титана или губчатого титана ТГ-Тв срок службы такой решетки невелик, а допустимые плотности тока не превышают $0,2\div 0,4\text{А/см}^2$.

Рафинирование алюминия. Так называемый *трёхслойный* способ рафинирования алюминия представляет собой разновидность электролитического рафинирования в расплавленных средах[9]. Анодом служит исходный алюминий, полученный электролизом криолито-глинозёмного расплава, который сплавляют с $30\div 35\%$ меди. В результате плотность анодного сплава увеличивается до 3500кг/м^3 и он не всплывает со дна ванны. Катодом является очищенный алюминий, жидкий слой которого накапливается на поверхности ванны. Между этими слоями жидких металлов располагается слой расплавленного электролита, плотность которого должна быть меньше, чем плотность анодного сплава, но больше, чем плотность чистого алюминия. Таким электролитом служит смесь хлористых (BaCl_2) и фтористых (NaF , AlF_3) солей, плотность которой при температуре процесса 800°C равна 2700кг/м^3 (плотность чистого алюминия в этих условиях равна 2350кг/м^3). Электролит подвергают предварительной электрохимической очистке.

Перенос тока через электролит (плотность тока $0,4\div 0,5\text{А/см}^2$) сводится к образованию у анода ионов алюминия, которые направляются к катоду и выделяются на нем в виде металлического алюминия. Ток к электродам подводится через угольную подину (к аноду) и графитовые катоды. На электродах протекают процессы, соответствующие положению алюминия в электрохимическом ряду напряжений. Элементы, более электроотрицательные, чем алюминий (Mg , Na , Ca), переходят из анода в электролит, но не выделяются на катоде до тех пор, пока сохраняется высокая концентрация ионов алюминия в электролите. Более электроположительные элементы (Zn , Fe , Cu и др.) не могут перейти из анода в электролит, пока в анодном сплаве достаточно алюминия. Таким способом может быть получен алюминий чистотой до $99,995\%$ (марка А995). Аналогичным образом подвергают электролитическому рафинированию магний.

ГЛАВА 6

ВТОРИЧНАЯ ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ. ПОДГОТОВИТЕЛЬНЫЕ И ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ

В предыдущих разделах рассмотрены основы технологии получения первичных цветных металлов из руд. Такие технологии эффективны при наличии крупных месторождений руд с достаточно высоким содержанием извлекаемых цветных металлов. Однако при открытой добыче руд необходимы вскрышные работы, а при подземной разработке месторождений – строительство рудников (шахт). А поскольку в большинстве случаев руды цветных металлов характеризуются невысоким содержанием основного металла, то необходимо строительство обогатительных фабрик. Запасы природных руд невосполнимы, близко расположенных к поверхности земли месторождений становится всё меньше, поэтому добыча и обогащение руд становится всё дороже, что обуславливает повышение цен на цветные металлы. Весомая доля удорожания производства цветных металлов обусловлена и необходимостью строительства также природоохранных сооружений, а также платы за землю, занимаемой отходами производства.

В связи с этим получение цветных металлов из отходов производства и потребления уже достаточно давно стало вторым способом вполне конкурентоспособным и эффективным. Наблюдается постоянное увеличение доли получения цветных металлов из вторичного сырья. Так, в промышленно развитых странах прирост производства цветных металлов за 90-е годы прошлого столетия составил, %: алюминия – 16 (из вторичного сырья - 13); меди – 6 (из вторичного сырья - 30); свинца – 8 (из вторичного сырья - 15); цинка – 9 (из вторичного сырья - 8) [1,2]. Из указанного выше объёма потребления алюминия 50млн.т/год, при этом $26 \div 28$ млн.т будет получено из первичного сырья, а $22 \div 24$ млн.т – из вторичного [3,4].

Для Украины путь получения цветных металлов из лома и отходов их производства стал после 1991г. чрезвычайно актуальным. Это объясняется тем, что в Украине отсутствует промышленная добыча руд алюминия, меди, цинка, свинца и ряда других цветных металлов. Кроме того разведанных запасов бокситов для производства алюминия нет. А переработка небольших запасов нефелиновых руд требует применения новых технологий. Разведанные запасы (Закарпатье, Донбасс, Приазовье) цинка (около 740тыс.т) малы. Медь в виде осадочных отложений найдена на Волыни, Карпатах и Днепроовско-Донбасской впадине, но её запасы пока даже не оценены. Следовательно, на достаточно длительный период времени организовать добычу руд этих цветных металлов в промышленных масштабах в Украине затруднительно.

В настоящее время из цветных металлов в Украине производится только титан, ртуть, цирконий, кремний, гафний и уран, которые базируются на собственной рудной базе [5] .

С учётом изложенного можно сделать следующие выводы:

- одним из основных источников алюминиевого, свинцового, цинкового и медного сырья на рынке Украины будут лом и отходы цветных металлов;
- лом и отходы цветных металлов должны перерабатываться на крупных специализированных предприятиях, располагающих современными технологиями и оборудованием для разделки, сортировки, подготовки и переработки вторичного сырья;
- необходима разработка новых стандартов, которые бы резко повысили требования как к лому и отходам цветных металлов, так и к готовой продукции предприятий вторичной цветной металлургии.

6.1. ПОДГОТОВКА ЛОМА И ОТХОДОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

К МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМУ ПЕРЕДЕЛУ

6.1.1. СОРТИРОВКА

Сортировку следует начинать с момента выгрузки лома. Основную часть недроблёных кусковых отходов на медной основе и значительную часть лома и отходов на основе алюминия подвергают ручной сортировке на сортировочных конвейерах и столах.

Лом, рассортированный при выгрузке по видовым признакам, складывают отдельно и подвергают последующей обработке в зависимости от его индивидуальных особенностей. Смешанный медьсодержащий лом необходимо рассортировывать по основным группам сплавов: бронзы оловянные (типа БрОЦС); бронзы безоловянные (типа БрАЖ); латуни свинцовые (типа ЛС); латуни оловянно-свинцовые (типа ЛОС); латуни алюминиево-железистые (типа ЛАЖ). При этом используют отличительные признаки следующих видов.

Внешние признаки. Отличительными признаками при этом виде сортировки являются: цвет, плотность, твёрдость, характер излома, магнитные свойства, форма изделий и пр. Поскольку поверхность металла часто имеет защитные покрытия (краска, анодирование, лакирование и др.), то цвет металла следует определять по срезу или излому металла. В табл.6.1. приведены отличительные признаки металлов и их сплавов.

Таблица 6.1. Отличительные признаки металлов и их сплавов

Наименование лома	Цвет поверхности	Характерные отличительные признаки
<i>Алюминий и алюминиевые сплавы</i>		
Алюминий чистый	Серебристо-белый	Мягкий, легко царапается, стружка вьюнообразная

Сплавы алюминивно-медные (дюралюмины)	Светло-серый	Упругий, стружка вьюнообразная, игольчатая
Сплавы алюминивно-кремниевые	Серый	Мягкий, от удара молотком прогибается, стружка сыпучая
Сплавы алюминий-цинк	Тёмно-серый с голубизной	Тяжёлый, хрупкий, стружка сыпучая
<i>Медь и сплавы на медной основе</i>		
Лом меди	Тёмно-красный	Излом розовый, стружка крупная, витками, ломкая
<i>Латуни</i>		
Томпак Л9÷Л80	Розово-красный	От меди отличается большей твёрдостью
Латунь Л68	Жёлто-зелёный	Мягкий, излом имеет мелкозернистую структуру
Латунь Л62	Золотисто-жёлтый	Твёрдость больше, чем у сплава Л68
Латуни свинцовые ЛС	Жёлтовато-зелёные	Сравнительно хрупкий, излом серо-жёлтый
Латуни кремнистые ЛКС, ЛК	Серо-жёлтый	Высокая твёрдость, стружка легко ломается
Латуни марганцовистые	Светло-жёлтый	
<i>Бронзовые сплавы</i>		
Лом оловянных бронз с содержанием олова, %: 2÷6 6÷9 свыше 9 (пушечная) 30÷35 (зеркальная)	Жёлто-розовый Розово-коричневый Коричневый Серо-белый	Цвет излома жёлто-серый Цвет излома серый, желтизна пропадает Структура излома крупно-зернистая с повышенным содержанием олова
Лом бронзы художественной	Жёлто-коричневый	Стружка мелкосыпучая, конусообразная
Бронза бериллиевая	Красно-золотистый	Упругая, прокатывается
Бронза свинцовистая	Золотисто-коричневый	Очень крепкая, твёрдая, упругая
Бронза алюминиевая	Серый, серо-коричневый	Легче оловянистой, от удара молотком сильно мнётся
Наименование лома	Цвет поверхности	Характерные отличительные признаки
Бронза алюминивно-железомарганцовистая	Жёлто-красный	Очень крепкая и твёрдая
Бронза алюминивно-железистая	Светло-коричневый	
<i>Свинец и свинцовые сплавы</i>		
Свинец чистый	Синевато-серый блестящий в надрезе	Тяжёлый, мягкий

Свинец сурьмянистый	Серый	Твёрже чистого свинца, хрупкий
Баббит БК	Тёмно-серый	Твёрдый, излом мелкокристаллический
Баббит Б-16 и БН	Светло-серый	Структура излома крупнозернистая
<i>Никель и никелевые сплавы</i>		
Никель	Светло-зелёные	Притягивается магнитом, слабо окисляется
Мельхиор пульный	Светло-серый, матовый	Слабо магнитный, употребляется для производства оболочек пуль
Мельхиор торговый	Серебристо-белый	Слабо магнитный, употребляется для изготовления бытовой посуды
Нейзильбер	Серый	Пластичен, легко гнётся, применяется для изготовления медицинской аппаратуры и других изделий
Константан	Светло-серебристый (очень светлый)	Очень твёрдый
Монель-металл	Тёмно-жёлтый	Прочный, легко гнется, употребляется для изготовления турбинных лопаток и химической аппаратуры
<i>Цинк</i>		
Цинк	Серебристо-белый с голубым оттенком	Излом блестящий, зернистый
<i>Магний</i>		
Магний	Серебристо-жёлтый	Лёгкий, как правило, покрыт краской, излом блестящий
Магниевого сплавы	Серебристо-жёлтый	

Лом литейных сплавов сортируют по литейным признакам: литейные приливы, рёбра жесткости, следы линий разъёма форм, сложность конфигурации изделий.

Маркировка. Марку сплава определяют по маркировке, выполненной в виде отлитых цифр или нанесённой краской на деталях и заготовках согласно ГОСТ 2171-90.

Капельный метод. Способ основан на реакции между элементами сплава и реактивами, наносимыми в виде капель. При этом образуется пятно или осадок с определенной окраской, указывающей на наличие в сплаве того или иного компонента. Так, для распознавания содержания в ломе цинка и магния используют реактив: 5г сернокислого кадмия, 10г хлористого натрия, 20мл концентрированного раствора соляной кислоты на 100мл воды. При нанесении этого реактива на деталь, содержащую магниевые сплавы, образуется чёрное пятно, а на цинковом – серое. Для распознавания бронз оловянных и безоловянных применяют азотную кислоту (выделяется чёрный осадок).

Для отделения алюминиевых сплавов от магниевых и цинковых используют реактив: $CdSO_4 + NaCl + HCl$. На алюминиевых сплавах после

нанесения капли указанного раствора окрашивание поверхности не происходит, а на магниевых и цинковых сплавах появляется чёрная окраска.

Для отделения сплавов цинка от кадмия применяют реактив: $Na_2S + HCl$ (10% раствор). При наличии кадмия выпадает жёлтый осадок, на цинке – окрашивания нет.

Магнитные свойства. Все цветные металлы, за исключением никеля и его сплавов, магнитом не притягиваются. Не притягиваются магнитом также нержавеющей стали. Их легко определить по высокой твёрдости. Комплексная сортировка по видовым признакам с использованием магнитных свойств лома и капельного опробования дает возможность разделить смешанный лом на отдельные группы сплавов.

Основными недостатками ручной сортировки лома и отходов цветных металлов являются значительная трудоёмкость, низкая производительность процесса, невозможность сортировки по визуальным признакам близким по составу групп сплавов. Наибольшую трудность представляют качественная сортировка мелкокускового лома и отходов крупностью менее 100мм, количество которого в сырье достигает 50÷55%.

Основной залог качественной, надежной сортировки отходов - высокая квалификация и опыт сортировщика, а также максимальное применение различных приборов и специальных инструментов и приспособлений.

6.1.2. РАЗДЕЛКА

Разделка лома и отходов - освобождение основного цветного металла или сплава от засорённости, а также приведение к массе и размерам, удобным для их дальнейшей переработке. Основную массу лома фрагментируют, дробят, измельчают.

Основные виды разделки: огневая, с помощью ножниц и пил, а также разрывных устройств. Огневую резку применяют в основном при разделке крупногабаритных отходов. Она сопровождается значительными потерями металла, имеет низкую производительность, относится к работам повышенной опасности. Наиболее современными устройствами огневой резки металла являются плазмотроны с, так называемыми, пленочными катодами, которые реализуют схему плазменной дуги со стабилизацией.

Механическую резку осуществляют на ножницах с параллельными и наклонными ножами (гильотинные, аллигаторные, пресс-ножницы и т.д.). Применение ножниц позволяет организовать значительно более производительный процесс разделки, чем огневая резка. При переработке больших объёмов отходов ножницы встраивают в линию разделки, в которых механизирована подача отходов, их позиционирование и уборка полученных кусков. Основная цель порезки крупных отходов - их фрагментирование (измельчение) для удобства их дальнейшей переработки и транспортирования.

Для разрушения связей между полезными компонентами из цветных металлов и примесями применяют дробление. Предел крупности дробления определяется размерами полезных составляющих и приделок. В дробилках

разрушение отходов цветных металлов производят под воздействием молотков, ножей, плит, шаров и других рабочих тел.

На современных предприятиях разделки отходов применяют специальные методы: переработка отходов с использованием низких или высоких температур, с использованием энергии взрыва.

Во Всесоюзном научно-исследовательском и проектно-институте вторичных цветных металлов (ВНИИПИвторцветмет, ныне Донецкий научно-исследовательский и проектный институт цветных металлов – ДонНИПИЦМ) разработана большая гамма технологий, линий, машин, устройств и механизмов для разделки лома и отходов цветных металлов.

В частности для разделения самолетного лома разработан способ, защищенный авторским свидетельством [6]. Разработанная технология реализована в Киевском управлении «Вторцветмет». С её использованием переработано в полевых условиях десятки тысяч тонн самолетного лома.

Для дробления стержневых материалов (силовые электрические кабели и сталеалюминевые провода диаметром от 6 до 50 мм линий электропередач различных типов) разработана технологическая линия [7]. Линия состоит из ножевой дробилки с механизмом подачи, ленточного конвейера, магнитного сепаратора, барабанного грохота и емкостей для сбора продуктов переработки (рис. 6.1). Для линии разработана оригинальная ножевая дробилка [8].

Для переработки кабельного лома разработаны и реализованы способ переработки кабельного лома и установка для его осуществления [9]. Установка внедрена для переработки отходов силового кабеля с алюминиевой и медной жилой на предприятиях «Вторцветмет» Эстонии (г. Таллинн), России (г.г. Иркутск, Хабаровск, Пермь, Москва).

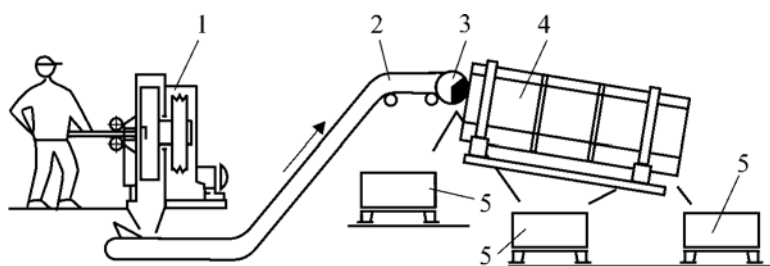


Рис. 6.1. Схема линии разделки лома сталеалюминиевого провода и силового кабеля

1 – ножевая дробилка; 2 – ленточный конвейер; 3 – магнитный сепаратор;
4 – барабанный грохот; 5 – емкости для сбора продуктов переработки.

Для измельчения кабельно-проводниковой продукции, стружки цветных металлов и дробления лома и отходов разработан роторный измельчитель [10], который внедрён на Киевском предприятии «Вторцветмет».

6.1.3. СЕПАРАЦИЯ [11,12]

Сепарация лома и отходов цветных металлов является обогащением шихты для металлургического передела. Она может осуществляться в воздушной среде (сухой метод) или в различных жидкостях (мокрый метод). Следует отметить, что технологии и оборудование для их реализации существенно отличаются от технологий и оборудования, применяемых для обогащения руд цветных металлов.

К сухим методам сепарации относят: магнитные, электрические и пневматические.

Магнитная сепарация в настоящее время является одним из наиболее распространённых основных методов обогащения лома цветных металлов. По сравнению с другими методами она имеет низкую стоимость, сепараторы по конструкции просты, что позволяет создать гибкие схемы обогащения с высокой степенью механизации и автоматизации процессов.

Основными характеристиками, определяющими возможность обогащения отходов цветных металлов в магнитных полях, являются значение магнитной восприимчивости и контрастности магнитных свойств разделяемых материалов. Крупность, форма кусков, влажность исходного сырья, содержание в нём различных компонентов оказывает влияние на выбор технологических схем и конструктивных решений применяемого оборудования.

Выполненный анализ [10] позволил сделать вывод, что основными назначениями применения способа магнитной сепарации в технологических линиях переработки лома и отходов цветных металлов являются:

- выделение ферромагнитных материалов из исходного сырья;
- выделение механических сростков цветного и чёрного металла в промежуточный продукт;
- извлечение бронз и латуней крупностью менее 100мм, обладающих слабомагнитными свойствами, из низкокачественного лома и отходов медных сплавов.

Применять магнитную сепарацию для разделения лома и отходов цветных металлов по наименованиям металлов и группам сплавом невозможно.

Электростатическая сепарация основана на различии электрофизических свойств разделяемых компонентов. Её применяют для обработки сыпучих материалов крупностью 0,05÷5мм, переработка которых другими методами малоэффективна или неприемлема с экономической или экологической точек зрения. Разделение различно заряженных частиц дроблёных отходов цветных металлов происходит в результате взаимодействия электрических и механических сил, действующих в рабочей зоне сепаратора и изменяющих траектории их движения. Применение электростатической сепарации в технологических схемах переработки отходов радиоэлектронного лома позволяет получить коллективный концентрат, содержащий более 99% металла.

Электродинамическая сепарация представляет собой метод разделения неферромагнитных материалов по степени их электропроводности в переменном магнитном поле. В установке для реализации электромагнитной сепарации

имеется вертикально расположенный вращающийся барабан. На барабане смонтированы электромагниты постоянного тока, создающие вращающееся магнитное поле. В подаваемых сверху сепарируемых частицах, попадающих в магнитное поле, индуцируются вихревые токи и электропроводные частицы отклоняются от траектории свободного падения. Неэлектропроводные же частицы падают вертикально, т.е. происходит сепарация частиц по их свойствам. Электродинамическая сепарация в последние годы получает всё большее распространение. Она позволяет разделять металлы по их электропроводности или крупности исходного сырья от 1 до 300мм. При этом на эффективность сепарации не оказывает существенного влияния влажность разделяемых материалов. Как технические средства для реализации электродинамической сепарации (сепараторы), они просты по конструкции и их работа не загрязняет окружающую среду. Их применяют для выделения цветных металлов из бытовых отходов и многокомпонентного лома; для разделения смеси меди, алюминия и свинца при переработке кабельной продукции, переработке шлаков (отделение корольков металла от солевой и оксидной частей), разделения алюминиевой стружки на кусковую и сыпучую фракции.

Электродинамические сепараторы можно разделить на несколько типов в зависимости от конструкции индукторной системы, характера создаваемого ею магнитного поля, типа используемого транспортирующего органа и схемы взаимной ориентации направления действия на исходную смесь транспортирующего органа и направления действия переменного магнитного поля, создаваемого магнитной системой.

При электродинамической сепарации сложного лома (радиоэлектротехники) и освинцованного кабельного лома извлечение алюминия достигает 99%, взаимное засорение продуктов - $0,3 \div 2\%$. Экономически электродинамическая сепарация примерно в два раза выгоднее, чем электростатическая. К недостаткам рассмотренного метода можно отнести его недостаточную эффективность при разделении частиц мелких фракций.

Пневматический метод сепарации основан на различии в скоростях падения частиц различного размера и плотности в воздушной среде. Применяют три типа пневматических сепараторов: вертикальные, зигзагообразные, поперечно-поточные. Конструктивные особенности пневмосепараторов определяются взаимодействием действующих на сепарируемый материал массовых сил и сил сопротивления. Противоположное направление этих сил обеспечивает противоточную сепарацию, реализуемую в противопоточных сепараторах *вертикального* типа. Сепараторы такого типа обеспечивают большую производительность.

Зигзагообразные сепараторы относят к противоточным поворотным и осуществляют сепарацию в «косом» потоке, когда угол между векторами сил равен $90 \div 180^\circ$. Зигзагообразные сепараторы применяют для удаления засора (землистый, краски, текстиль, дерево и другие неметаллические компоненты) из дроблёного продукта.

При угле массовых сил и сил сопротивления равном 90° , то есть взаимно перпендикулярном направлении сил, имеет место *поперечно-поточная пневмосепарация*. При выборе оптимальных соотношений между конструктивными параметрами сепаратора возможно обеспечить высокую эффективность разделения. Применение поперечно-поточных сепараторов при обогащении дроблёных отходов кабельных изделий позволяет получить металлический концентрат с засором $0,4 \div 1,5\%$ неметаллами и полимерную фракцию с содержанием металла менее $3,5\%$.

Одной из разновидностей пневмосепараторов, применяемых при обогащении отходов, являются *виброневматические сепараторы*. Они представляют собой сочетание классификатора и концентрационного стола. Продувка воздуха через перфорированную вибрирующую поверхность создает псевдоожиженный слой сепарируемого материала. Под действием вибрации псевдоожиженный слой материала разделяется на лёгкую и тяжёлую фракции. Способ эффективен для отделения металлических жил кабелей от неметаллических материалов (резина, полимеры) при крупности дробленых отходов менее 5 мм. В этом случае, например, для лома кабельных изделий с медной жилой содержание металла в концентрате достигает $97,5 \div 99,5\%$.

К *мокрым методам* сепарации относятся: тяжёлосредные, магнитогидростатические и гидравлические методы.

Тяжелосредная сепарация основана на разделении механической смеси материалов по их плотности в жидкости, которая имеет промежуточную плотность между лёгкой и тяжёлой фракциями. Суспензия, применяемая при сепарации, представляет собой механическую взвесь тонкодисперсных частиц тяжёлых металлов или сплавов (утяжелителей) в воде. Суспензию подают в сепаратор совместно с исходным питанием по загрузочному желобу. Всплывший в обогатительной ванне барабана продукт транспортируется вдоль барабана потоком суспензии и затем выгружается вместе с суспензией из сепаратора через подвижный загрузочный порог. Потонувший продукт опускается на дно барабана и при вращении барабана извлекается лопатками, расположенными на внутренней поверхности цилиндра барабана, из суспензии и поступает в желоб выгрузки потонувшего продукта из сепаратора.

Разделению сырья в тяжёлых средах подвергают лом и отходы алюминия и его сплавов, лом свинцовых аккумуляторов. Основными недостатками метода тяжёлосредной сепарации, ограничивающими его применение в технологических линиях переработки лома и отходов цветных металлов, являются: необходимость очистки сточных вод и регенерации тяжёлой суспензии; наличие остаточного ферросилиция и магнетита ухудшает качество концентратов цветных металлов; возникают сложности при работе в зимних условиях, так как требуется отапливаемое помещение; применение метода ограничено при выделении материалов с плотностью компонентов более 3800 кг/м^3 .

Магнитогидростатическая (феррогидростатическая) сепарация — процесс разделения немагнитных материалов (цветных металлов) по плотности в псевдоутяжелённой магнитной жидкости, помещенной в

магнитное поле. Она осуществляется в устройствах, представляющих собой магнитную систему, в межполюсный зазор которой помещается разделительная ферромагнитная жидкость (ФМЖ). Сущность магнитогидростатической сепарации заключается в том, что на твёрдые частицы различной плотности действуют различные выталкивающие силы, возникающие в ферромагнитной жидкости при взаимодействии её с внешним неоднородным магнитным полем. С изменением напряженности магнитного поля меняется квазиплотность (кажущаяся плотность) разделяющей среды.

Таким образом разделяют, например продукты дробления лома, освинцованного кабеля, радиоэлектронной аппаратуры на цветные металлы (медь, свинец, цинк, алюминий и др.) или группы близких по составу металлов и сплавов, из которых можно выплавлять марочные сплавы, не нуждающиеся в дальнейшей переработке. Необходимую плотность для разделения смеси различных металлов или материалов обеспечивают подбором ферромагнитной жидкости и регулированием тока в обмотках электромагнита. Методу магнитогидростатической сепарации присущи недостатки, обусловленные необходимостью применения разделительной жидкой среды, отмыwania продуктов сепарации и регенерация рабочей жидкости, , поддержанием заданного уровня жидкости в рабочей камере и стабилизации её плотности, относительно высокая себестоимость процесса переработки. Возможности метода в отношении разделения лома и отходов по наименованиям металлов и группам сплавов в соответствии с ГОСТом на лом и отходы цветных металлов также весьма ограничены.

Существенным недостатком технологических линий, включающих операции фрагментирования исходного сырья, дробления, пневмосепарации, магнитной и электродинамической сепарации является невозможность разделения получаемых концентратов цветных металлов по их наименованиям, группам и маркам сплавов. При дальнейшем металлургическом переделе происходит нерациональное использование продуктов переработки лома и отходов цветных металлов, значительный расход первичных металлов для корректировки до заданных марок сплавов, увеличению расхода электроэнергии и топлива на производство сплавов.

Принципиально новым подходом к процессам переработки лома и отходов цветных металлов является *радиометрическая сепарация* и экспрессный анализ, позволяющие резко снизить расходы первичных металлов и топливно - энергетические затраты на переплав шихты, а также сократить число сортировщиков.

Радиометрическая сепарация лома и отходов цветных металлов основана на эффектах взаимодействия излучений с частицами исходного сырья. Так, если на кусок или порцию исходного сортируемого материала направить поток излучения, то вещество, из которого состоит анализируемый кусок или порция материала будет менять интенсивность или состав излучения. Регистрируя параметры этого излучения с помощью приемника излучения, получают информацию о свойствах (элементном составе) анализируемого сырья. Между приемником излучения и устройством, которое осуществляет вывод куска или

порции сырья из потока сепарируемого материала, устанавливают узел переработки информации (блок-анализатор). При автоматической сортировке электронная схема осуществляет приём информации, обработку её по заранее заданному алгоритму и выработку управляющего сигнала на удаление кусков или порции сортируемого материала с заданными свойствами (элементным составом).

Известны следующие методы радиометрического обогащения.

Рентгенорадиометрический метод, основанный на использовании различий для разделяемых материалов в интенсивности и спектральном составе вторичного характеристического флуоресцентного излучения, возбуждаемого рентгеновскими лучами.

Радиорезонансный метод обогащения лома и отходов цветных металлов основан на использовании различий электрических и магнитных свойств разделяемых компонентов исходного сырья, проявляющихся при их взаимодействии с высокочастотным магнитным полем.

Фотометрический метод обогащения основан на использовании различий разделяемых компонентов отходов цветных металлов в их отражательной способности. Отражательная способность кускового лома и отходов цветных металлов определяется их цветом. Существенно различаются по цвету такие смеси цветных металлов: алюминий-медь; алюминий-латунь; медь-свинец и т.п.

В *нейтронно-активационном методе* используют различия в искусственно наведенной радиоактивности, возникающей при облучении вторичных цветных металлов потоком нейтронов. Достоинствами метода являются: высокая проникающая способность потока нейтронов и существование вторичного излучения в течение некоторого отрезка времени.

Большая работа по созданию новых и совершенствованию существующих способов сепарации и оборудованию, на котором они реализуются, проведена в ВНИИПИвторцветмете (ДонНИПИЦМ).

Так, для разделения смешанной стружки цветных металлов на кусковую, сыпучую и выюнообразную фракции разработан процесс сепарации на основе применения барабанных грохотов, схема которого показана на рис. 6.2 [13].

Сепаратор работает следующим образом. Барабан приводится во вращение от привода. Смесь кусковых, сыпучих и выюнообразных материалов подают через загрузочное приспособление в барабан. Сыпучие и кусковые материалы лопастями продвигаются вдоль барабана к разгрузочному концу. При этом сыпучие материалы просеиваются через перфорационные отверстия на участке 11 барабана и попадают в разгрузочное приспособление 3. Кусковые материалы, размер которых больше диаметра отверстий участка 11 барабана, попадают на участок барабана 12 и просыпаются в разгрузочное приспособление 4.

Выюнообразные материалы захватываются иглами, поднимаются вверх в плоскости, перпендикулярной оси вращения барабана и падают на его дно,

перемещаясь к его разгрузочному узлу, и в итоге попадают в разгрузочное приспособление 5.

С целью повышения надежности и облегчения обслуживания предложен ряд усовершенствований базовой конструкции сепаратора [14÷18].

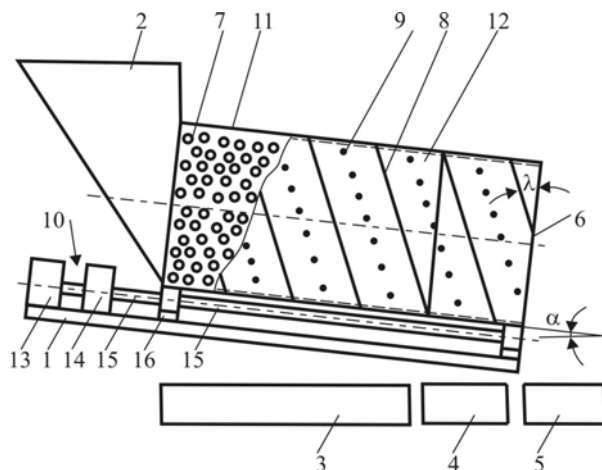


Рис. 6.2. Сепаратор для разделения смеси кусковых, сыпучих и
вьюнообразных материалов

1 – рама; 2 – загрузочное приспособление (бункер); 3 – 5 – разгрузочные приспособления для сыпучих, кусковых и вьюнообразных материалов соответственно; 6 – барабан; 7 – перфорационные отверстия; 8 – винтовые лопасти; 9 – иглы; 10 – привод вращения барабана; 11, 12 – участки барабана; 13 – электродвигатель; 14 – редуктор; 15 – трансмиссионные валы; 16 – катки.

Для переработки твёрдых бытовых отходов и вторичных металлов разработаны сепаратор [19], позволяющий выделить из смеси материалов волокнистые и плёночные фракции.

С целью повышения удобства обслуживания и повышения эффективности электродинамической сепарации предложен ряд технических решений по совершенствованию отдельных элементов сепаратора, учитывающих специфику переработки лома и отходов цветных металлов, которые позволили достичь степени извлечения цветных металлов до 93%.

На рис. 6.3а. приведена принципиальная схема размещения оборудования для реализации разработанного способа, а на рис. 6.3б устройства для создания псевдоожижения и двухстороннего бегущего магнитного поля [20].

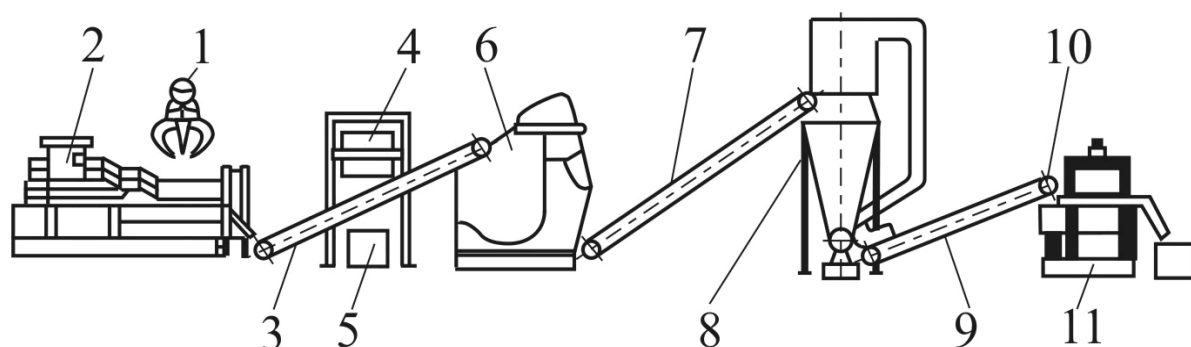


Рис. 6.3а. Принципиальные схемы размещения оборудования

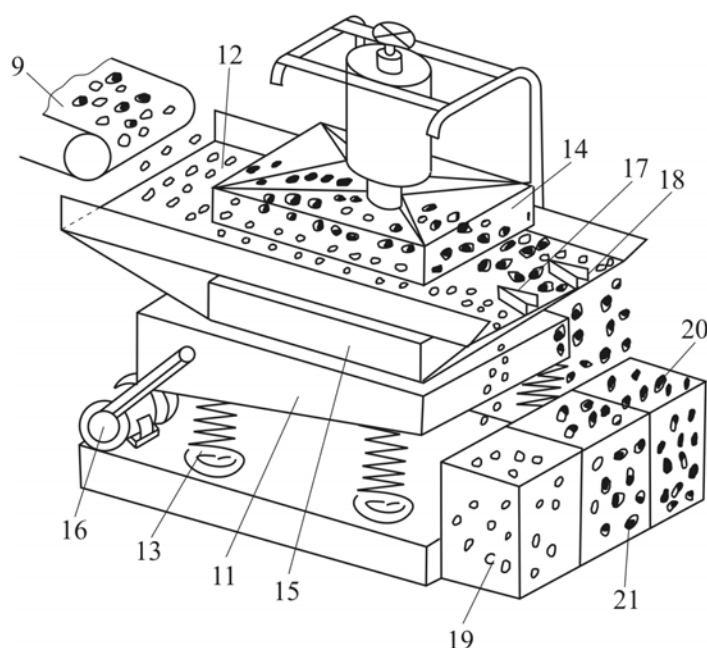


Рис.6.3б. Устройства для создания псевдоожижения и двухстороннего бегущего магнитного поля

Технология переработки сырья осуществляется следующим образом. Исходное сырье грейфером 1 подается в фрагментатор 2, где осуществляется его предварительное измельчение. На конвейере 3 магнитным сепаратором 4 удаляются и транспортируются в короб 5 наиболее крупные куски ферромагнитных материалов. Остальное сырье поступает в дробилку 6, где образуется дроблёная механическая смесь частиц цветных металлов, ферромагнитных и неметаллических материалов, которая транспортёром 7 подаётся в пневмосепаратор 8. В пневмосепараторе происходит отделение частиц бумаги, текстиля, картона и пластика в бункер 9. Дополнительное отделение ферромагнитных частиц осуществляется электромагнитным шкивом 10. Тяжёлый продукт пневмосепарации направляют в устройство 11. Попадая на вибrolоток 12, смесь частиц цветных металлов и неметаллов разрыхляется и под действием вибрационных воздействий, создаваемых вибровозбудителем 16 перемещается дальше. В зоне действия двухстороннего

бегущего магнитного поля частицы цветных металлов изменяют траекторию своего движения и, в зависимости от электропроводимости разделяются перегородками 17 и 18, движутся по разным траекториям. Так, частицы алюминия, испытывая наибольшее силовое воздействие, попадают в короб 20, частицы меди и ее сплавов – в короб 21. Неэлектропроводные частицы (текстолит, фарфор, керамика, стекло и пр.) не изменяют траектории своего движения и сыпаются в бункер 19.

Повышение эффективности сепарации предложено достигать за счёт одновременного вибрационного воздействия бегущим магнитным полем и интенсивным колебанием поверхности [21]; установки магнитов на магнитопроводе с полюсным шагом, равным не менее половины высоты магнитов в радиальном направлении [22]; предварительного разделения лома на классы по крупности с последующей раздельной сепарацией материалов по каждому из классов крупности [23]; предотвращения передачи динамических нагрузок на сердечник-шток исполнительного механизма [24].

С целью предотвращения залипания на ленте сростков железа с цветными металлами и увеличения силового воздействия бегущего магнитного поля на электропроводные частицы разработан электродинамический сепаратор [25].

Ряд технических решений направлен на повышение эффективности сепарации за счёт: установки над транспортером специальных гребёнок [26]; разделения процесса сепарации на две стадии, отличающиеся напряженностью магнитного поля [27]; применения дополнительной дисковой магнитной системы, устанавливаемой под лентой конвейера с зазором относительно основной системы и с возможностью вращения в противоположную сторону [28].

Первая такая линия была спроектирована и внедрена в Запорожском цехе «Вторцветмет», вторая – на Подольском заводе цветных металлов (Россия), третья - на Опытном заводе «ВНИИПвторцветмет» (Донецк).

На базе выполненных теоретических и экспериментальных исследований и опыта разработки оборудования линий электродинамической сепарации лома и отходов цветных металлов во ВНИИПвторцветмете были также разработаны конструкции устройств формирования покусковой подачи, транспортирующие устройства и исполнительные механизмы, а также детекторные системы и блоки обработки информации для реализации технологии рентгенорадиометрической сепарации [29÷33].

В Донецком научно-исследовательском и проектном институте цветных металлов разработан комплекс оборудования для автоматизированной сортировки лома и отходов цветных металлов, позволяющий реализовать также информационные методы сепарации: радиорезонансный, фотометрический, резистомагнитометрический, рентгенорадиометрический, оптикоспектральный [34].

Принципиальная аппаратурная схема переработки низкокачественных отходов цветных металлов с использованием автоматизированной сортировки по наименованиям металлов, группам и маркам сплавов представлена на рис. 6.4.

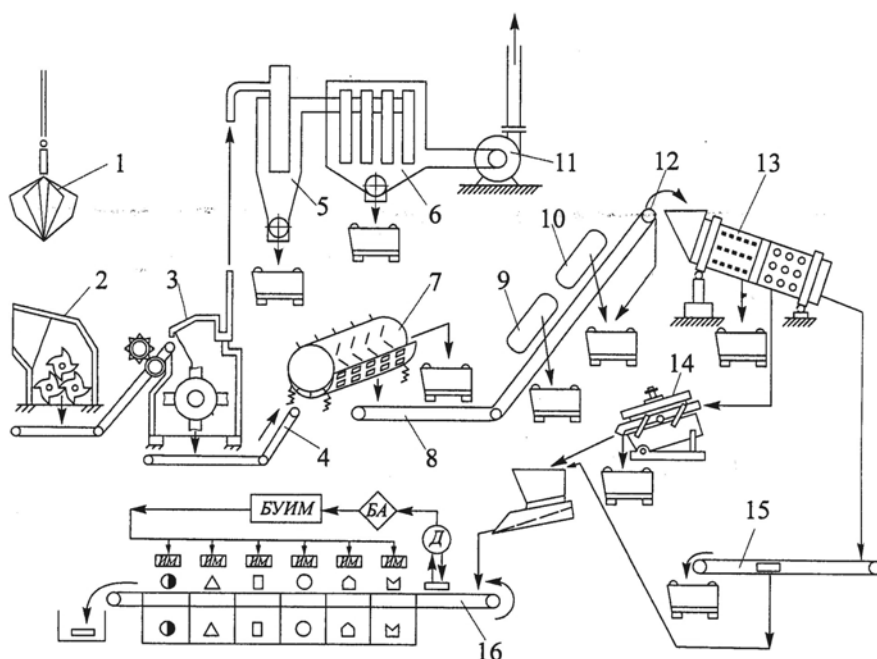


Рис. 6.4. Аппаратурная схема переработки низкокачественных отходов цветных металлов с использованием автоматизированной сортировки

Исходное сырье грейфером 1 подают на фрагментатор 2, откуда предварительно фрагментированный лом конвейером подают в молотковую дробилку 3. Из дроблёного продукта воздушным потоком от вентилятора удаляется пылевидная фракция (пыль, бумага, текстиль, мелкие частицы металла и пр.), которая накапливается в циклоне 5 и рукавных фильтрах 6. Куски металла пластинчатым питателем 4 подаются на сепаратор-пучковыведитель 7, с помощью которого из дроблёного лома выделяются пучки проволоки, текстиля и т.п. Далее сырьё поступает на ленточный конвейер 8, над которым установлены два подвесных саморазгружающихся магнитных сепаратора 9, 10. Первый сепаратор 9 со слабым магнитным полем предназначен для выделения из смеси только кусков свободного железа, второй сепаратор 10 с сильным магнитным полем - для выделения из смеси крупных кусков механических «сростков» ферромагнитных материалов и цветного металла. Для выделения этих сростков из смеси используется также электромагнитный шкив 12 с сильным магнитным полем. Оставшийся на ленточном конвейере немагнитный продукт подается в барабанный грохот 13. Здесь дробленый продукт разделяется по классам крупности $10 \div 0$ мм, $40 \div 10$ мм и $150 \div 40$ мм. Фракции крупностью $40 \div 10$ мм и $150 \div 40$ мм подаются соответственно на вибрационный 14 и ленточный 15 электродинамический сепараторы (ЭД). На ЭД-сепараторах получают два продукта: первый - концентрат цветных металлов - преимущественно содержит куски алюминиевых сплавов, второй - неметаллические материалы, нержавеющую сталь, титан. Концентраты цветных металлов после дробления, магнитной и ЭД-сепарации поступают на комплекс автоматизированной сортировки отходов цветных металлов по группам и маркам сплавов 16.

Принципиальная схема комплекса автоматизированной сортировки дробленых отходов цветных металлов представлена на рис. 6.5.

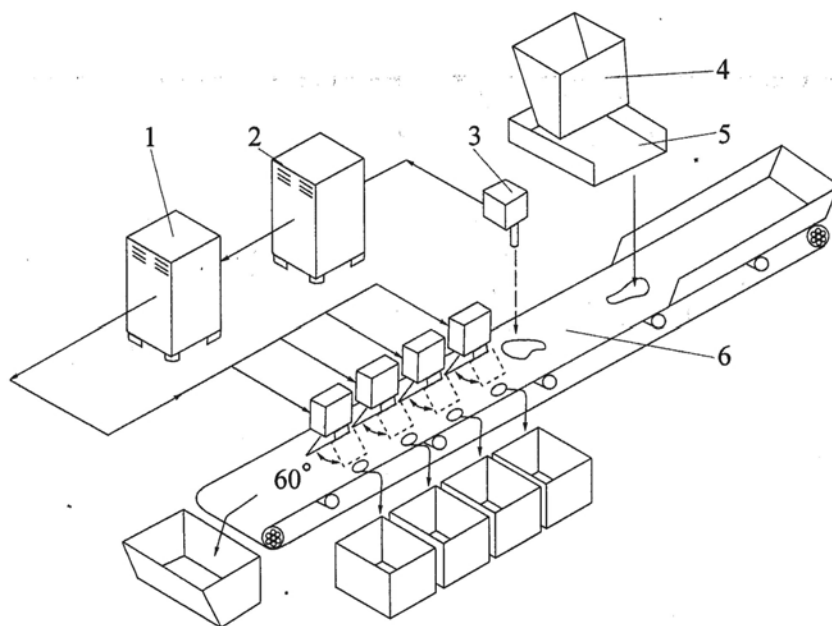


Рис. 6.5. Принципиальная схема комплекса автоматизированной сортировки дробленых отходов цветных металлов

Комплекс является многоканальным устройством блочного типа, с функционально связанными элементами и состоит из следующих основных частей: загрузочного бункера, механизмов формирования покусковой подачи исходного сырья, транспортирующих устройств, узла облучения кусков исходного сырья, блока детекторов, блока анализатора, блока управления исполнительными механизмами, системы исполнительных механизмов (ИМ), общей металлоконструкции установки, приёмников продуктов сепарации.

Комплекс работает следующим образом. Исходное сырьё поступает через загрузочное устройство 4 в рентгенорадиометрический сепаратор (рис. 6.5), на вибропитатель 5, который формирует покусковую подачу дроблёного материала на ленточный конвейер 6 с обеспечением заданной скорости транспортировки и необходимого интервала между кусками цветных металлов. Ленточным конвейером 6 куски металла подаются в зону облучения, создаваемую рентгеновскими трубками 3.

Регистрация вторичного характеристического излучения каждого сепарируемого куска производится с помощью спектрометрического детектора 3. Сигнал с детектора поступает в блок-анализатор 2, который определяет элементный состав кусков. Выделение кусков в соответствующий короб осуществляется исполнительными механизмами по команде блока управления 1.

Основной технологический принцип разработанного комплекса - определение элементного состава каждого куска с выделением его в

соответствующий короб, т.е. решается задача идентификация каждого куска лома и отходов цветных металлов.

6.1.4. КОМПАКТИРОВАНИЕ

Чистые отходы, не засорённые железными и неметаллическими примесями, подвергают пакетированию или брикетированию.

Пакетирование - технологическая операция повышения плотности отходов цветных металлов и сплавов методом деформирования их прессующими элементами. При пакетировании плотность, например, алюминиевых отходов повышается от $100 \div 500$ до $1000 \div 1200 \text{ кг/м}^3$. Пакетирование позволяет повысить эффективность работы транспортных средств при перевозке отходов и плавке их в металлургических агрегатах. Для пакетирования используют прессы различной конструкции. Пакетируют такие виды отходов: тонколистовые или мелкие отходы промышленности и бытового назначения: обрезь, выштамповка, высечка и т.п.

Брикетирование - технологический процесс прессования отходов цветных металлов и сплавов, например стружку, в куски правильной формы для повышения эффективности как при транспортировке, так и при плавлении в металлургических агрегатах. Так, при брикетировании стружки алюминиевых сплавов получают плотность до $2000 \div 2200 \text{ кг/м}^3$, для медных – $6500 \div 7500 \text{ кг/м}^3$. Брикетирование обычно производят на металлообрабатывающих предприятиях с помощью брикетировочных прессов различной конструкции.

6.1.5 СУШКА И ОБЕЗЖИРИВАНИЕ

Допустимое содержание влаги в шихте, поступающей на переплав не должно превышать 4%, а в шлаках и флюсе - 1%. Фактически в производственных условиях оно может достигать $10 \div 15\%$. Поэтому металлургическому переделу вторичного сырья (стружки, лома, кусковых отходов, флюсов, шлаков и прочее) предшествуют операции сушки и обезжиривания. Сушку, как отдельную операцию, выполняют в барабанных, камерных и других сушильных установках.

Барабанные сушилки работают по принципу противотока - сырьё и газы движутся навстречу друг другу, подвод тепла осуществляется через разгрузочную часть сушки. В зависимости от вида топлива - природного газа или мазута - используют соответственно форсунки или горелки, которые располагают в топке печи или в отдельной выносной топке. В барабанных сушилках сушат стружку, шламы, флюсы.

Барабанная индукционная сушилка предназначена для сушки мелкозернистых материалов (дробленого флюса). Для сушки стружки она не пригодна. Сушилка представляет собой барабан с наружной трехфазной

обмоткой с питанием переменным током. Материал передвигается с помощью системы лопаток приваренных к внутренней поверхности барабана.

Камерная сушилка предназначена для сушки кускового лома и отходов, которые подают в сушильную камеру в вагонетках с сетчатыми корзинами. Отопление камеры производят мазутом или газом, которые сгорают в топке, смешиваются с холодным воздухом и по газоходным каналам подаются в камеру под тележки с корзинами.

Обезжиривание и сушку, как совместные операции, выполняют обычно для стружки цветных металлов, которая загрязнена эмульсией и маслом, а зачастую и железом за счёт истирания режущего инструмента. Первичная операция обработки стружки - дробление, далее она поступает на линию гидрохимического или термического обезжиривания.

Гидрохимическая очистка заключается в промывке стружки горячим ($60\div 80^{\circ}\text{C}$) щелочным раствором в шнековых смесителях или центрифугах. После обработки в стружке остается не более 0,2% влаги и масла. Для реализации процесса необходимо дорогое и сложное оборудование. Поэтому способ гидрохимической очистки широкого распространения не получил.

Термическое обезжиривание и сушку стружки производят в линиях, которые имеют следующие технологические узлы:

- приёма дроблёной стружки;
- предварительного грохочения сырья для отделения негабаритных включений и посторонних предметов;
- обезжиривания и сушки (состоит из барабанного сушила с камерой дожигания масляных и других возгонов и системы газопылеулавливания);
- контрольного грохочения и отсева окалины и других отходов;
- электромагнитной сепарации (для удаления из стружки ферромагнитных включений).

После обработки в линии обезжиривания и сушки влажность стружки не должна превышать 1%, содержание смазочно-охлаждающих жидкостей - 0,4%, железа - 0,2%, пыли и землистого засора - 1%.

Существенные недостатки описанных линий - заметное окисление стружки в процессе обезжиривания и сушки, а также выделение дыма в атмосферу.

6.2. ОСОБЕННОСТИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПЕРЕДЕЛА ВТОРИЧНЫХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ [35÷38].

6.2.1. ПЛАВКА ВТОРИЧНЫХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

После предварительной подготовки лом и отходы перерабатывают в плавильных агрегатах. Их по методу нагрева можно подразделить на две основные группы: топливные и электрические. К первой группе относятся

печи, обогреваемые газом или мазутом, ко второй - обогреваемые электроэнергией.

Примерно 2/3 объёма алюминиевых сплавов производят в пламенных отражательных печах, по конструкции и принципу действия аналогичных мартеновским. Практически лом и отходы таких цветных металлов как алюминий, медь, цинк можно плавить в любой печи, так как температура их плавления невысока. Специфика же плавки вторичного сырья диктует использовать тот тип печи, который позволяет переплавлять сырьё с наименьшими потерями, высокой степенью извлечения и наименьшими материальными и энергетическими затратами.

Практический опыт по переработке вторичного сырья, накопленный в мировой практике, позволил определить основные тенденции в развитии и совершенствовании тепловых агрегатов и их классификацию.

Топливные печи в зависимости от вида рабочего пространства разделяют на *тигельные* и *ванные*. Последние в свою очередь могут быть стационарные, поворотные и вращающиеся со стационарной осью вращения и с поворотной осью (наклонной).

Электрические печи по способу превращения электрической энергии в тепловую делят на печи *сопротивления* и *индукционные*. Печи сопротивления по форме рабочего пространства подразделяют на *тигельные* и *камерные*, а индукционные печи в зависимости от наличия сердечника делят на *тигельные* и *канальные*.

Основными показателями, характеризующими эффективность работы плавильных агрегатов, являются:

- степень извлечения металла в слиток и величина его безвозвратных потерь;
- удельный расход энергии на 1 т выплавляемого сплава;
- производительность;
- капитальные затраты на создание плавильного комплекса;
- возможность механизации и автоматизации плавки.

Преимущественное использование в цветной металлургии СССР пламенных отражательных печей было обусловлено невысокой стоимостью газа, простотой конструкции печи и относительно невысокой стоимостью (по сравнению с индукционными печами). Отражательные печи могут быть одно-, двух- и трёхкамерными. Они сочетают функции плавильного агрегата и миксера для корректировки химического состава и хранения металла перед и при разливке. В однокамерных печах все операции плавки - от загрузки до выпуска готового сплава - выполняются в одной ванне. В многокамерных печах технологический процесс плавки состоит из двух стадий:

- получения расплава металла;
- доводка его до заданного химического состава и температуры перед разливкой.

Основной недостаток отражательных печей: печные газы в них непосредственно соприкасаются с поверхностью металла, который, в связи с этим, интенсивно окисляется и насыщается газами. Имеются и другие

недостатки. Из-за высокой отражательной способности алюминия доставка энергий к металлу в отражательной печи затруднена в большей степени, чем при плавке железа. Повышенное сродство алюминия к кислороду является причиной больших, чем у железа, безвозвратных потерь металла, а отсутствие растворимости кислорода в алюминии - причиной загрязнения расплава твердыми неметаллическими включениями.

Поэтому в последние 20 лет совершенствование пламенных отражательных печей шло по пути применения:

- высокоскоростных горелок с аэродинамическим управлением струи;
- газодинамических импульсных насосов, низкочастотных электромагнитных насосов (для интенсификации тепло- и массообменных процессов в ванне печи);
- рекуперативных горелок, подогрева шихты отходящими газами; обогащения воздуха дутья кислородом; применения высокоскоростных загрузочных устройств; автоматизации управления работой печи (для экономии топлива);
- высокоскоростных загрузочных устройств;
- оптимизации нагрева шихты при расплавлении, плавления твёрдой шихты в жидкой ванне печи (для снижения безвозвратных потерь металла).

Топливные тигельные печи обладают рядом достоинств: легкостью перехода плавки с одного сплава на другой, малой площадью зеркала ванны металла, что благоприятствует ведению плавки под флюсом, отсутствие контакта с продуктами горения топлива. Недостатки: малая производительность, большой расход топлива, трудность изъятия железных приделок со дна тигля, необходимость тщательной подготовки сырья.

Роторные (вращающиеся) печи применяют для плавки сырья любого вида, в том числе стружки и мелкой обрезки. Такие печи имеют лучшие условия массо- и теплопереноса, так как металл нагревается сверху и снизу. Кроме этого, при перемешивании металла улучшается теплопередача, загруженный в барабан материал сразу покрывается жидким флюсом - то есть быстрее происходит плавление скрапа. Выход годного при плавке стружки достигает 95%, а при плавке стружки и фольги - 90%. И хотя печи этого типа имеют недостатки, главный из них - большой объём солевых шлаков (до 15÷30% от массы переплавляемого сырья), их применяют всё чаще.

Более высокий термический КПД и большую удельную производительность имеют *шахтные печи*. В таких печах осуществляют непрерывную плавку, исключается вероятность перегрева металла, поскольку всё подводимое к сырью тепло расходуется на его нагрев и расплавление. Нагрев шихты осуществляют несколькими горелками, установленными на разных уровнях по высоте шахты.

Наличие двух копильников обеспечивает высокую производительность шахтных печей, табл. 6.2.

Таблица 6.2 Характеристики шахтных и отражательных печей

Параметр	Значения параметров печей	
	шахтных	отражательных
Производительность, т/час	1,66	0,835
Расход тепла, ГДж/т	2,6	4,3
Съём металла, т/(м ² •сутки)	21,6	7,95
Средний термический КПД, %	42	26
Потери металла, %	1,15	3,8÷4

Приведенные данные позволяют предположить, что шахтные печи в ближайшем будущем будут широко использоваться.

Чтобы упростить подготовку сырья на практике достаточно широко используют *оплавочные печи*. Принцип их работы заключается в том, что на наклонной подине неразделенное сырьё с железными приделками нагревают до температуры плавления цветного металла. Расплавленный цветной металл по наклонному поду стекает в металлоприемник, а железные приделки задерживаются на поде керамической решёткой, а потом удаляются. Следовательно, фактически параллельно с расплавлением цветного металла происходит и процесс сепарации.

Недостаток оплавочных печей - низкое качество продукции, большой угар металла, низкая производительность и большой расход топлива.

Электрические печи делят на три группы: дуговые, сопротивления и индукционные.

Дуговые печи для выплавки цветных металлов не применяют из-за большого угара металла.

Печи сопротивления (камерные и тигельные) и *индукционные* (канальные и тигельные) широко используют в цветной металлургии по ряду причин. Главная - низкий расход энергии. Так, расход энергии на плавление и перегрев алюминиевого расплава до 750°C составляет в 40т отражательных пламенных печах с рекуператором 987 кВт•час/т, в 35т отражательных пламенных печах с регенеративными горелками 529, в 10т отражательных печах сопротивление 473, в 0,5т плазменно-дуговых 430, в 40т индукционных канальных печах 453 кВт•час/т.

Кроме этого, электрические печи имеют и такие достоинства: резкое улучшение экологии за счёт отсутствия дымовых газов; улучшается качество продукции за счёт снижения содержания газа в сплаве. Нагрев металла в индукционных печах происходит изнутри, что позволяет вести плавку при низких температурах. К этому следует добавить, что в печах этого типа создаются благоприятные условия для полной механизации и автоматизации процесса плавки цветных металлов и сплавов.

В перспективе электропечи будут вытеснять пламенные отражательные печи.

Для повышения качества сплавов применяют их рафинирование и модифицирование. В зависимости от вида примесей (металлы, неметаллические включения, газы) используют различные виды их удаления.

Рафинирование принято рассматривать как две самостоятельные задачи: удаление из расплава неметаллических примесей и очистка цветного металла от металлических примесей (чаще всего железо, цинк, магний, свинец, олово). Для пламенных и индукционных печей рафинирование проводят при переливе расплава из печи в миксер флюсом из расчета 3кг на 1т расплава. Состав флюса: 30% $NaCl$; 47% KCl и 23% криолита.

Для электропечей сопротивления рафинирование производят в ковше флюсом или газообразным хлором. Возможна очистка расплава в миксере непосредственно перед литьём или на пути от миксера к кристаллизатору.

Модифицирование сплавов - процесс изменения структуры литого сплава под действием небольших количеств специально вводимых добавок (модификаторов). В промышленных условиях литья алюминиевых сплавов нашли широкое применение измельчение зерна металла при литье слитков и изменение структуры эвтектики при фасонном литье силуминов.

6.2.2. РАЗЛИВКА И ОБРАБОТКА СПЛАВОВ

На большинстве предприятий вторичной цветной металлургии разливку металлов производят в изложницы разливочной машины конвейерного типа для получения чушек массой до 15кг. В тех случаях, когда вторичные сплавы по химическому составу близки или соответствуют сплавам, приготовляемым из первичного металла, их отливают не только в чушки, но и в заготовку круглого, либо прямоугольного сплошного или полого сечений. Круглые слитки используют для получения профилей, прутков, поковок и штамповок, труб и проволоки. По наружному диаметру сортамент отливаемых слитков условно делят на четыре группы: до 200; 200÷400; 400÷800 и более 800мм. Длину отливаемых слитков стремятся довести до максимально возможной для повышения выхода годного. Плоские слитки-слябы используют в основном для прокатки листов. Толщина слябов чаще всего 200÷400мм и ширина 900÷2100мм.

Для раскисления стали применяют алюминиевые сплавы, которые разливают в гранулы. В этом случае струю жидкого алюминия направляют в воду, а потом гранулы сушат и отправляют потребителям.

Алюминиевые чушки массой до 15кг получают на технологических линиях, состоящих из миксера (печи), литейного конвейера, установки для охлаждения чушек, чушкоукладчика и участка обвязки пакетов. Литейный конвейер (рис.6.6) представляет собой сварную раму, на которой установлены приводной вал с ведущими звёздочками, натяжная станция, цепь с изложницами, маркировочное устройство и система охлаждения. С переднего конца к раме крепят кантователь чушек с приёмным транспортером для передачи чушек на установку струйного охлаждения и укладчик чушек.

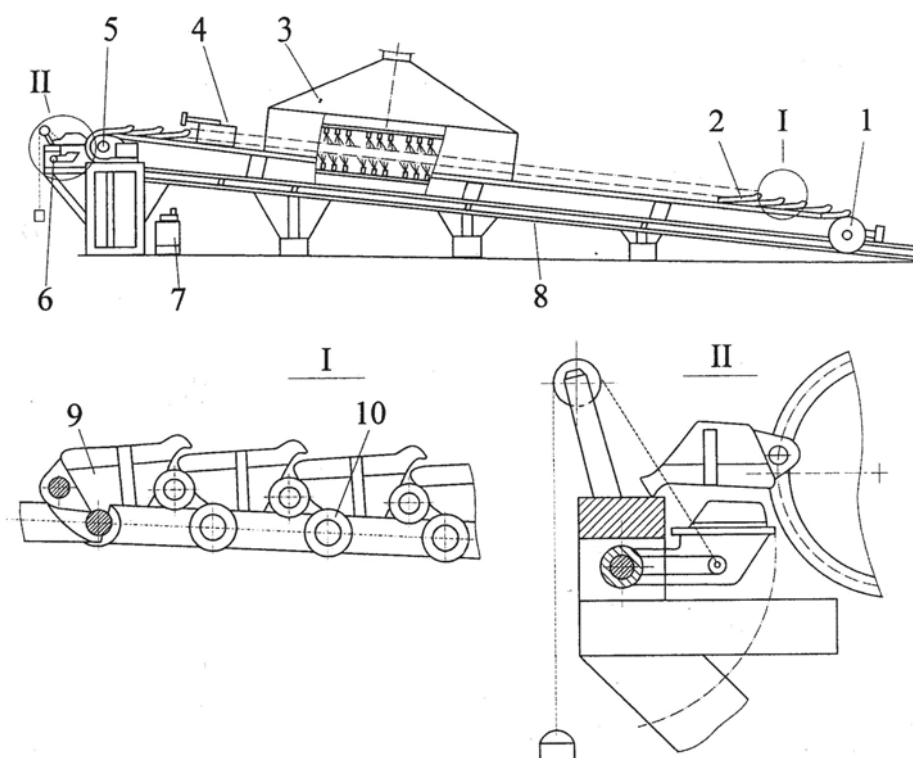


Рис. 6.6. Литейный конвейер

1 – натяжная станция; 2 – цепь с изложницами; 3 – система охлаждения; 4 – клеймитель; 5 – привод литейного конвейера; 6 – кантователь чушек; 7 – устройство смазки цепи; 8 – рама конвейера; 9 – изложница; 10 – ролик цепи

Чушки повышенной массы (до 1000кг) и слитки различных сечений (полые и сплошные круглые, прямоугольные) отливают методом полунепрерывного или непрерывного литья, сущность которого заключается в непрерывной подаче жидкого металла в специальный водоохлаждаемый кристаллизатор. При отливке круглых и плоских слитков широко применяют кристаллизаторы различных конструкций, состоящие из корпуса охладителя и гильзы-кристаллизатора, изготавливаемых из алюминиевых сплавов. Применяют также отливку слитков в электромагнитные кристаллизаторы. Литьё с формированием слитка электромагнитным полем позволяет полностью исключить механическое взаимодействие между слитком и кристаллизатором, что обеспечивает высокое качество поверхности.

Всё большее распространение в мире получают совмещенные процессы непрерывного литья и прокатки металлов. Работы в этом направлении были начаты в 30-х годах прошлого века в США и СССР как для цветных металлов, так и их сплавов [39÷43].

К настоящему времени имеются три группы способов совмещения прокатки с непрерывным литьём:

- жидкий металл непосредственно поступает в межвалковое пространство;
- начало процесса кристаллизации отделено от деформации, а прокатка начинается, когда сердцевина слитка находится ещё в жидком состоянии;

- прокатка непрерывнолитого слитка начинается после полного окончания его кристаллизации.

Первый способ нашел промышленное применение для цветных металлов в 70-х годах прошлого века. Так, во ВНИИМЕТМАШе был разработан литейно-прокатный агрегат (ЛПА) для получения алюминиевой полосы толщиной 3÷8 и шириной 1000÷1600мм.

Второй способ впервые применен в Австрии и Германии. При использовании этого способа не образуются осевые дефекты усадочного характера, но возможно появление трещин в металле, так как он подвергается деформации при температуре перехода из жидкой фазы в твёрдую, когда пластические свойства металла находятся на самом низком уровне.

Третий способ позволяет исключить недостатки второго способа, а его основной недостаток - недостаточная загрузка прокатного стана из-за низкой скорости разливки металла (максимально 3÷5м/мин). ЛПА этого типа применяют для производства полос из цинка, алюминия и из низколегированных сплавов [44]. Таких агрегатов было выпущено и введено в действие в период с 1966 по 1990г. более 20. Они работают в Российской Федерации и ряде стран СНГ, в том числе и на Запорожском алюминиевом комбинате. Технологические возможности ЛПА расширяются при использовании кристаллизаторов роторного типа. Технология производства катанки на ЛПА такова. Расплав алюминия, полученный в электролизерах или плавильных печах переливают в миксер, где доводится до требуемых температуры и химического состава, далее - в приемную ванну литейной машины. Из приёмной ванны расплав через дозирующее устройство непрерывной струей заливается в движущуюся изложницу-кристаллизатор. В составе ЛПА использована литейная машина роторная типа с горизонтальной подачей металла. Расплав кристаллизуется в бесконечный слиток и направляется в непрерывный прокатный стан с 11÷18 прокатными клетями. Обжатие производят в трёхвалковых очагах деформации (валки расположены под углом 120°С относительно друг друга). Диаметр получаемой катанки 9÷16мм. Она сматывается в бухты массой 400÷1300кг.

Применение ЛПА для производства листа, катанки, мелкого сорта из цветных металлов по сравнению с традиционными способами обеспечивает: снижение удельных капитальных затрат на 30÷40%; сокращение времени строительства и освоения производства; снижение себестоимости проката на 20÷25%; снижение затрат энергетических и материальных ресурсов на 50÷60%; улучшение экологических условий; сокращение времени выполнения заказов.

Следует отметить, что ЛПА пока применяют на крупных предприятиях по производству цветных металлов из первичного сырья. Диапазон возможностей производительности, различных схем ЛПА и их высокая эффективность позволяют считать, что ЛПА могут быть использованы и на небольших предприятиях для получения сплавов цветных металлов и из вторичного сырья. Однако, при этом необходимо решать проблемы повышения качества цветных сплавов с целью придания им требуемых механических свойств, качества поверхности и способности к деформированию.

6.2.3. ПРОИЗВОДСТВО АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

Алюминиевые сплавы на основе вторичного сырья условно разделяют на литейные, деформируемые и раскислители.

В зависимости от культуры сбора, сортировки, транспортировки и переработки лома соотношение между этими видами полученных сплавов меняется. На практике в Украине сырье, поступающее на заводы вторичных цветных металлов (ВЦМ) в большинстве случаев загрязнены примесями цветных металлов, а сплавы разных классов перемешаны между собой. Так, содержание примесей *Si* и *Fe* выше в 2 и 6 раз, соответственно, чем в стандартных сплавах. Это приводит к ухудшению технологической пластичности сплавов и невозможности их деформирования традиционными методами ОМД [45]. Высокое содержание меди и других элементов в алюминиевых сплавах, выплавляемых из вторичного сырья, приводит к более низкой их коррозионной стойкости по сравнению с традиционными низколегированными сплавами.

Поэтому в настоящее время заводы ВЦМ Украины выпускают только 5% деформируемых сплавов, а остальное - литейные сплавы и раскислители. Заводы же работающие на первичном сырье выпускают до 70% деформируемых сплавов.

В развитых странах (США, Англия, Германия) отсутствует разделение алюминиевых сплавов на первичные и вторичные. Фирмы-производители реализуют «алюминиевые сплавы в чушках» без указания их происхождения. Это обусловлено налаженной системой сбора, сортировки и хранения алюминиевого лома и широким применением передовых технологий рафинирования расплава.

Технологические возможности переработки недеформируемых (малопластичных) алюминиевых сплавов традиционными методами, такими как литьё, порошковая металлургия, ограничены. В частности не могут быть получены изделия с тонкими стенками, длинные тонкие стержни и т.д. Кроме того является общеизвестным фактом то, что механические свойства изделий с литой структурой хуже, чем у изделий полученных деформированием.

Из изложенного следует сделать следующие выводы.

Во-первых, целесообразно сразу создать условия сбора, транспортировки, сортировки лома и отходов цветных металлов, выплавки и разливки цветных металлов, обеспечивающие получение вторичных деформируемых цветных сплавов.

Во-вторых, разработать и реализовать технологии переработки вторичных сплавов цветных металлов, позволяющие придать им способность к деформированию.

В-третьих, чётко определить сферы эффективного использования вторичных цветных металлов, способных или неспособных к деформированию.

6.3. НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ЛОМА И ОТХОДОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДАМИ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ ДАВЛЕНИЕМ

Деформируемые вторичные алюминиевые сплавы обладают довольно высокой технологической пластичностью и сравнимы по своим свойствам с аналогами из первичного сырья, поэтому обработка их давлением не вызывает затруднений. В этом случае возможны технологии крупномасштабного производства изделий из цветных металлов и сплавов с предварительным получением слябов или сортовой заготовки и последующей прокаткой на непрерывных широкополосных станах горячей и холодной прокатки, реверсивных толстолистовых станах горячей и холодной прокатки и, наконец, реверсивных одноклетьевых станах холодной прокатки. Это хорошо известные технологии обработки давлением цветных металлов из первичного сырья. Однако такие технологии для обработки вторичных цветных сплавов применяют достаточно редко.

6.3.1. ПРИМЕНЕНИЕ ВТОРИЧНЫХ ДЕФОРМИРУЕМЫХ СПЛАВОВ

Имеется опыт отливки полуфабрикатов сплавов АКМ и АКЦМ методом горизонтального непрерывного литья с дальнейшим прессованием через матрицу. Как показали результаты исследования, при довольно низком уровне прочностных свойств металла в чушках, свойства слитков непрерывного литья и прессованных полуфабрикатов находятся на уровне стандартных алюминиевых деформируемых сплавов. Полученные из этих сплавов прутки и профили горячим прессованием имеют высокие механические свойства и могут быть использованы в конструкциях без термической обработки, что снижает стоимость продукции [46].

Хорошо обрабатываются методом прессования деформируемые сплавы АКбг и Д1, полученные из вторичного сырья. Из сплава АКбг прессовали трубы, а из сплава Д1 прутки. Анализ показал, что механические свойства полуфабрикатов из вторичных деформируемых сплавов практически не отличаются от механических свойств аналогичных сплавов из первичного сырья.

В работе [47] экспериментально доказана перспективность замены литья поршней для двигателей из сложнолегированных силуминов процессом горячей штамповки. Отмечено, что горячая деформация сопровождается образованием в сложнолегированных силуминах мелкозернистой структуры, дроблением частиц кремния и их более однородным распределением. Последнее благоприятно влияет на комплекс механических свойств сплавов для поршней.

В работе [48] показано, что групповое производство точных поковок позволяет значительно увеличить номенклатуру деталей, переводимых на прогрессивные ресурсосберегающие технологии пластического деформирования

взамен технологических процессов резания и кокильного литья. Технологические процессы холодного выдавливания различных поковок из цветных металлов и сплавов в среднем в 2 раза снижают расход металла, что делает рентабельным производства поковок малых серий.

Холодная обработка давлением в ряде случаев является более предпочтительной. В частности, *холодная объёмная штамповка* (ХОШ) полуфабрикатов из малопластичных материалов позволяет сократить объём их механической обработки при одновременном повышении качества изделия [49] (снижение остаточной пористости, повышение прочностных характеристик вследствие деформационного упрочнения и т.д.).

Из изложенного следует, что применение методов ОМД в производстве продукции из вторичных деформируемых сплавов является решенной задачей.

6.3.2. ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ ДАВЛЕНИЕМ ТРУДНОДЕФОРМИРУЕМЫХ СПЛАВОВ

Проблема повышения качества вторичных цветных металлов и сплавов, особенно алюминиевых, продолжает оставаться актуальной и решается двумя путями:

- организационные - наведением порядка при сборе, подготовке и первичной переработке лома и отходов;
- поиск технологий, позволяющих получать полуфабрикаты или готовые изделия из недеформируемых сплавов методами обработки их давлением (ОМД).

Ниже рассмотрены наиболее перспективные технологии обработки давлением труднодеформируемых (малопластичных) алюминиевых сплавов, к которым относится большая часть алюминиевых сплавов, полученных из вторичного сырья.

В работе [50] приведены результаты по обработке труднодеформируемых алюминиевых сплавов (в т.ч. и вторичных) методом холодной объёмной штамповки. В работах [51,52] экспериментально доказано, что использование схем всестороннего неравномерного сжатия даёт возможность деформировать вторичные алюминиевые сплавы в холодном состоянии без разрушения. Условия всестороннего неравномерного сжатия реализовывали в штампах с противодавлением. Проведены эксперименты по прямому и обратному холодному выдавливанию труднодеформируемого вторичного алюминиевого сплава АКЗМЖМг. В первом случае использовали механическое противодавление, а во втором противодавление создавали силами «сухого» трения заготовки по стенке матрицы. В результате получили поковки типа стержней и стаканов с хорошим качеством поверхности.

В работах [51÷55] представлены результаты исследований обработки давлением малопластичных алюминиевых сплавов методом скоростного прессования с активно действующими силами трения. Эти процессы основаны

на принципе использования деформационного трения между контейнером и металлом, с ориентацией этого трения в направлении истечения выдавливаемого металла, что обеспечивается кинематикой процесса. Эффективность применения этой технологии для труднодеформируемых алюминиевых сплавов по сравнению с обратным прессованием позволяет повысить: в $1,3 \div 1,8$ раза производительность; на $25 \div 60\%$ число каналов в матрице; на $4 \div 6\%$ выход годного. Кроме того, скоростное прессование позволяет улучшить качество поверхности профилей и труб и значительное повысить уровень ресурсных характеристик пресс-изделий, в том числе с особым распределением по их длине механических свойств.

Жидкая штамповка - развивающийся высокоэффективный технологический процесс, имеющий значительные преимущества перед другими процессами обработки давлением, например, перед горячей объёмной штамповкой [56]. Он даёт возможность изготовления деталей из труднодеформируемых или *недеформируемых* металлов. Суть процесса заключается в заливке расплава в матрицу пресс-формы с последующим воздействием на расплав прессующим пуансоном до окончания затвердевания формирующейся заготовки [57]. Использование вторичных алюминиевых сплавов при жидкой штамповке позволяет компенсировать снижение их механических свойств и довести их до уровня первичных [58]. В частности, жидкой штамповкой получали поршни колесных тормозных цилиндров из вторичного алюминиевого сплава ВАЛ10 взамен существующей технологии горячей штамповки этих поршней из прутков дюралюминия с последующей механической обработкой. Это позволило исключить необходимость применения дорогостоящего проката и в результате сократить трудовые затраты и повысить коэффициент использования металла.

Одним из направлений обработки давлением высоколегированных силуминов может служить изотермическая штамповка. Например, в [59] представлены новые технологии изотермической штамповки деталей типа переходник из сплава АК8 в условиях мелкосерийного производства. Технологический процесс штамповки включает в себя подготовку заготовки, т.е. обезжиривание поверхности, подогрев, нанесение водно-графитового смазочного материала и нагрев в электропечи до штамповочной температуры 460°C , смазывание нагретого рабочего инструмента масляно-графитовым смазочным материалом и деформирование заготовки в универсальном штамповом блоке со сменным рабочим инструментом. Использование изотермической объёмной штамповки вместо производства деталей механической обработкой позволило уменьшить норму расхода материала в среднем в два раза.

В работе [60] представлен технологический процесс получения качественных полуфабрикатов из недеформируемых вторичных алюминиевых сплавов. Сущность процесса состоит в том, что прессованию подвергаются не слитки, используемые в традиционных способах производства, а заготовки из гранул-частиц круглой или удлинённой формы размером от 0,5 до 10 мм. Технологический процесс включает операции: плавление отходов, грануляцию

расплава, сушку, нагрев гранул и прессование. Эксперименты, проведенные на сплавах АК5М4, АВ87 и АВ91 с использованием этого способа, показали возможность изготовления прессованных полуфабрикатов из недеформируемых вторичных алюминиевых сплавов при использовании промежуточного гранулирования сплавов. Причём, механические характеристики прессованных из гранул профилей значительно повысились по сравнению с аналогичными показателями исходных сплавов.

6.3.3. ПОВЫШЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПЛАСТИЧНОСТИ ВТОРИЧНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ТЕРМООБРАБОТКОЙ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ДЕФОРМИРОВАНИЕМ

Существуют следующие направления повышения пластичности вторичных алюминиевых сплавов:

- модифицирование различных фаз кристаллизационного происхождения (в процессе производства сплавов на металлургических заводах);
- технологические приёмы при производстве отливок.

Повышения пластичности и вязкости при легировании загрязнённых примесями сплавов можно добиться в результате изменения морфологии фаз кристаллизационного происхождения, образуемых малорастворимыми в алюминии примесями (в частности *Fe*, *Ni* и др.). Известно, например, что малые добавки (0,1%) *Mn*, *Cr*, *Be* и ряда других элементов делают более компактными выделения железосодержащих фаз в силуминах и за счёт этого можно несколько повысить их пластичность.

Ещё более кардинальных изменений в структуре вторичных алюминиевых сплавов можно добиться технологическими приёмами, в т.ч. такими известными, как увеличение скорости охлаждения при кристаллизации, термическая (в том числе термоциклическая) обработка под высоким давлением.

Весьма перспективными, с точки зрения повышения всех механических свойств, в первую очередь, характеристик пластичности и вязкости, представляются методы кристаллизации и термической обработки под высоким давлением [61]. При давлениях порядка 10^9 Па и более в алюминиевых сплавах можно получить существенное увеличение растворимости легирующих элементов и примесей в твёрдом состоянии и, следовательно, получать принципиально новые структуры и свойства. Например, в системе *Al-Si* при давлении 10^9 Па предельная растворимость кремния в алюминии увеличивается более чем в 2 раза [62]. Таким образом, в условиях кристаллизации (и высокотемпературной термической обработки) под давлением можно существенно уменьшить объёмную долю хрупких избыточных фаз за счёт увеличения легированности твёрдого раствора с соответствующим повышением всех механических свойств.

Известно, что при обеспечении дисперсной структуры повышенное содержание кремния в сложнолегированных сплавах не является запретным. Он имеет значительное химическое сродство к магнию, железу и марганцу и образует с ними фазы и соединения, которые могут охрупчивать сплав при наличии грубокристаллической формы. Использование технологий, обеспечивающих дисперсность этих фаз, позволяет избежать снижения пластичности в сплавах с повышенным содержанием кремния, железа и других интерметаллидообразующих элементов.

Одним из методов, позволяющих повысить технологическую пластичность алюминиевых сплавов из вторичного сырья, является гомогенизирующий отжиг. Его различные режимы рассмотрены в работе [63]. Установлено, что основными структурными изменениями сплавов, происходящими в процессе отжига, являются сфероидизация кремния и полное или частичное растворение избыточных фаз. Во время охлаждения происходит обеднение твердого раствора по легирующим элементам и эти процессы сопровождаются снижением твердости с $87 \div 95$ до $59 \div 61$ НВ для сплава АК5М2 и с $81 \div 83$ до $66 \div 68$ НВ для сплава АВ87, т.е. пластичность сплавов улучшается. Это позволило при проведении экспериментов провести их деформацию гидропрессованием с коэффициентом вытяжки до 6. Однако большая длительность гомогенизирующего отжига (восемь и более часов) увеличивает трудоёмкость процесса подготовки сплавов к последующей деформации.

6.3.4. ГИДРОПРЕССОВАНИЕ МАЛОПЛАСТИЧНЫХ СПЛАВОВ

Известно, что если хрупкость металла обусловлена наличием в нём большого числа микропор и микротрещин, то повышение его пластичности связано с устранением указанных дефектов при пластической деформации под давлением. Впервые этот эффект был изучен Б.И.Бересневым с коллегами [64] при экспериментальном исследовании деформации охрупченной меди. Теоретически увеличение пластичности, связанное с деформационным залечиванием микронесплошностей, описывается моделью Колмогорова в её первоначальном виде [65], а также моделями разрушения, основанными на теории пористого тела со структурно-неоднородным каркасом [66÷68].

Хрупкость металлов в литом состоянии обусловлена иными физическими причинами: дендритной и крупнозернистой структурой, хрупкими фазами, выделившимися при кристаллизации по границам зерен. Последнее характерно, например, для вторичных цветных металлов, в которых имеется довольно большое число практически неустраняемых примесей, образующих интерметаллические соединения [69]. В этих случаях рост пластичности после обработки давлением связан с преобразованием литой структуры в деформированную, дроблением и растворением хрупких включений. Указанный процесс называют проработкой структуры металла.

Эффекты повышения пластичности, связанные с проработкой структуры, пока не описаны моделями разрушения металлов при обработке давлением.

Возможные пути учёта этих эффектов в рамках феноменологических моделей разрушения и модели разрушения, основанной на теории пористого тела со структурно-неоднородным каркасом представлены в работах [70÷74].

Эффективным методом деформационной обработки малопластичных сплавов является гидропрессование [75]. Его используют как с целью повышения технологической пластичности литых заготовок, так и при получении заготовок и изделий из труднодеформируемых алюминиевых сплавов. Наиболее общие преимущества этого процесса перед традиционными методами ОМД таковы:

- всестороннее высокое гидростатическое давление на заготовку улучшает схему напряженного состояния и снижает возможность появления областей с растягивающими напряжениями;
- исключается деформация осадки заготовки, что существенно для материалов с малым значением пластичности;
- гидродинамический режим трения в матрице повышает равномерность деформации и снижает затраты энергии на прессование, равномерность деформации при гидропрессовании существенно выше, чем при обычном прессовании, а давление, при прочих равных условиях, на 20÷40% ниже;
- деформирование металла в условиях всестороннего сжатия и малых сил трения обеспечивает равномерное распределение свойств по сечению и длине прессованного изделия, а также улучшает его физико-химические характеристики.

Процесс гидропрессования позволяет осуществить деформацию металлов с большими, существенно превышающими достигнутые при других методах ОМД, вытяжками за проход.

Гидростатическое прессование охватывает несколько технологических способов.

1. Обычное гидропрессование, при котором заготовку выдавливают из замкнутого объёма только под действием жидкости высокого давления. При обычном гидропрессовании материал деформируется при благоприятном напряженном состоянии сжатия, при котором многие металлы можно подвергать чрезвычайно большим деформациям без разрушения. Способ имеет ряд недостатков. Процесс выдавливания проходит стабильно лишь при определенных соотношениях объёмов жидкости и заготовки, оптимальной скорости прессования и благоприятных условиях трения. Отсутствие жесткой связи между плунжером и деформируемым материалом затрудняет регулирование скорости.

2. Гидромеханическое прессование, при котором, кроме давления рабочей жидкости, на деформируемый материал воздействует дополнительная сила либо со стороны заготовки, как при обычном прессовании, либо со стороны изделия, как при волочении. При таком способе гидропрессования можно регулировать скорость перемещения заготовки в контейнере с помощью устройства, передающего дополнительную силу заготовке или изделию. Кроме того, давление жидкости в контейнере на 10÷20% меньше по сравнению с

давлением обычного гидропрессования, вследствие чего напряжение во втулках контейнера снижается также на эту величину.

3. Гидропрессование с противодавлением заключается в выдавливании заготовки в другой контейнер, заполненный жидкостью под давлением, меньшем, чем в основном контейнере. При этом способе реализуется схема деформирования металла при полном отсутствии растягивающих напряжений. Процессы гидропрессования с противодавлением наиболее эффективны при обработке труднодеформируемых материалов, но они требуют более сложного оборудования.

Различные схемы гидростатического прессования, а также выше отмеченные достоинства этого процесса, определяют возможность получения высококачественных прутков и проволоки из различных сплавов цветных металлов с повышенным комплексом физико-механических свойств и равномерным их распределением в продольном и поперечном направлениях.

В процессе пластической деформации происходит изменение тонкой структуры металла, возникают и развиваются микродефекты кристаллической решетки. Развитие микродефектов на определенной стадии деформирования приводит к возникновению трещины, которая и является причиной разрушения. Гидростатическое давление не только сдерживает образование и развитие микродефектов, но и приводит к заживлению нарушений в кристаллической решётке.

Сравнивая величину зерна металла у прутков из сплава алюминия с 1% магния после холодного гидропрессования с величиной зерна у таких же прутков, полученных обычным прессованием при температуре 400°C, авторы [76] отмечают, что в первом случае величина зерна в 60 раз меньше. Временное сопротивление разрыву этого сплава после гидропрессования был в 1,3÷2,4 раза, а пластичность в 2,5÷4 раза выше, чем после обычного горячего прессования. Такие же результаты получены в [77], где отмечено повышение пластичности молибдена после гидропрессования благодаря развитию текстуры.

С целью дальнейшего изучения процессов деформирования труднодеформируемых сплавов цветных металлов, а также организации мелкосерийного производства изделий из них ДП «Техноскрап» ООО «Скрап» (г. Донецк) [7,78] совместно с Донецким физико-техническим институтом (ДонФТИ) организовали производство прессования вторичных цветных металлов.

Участок изготовления инструмента предназначен для изготовления деталей технологической оснастки (контейнеров, матриц и др.) и включает в себя группу токарных, шлифовальных и электроискровых станков а также двух печей - закалочной и отпускной.

В работах [63,79,80] представлены результаты по гидропрессованию вторичных алюминиевых сплавов АМг2, АВ87, АК5М2. Установка для гидропрессования смонтирована на гидравлическом прессе с усилием прессования 4МН. Диаметр рабочей камеры контейнера 50мм, конечный

диаметр деформированных прутков – 10мм. Коэффициент вытяжки варьировали в диапазоне 4÷15 для сплава АМг2 и 2÷14 - для АК5М2 и АВ87. Причём сплав АМг2 – деформируемый (его деформировали без применения гомогенизирующего отжига), а сплавы АК5М2 и АВ87 – литейные (деформирован с применением гомогенизирующего отжига). Результаты исследований подтвердили возможность использования гидропрессования заготовок из литейных алюминиевых сплавов.

Полученные результаты позволили организовать мелкосерийное производство дистанционных колец, устанавливаемых на приводные валы погружных насосов. Наружный диаметр кольца 23, внутренний 17 мм. В настоящее время их изготавливают прессованием и спеканием порошковой меди с последующей механической обработкой [81].

Метод холодного гидропрессования был также применён для изготовления прутков из вторичного алюминиевого сплава АМг2 [82].

Прессованные прутки из алюминиевых сплавов используют в качестве раскислителей, а также как заготовки для последующей пластической деформации штамповкой, волочением и др. В мировой практике прямое прессование изделий получило наибольшее применение. Однако, этот процесс имеет существенный недостаток - он дискретен: слиток конечной длины необходимо установить в контейнер, ввести пресс-шайбу с прессштемпелем, отпрессовать пруток, отделить от матрицы и вывести из контейнера недопрессованную часть слитка - пресс-остаток.

При выполнении исследований на описанном выше участке прессования заготовки из алюминиевого сплава АМг2 диаметром 40мм и высотой 250мм получали литьем в кокиль. Холодное гидропрессование заготовок проводили в установке с диаметром рабочей камеры контейнера $D = 50\text{мм}$, смонтированной на базе гидравлического пресса с усилием прессования 4 МН. Прессование заготовок проводили по методу «одна за одной». Поскольку стыковку сваркой торцевых поверхностей заготовок в холодном состоянии и в среде жидкости высокого давления реализовать не удастся, то осуществляли механическую стыковку заготовок, для чего провели механическую обработку заготовок, придав им форму, показанную на рис. 6.7.

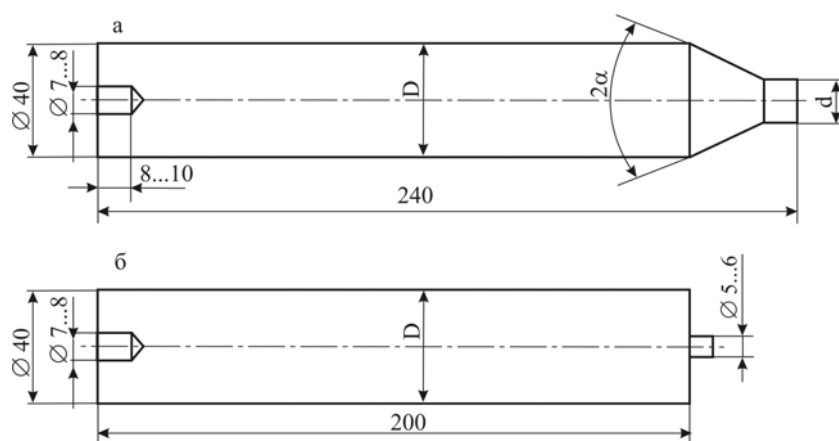


Рис. 6.7. Заготовки для прессования прутков.

Исследован второй вариант изготовления прутков – процесс полунепрерывного прессования. Его проводили на установке с трехслойным контейнером высотой 320мм и диаметром рабочего канала 40мм.

Давление прессования в контейнере в момент начала прессования составляло 1600МПа, по мере прессования заготовки и уменьшения поверхности трения снижалось, составляя в момент остановки процесса 1050÷1100МПа.

С целью определения уровня прочности стыка, из прессованных прутков вырезали образцы длиной 300мм и проводили испытания на растяжение на разрывной машине, при этом базовый размер образцов для разрыва составлял $d = 11$ мм, $L=200$ мм при скорости деформации 2 мм/мин. Перед испытаниями на растяжение образцы отжигали в камерной электропечи при $T = 350^{\circ}\text{C}$ и выдержке 1 час.

В результате полунепрерывного прессования прутков получена прочная сварка стыков, не разрушающаяся при намотке на приёмный барабан диаметром 650мм. Результаты проведенных испытаний на растяжение показали, что прочность места сварки составляет $\sigma = 80\div 130\text{МПа}$, что соответствует прочности основного материала в отожжённом состоянии.

Процесс холодного гидростатического прессования применен также для получения продукции электротехнического назначения – кабельных наконечников и гильз (рис. 6.8) [83] .



Рис. 6.8. Кабельные наконечники и гильзы из вторичного алюминия марки А0.

Обычно эти изделия изготавливают из первичного алюминия марок АД0 и АД1. Кабельные наконечники предназначены для «оконцевания» проводов и кабелей с алюминиевыми жилами. Кабельные гильзы предназначены для соединения и ответвления пайкой или опрессовкой проводов и кабелей с алюминиевыми жилами.

Измерение удельного электросопротивления в экструдированных с различным коэффициентом вытяжки трубах показало, что с увеличением коэффициента вытяжки удельное электросопротивление падает (рис. 6.9).

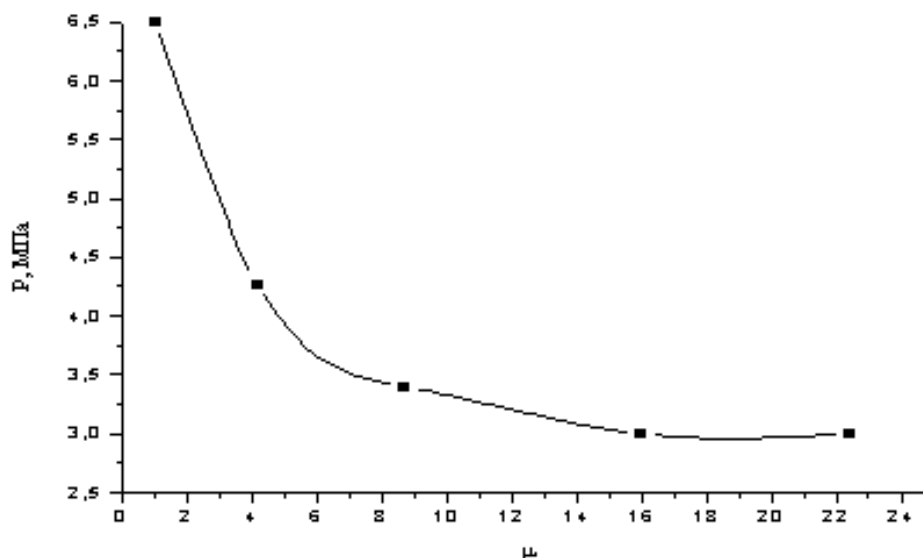


Рис. 6.9. Зависимость удельного электросопротивления от коэффициента вытяжки

Следует отметить, что при коэффициенте вытяжки $\mu \geq 6$ уровень удельного электросопротивления соответствует уровню этого параметра в первичных алюминиевых сплавах электротехнического назначения.

Полученные гидропрессованием трубы резали на мерные длины в соответствии с ГОСТом, обрабатывали торцы и отпрессовывали в специальных штампах рабочую часть наконечников с одновременной вырубкой отверстия под болт.

Таким образом доказано, что из вторичного алюминиевого сплава А0 можно изготавливать продукцию электротехнического назначения, в частности, кабельные наконечники и гильзы, соответствующие по электротехническим и размерным характеристикам требованиям ГОСТа. При этом литые заготовки должны деформироваться гидропрессованием с коэффициентом вытяжки не менее 6.

6.3.5. ПРИМЕНЕНИЕ ВИНТОВОЙ ЭКСТРУЗИИ

Новым видом ОМД является винтовая экструзия (ВЭ). Суть её состоит в том, что заготовку в форме призмы пропускают через матрицу с винтовым каналом постоянного поперечного сечения (рис.6.10). Угол наклона винтовой линии к направлению экструзии изменяется по высоте матрицы, причём на её начальном и конечном участках он равен нулю. Особенность геометрии такова, что форма заготовки после выдавливания сохраняется той же, что была до выдавливания, что позволяет осуществлять многократное прессование с целью накопления интенсивных деформаций [84].

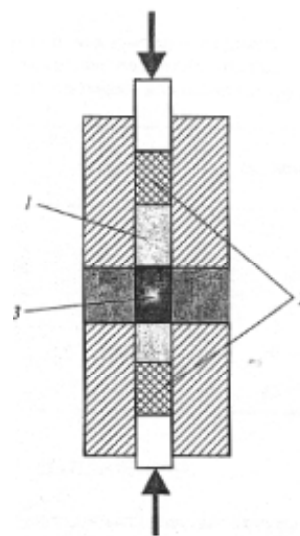
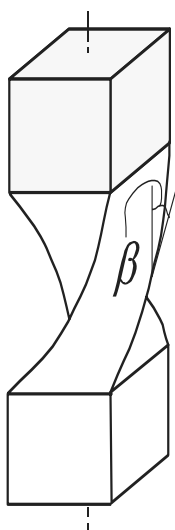


Рис. 6.10. Схема винтового канала при ВЭ. Рис.6.11. Схема процесс выдавливания заготовки с противодавлением
1 – заготовка; 2 – графитовые вставки;
3 – винтовая матрица.

С целью оценки целесообразности применения ВЭ для обработки вторичных алюминиевых сплавов использовали сплав следующего химического состава, %: 89,65 *Al*; 5,9 *Si*; 2,3 *Cu*; 1,09 *Fe*; 0,44 *Zn*; 0,25 *Mn*; 0,12 *Ni*; 0,1 *Mg*; 0,08 *Pb*; 0,03 *Ti*; 0,03 *Sn*; 0,02 *Cr*. Литые образцы длиной 100мм деформировали на установке для теплой ВЭ, смонтированной на прессе. Температура нагрева контейнера и матрицы – до 400 °С, скорость деформирования 3мм/сек, $\beta = 55$ град. Для повышения уровня гидростатического давления при деформации создавали противодействие ≈ 200 МПа (рис.6.11).

На рис.6.12 представлены структуры вторичного сплава в литом состоянии и после одного прохода ВЭ. Видно, что в исходной структуре имеется чётко выраженный каркас из хрупких интерметаллических фаз по границам зёрен сплава. После деформации каркас оказался раздробленным, литая структура хорошо проработана, пластические свойства сплава повысились [84].

Положительные результаты получены и при использовании ВЭ по прессованию медно-фосфористого сплава (10%*P*). Такие сплавы находят применение в качестве припоев, а также электродов для электросварки. В качестве электродов обычно применяют литые прутки. Применение электродов, полученных деформационной обработкой, повышает стабильность дугового разряда, электроды имеют более высокие механические характеристики. Однако медно - фосфористые сплавы в литом состоянии имеют очень низкие пластические характеристики.

Разработана и исследована комбинированная двухэтапная деформация заготовок из медно-фосфористых сплавов [85]. При этом ВЭ с противодавлением позволила раздробить хрупкие включения в структуре сплава, а последующее прессование – получить готовое изделие в виде прутка, рис.6.13. Улучшение структуры сплава обусловило повышение пластических и прочностных свойств прутка.

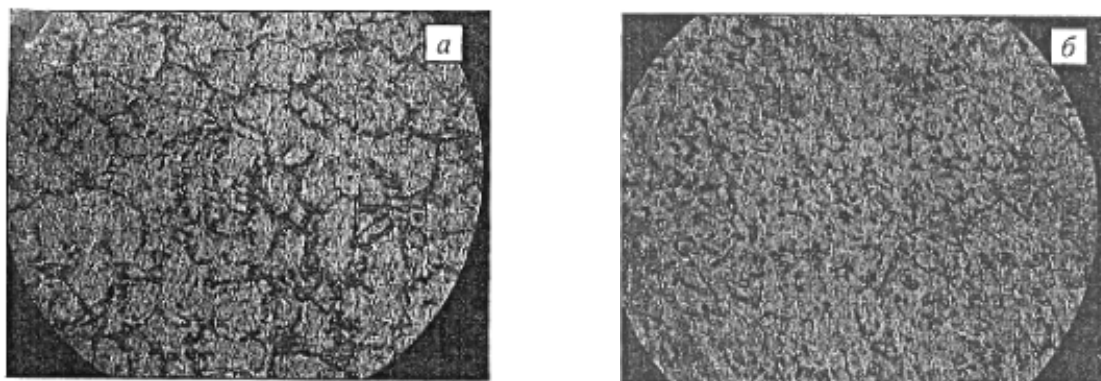


Рис.6.12. Структуры вторичного алюминиевого сплава, ($\times 500$)

a - в литом состоянии

б - после одного прохода ВЭ

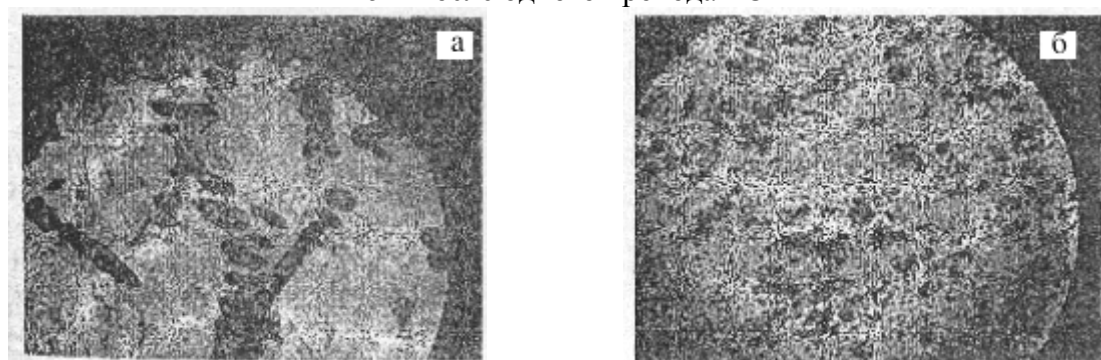


Рис.6.13. Структуры медно-фосфористого сплава, ($\times 500$)

a - в литом состоянии,

б - после деформационной обработки ВЭ + прессования

Одной из актуальных проблем вторичной металлургии цветных металлов является переработка стружки, которую, как правило, брикетируют и плавят в печи с последующей разливкой в чушки. Процесс достаточно энергоёмок, требует дорогого оборудования и в результате получают полупродукт, требующий дальнейшей обработки.

Предложено получать прутки из стружки алюминия, исключая металлургический передел, используя ВЭ [35, 85,86].

В качестве материала для исследований использована стружка алюминиевого сплава АК7 со средним размером частиц порядка $5\div 10$ мм. Плотность прессованных заготовок определяли методом гидростатического взвешивания. Теоретическое значение плотности сплава АК7 приняли равным 2740 кг/м^3 . Плотность образцов измеряли на двух стадиях деформирования:

после прохождения винтовой матрицы (брикет) и на конечной стадии процесса (пруток). Экспериментальные исследования проводили на установке теплой ВЭ, смонтированной на вертикальном гидравлическом прессе с усилием прессования 2,5МН и имеющей следующие характеристики: температура нагрева контейнера и матриц - до 400°С, диаметр канала контейнера 40мм, скорость деформирования 3мм/сек, максимальная сила противодействия 500кН. В исследованиях использовали два варианта установки: установка для компактирования брикетов из стружки с винтовой матрицей и устройством для противодействия (рис.6.14а), на которой определяли уровень плотности полученных брикетов в зависимости от величины противодействия. Вторым вариантом установки содержит винтовую матрицу, под которой установлена коническая деформирующая матрица (рис.6.14б). Это устройство использовали для исследований прямого прессования стружки в пруток.

Под нижним торцом контейнера 2 (рис.6.14) установлена винтовая матрица, имеющая заходную часть в виде прямого квадрата со стороной 28 мм и диагональю 40 мм, рабочую часть - винтовую с углом подъема винтовой линии по отношению к оси прессования - 55°, угол поворота сечения - 90°, за винтовой частью следует калибрующая часть, имеющая сечение прямого квадрата, как и заходная 1 часть матрицы. В калибрующую часть матрицы (рис.6.14а) введен плунжер противодействия 6, а в установке для прессования прутков (рис.6.14б) под винтовой матрицей установлена коническая деформирующая матрица 7, в которой угол заходного конуса составляет $2\alpha=90^\circ$, диаметр и длина калибрующего участка равны соответственно 12мм и 10мм.

На первой стадии исследования, продавливая стружечное сырьё через винтовую матрицу, определяли зависимость плотности получаемых брикетов от осевого давления. Осевое давление варьировали, изменяя силу противодействия с шагом 50МН, что для указанного сечения составляло примерно 65МПа по величине давления. Максимально достигнутая плотность брикета на этой стадии составила 2680кг/м³.

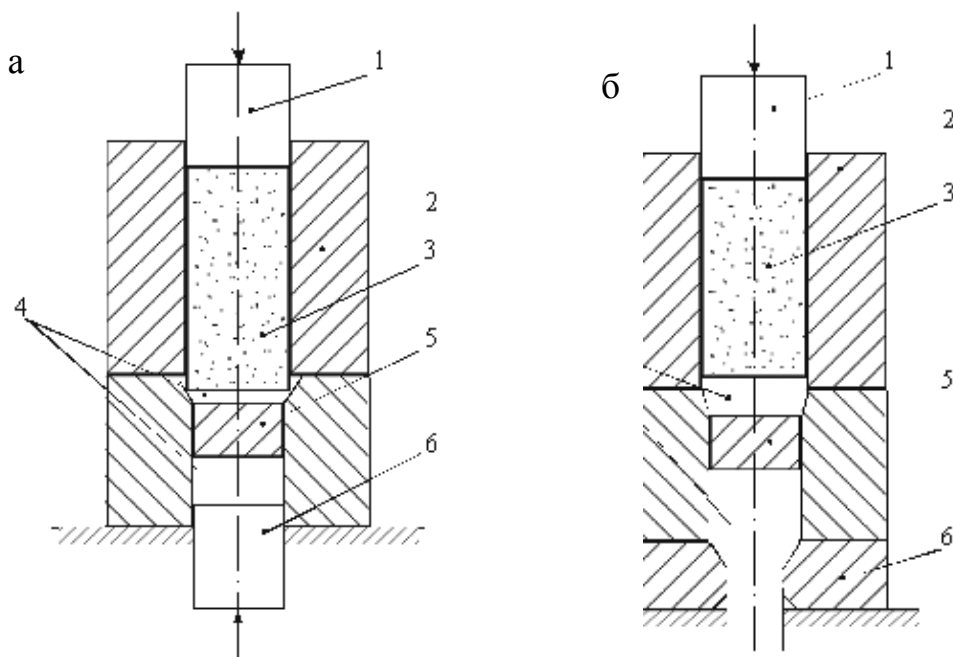


Рис.6.14. Схема установки для компактирования брикетов из стружки в винтовой матрице с противодавлением

1 – пуансон; 2 – контейнер; 3 – стружка; 4 – запрессованная заготовка;
5 - винтовая матрица; 6 – плунжер противодавления.

На второй стадии проводили прямое прессование стружки через винтовую и коническую матрицы (рис.6.14б). В этой схеме противодавление для участка винтовой экструзии создается участком последующей прямой экструзии с вытяжкой. Поэтому противодавление для первого участка равно давлению экструзии на втором участке.

Таким образом реализуется полунепрерывный процесс переработки стружки в компактный пруток. Плотность отпрессованного прутка составила $2730 \div 2740 \text{ кг/м}^3$, т.е. практически 100% плотности монолитного материала. Испытания на сжатие показали достаточно высокие механические характеристики полученного прутка: $\sigma_T = 180 \div 220 \text{ МПа}$, $\delta = 20 \div 24\%$. Микроструктура полученного материала достаточно однородна, идентична структуре прессованных монолитных прутков из сплава АК7.

6.3.6. ПЕРЕРАБОТКА ПОРОШКОВЫХ ОТХОДОВ

На предприятиях по переработке вторичных цветных металлов в отвалах накоплено большое количество порошковых отходов производства вторичных алюминиевых сплавов. Они представляют собой отсеvy шлаков, алюминиевой стружки, оксиды *Al*, *Mg*, *Cu*, *Pb*, *Sn* и др. В состав таких отходов входит до 30% металлического алюминиевого сплава в виде мелкой стружки, до 30% металлического *Fe* также в виде стружки, оксиды различных металлов, а остальное - землистый засор. Эти отходы могут быть использованы при плавке стали в качестве утепляющих смесей и раскислителей.

Основной причиной, препятствующей использованию небрикетированных порошковых отходов в металлургии, является развитая поверхность, приводящая к моментальному сгоранию порошка при соприкосновении его с поверхностью расплавленного металла. Поэтому вопросы, связанные с качественным брикетированием порошковых отходов, созданием установок для брикетирования, обеспечивающих достаточную производительность и качество, брикетов, являются весьма актуальными. В работе [87] представлены разработанные технологические параметры брикетирования порошковых отходов созданием композиции из двух разных составов, один из которых служил связующим звеном в композиции. Брикетирование проводили в пресс-форме, методом одноосного холодного прессования. Несмотря на удовлетворительное качество получаемых брикетов, производительность процесса не удовлетворяла производственным и экономическим требованиям. Это обусловило необходимость создания технологии, обеспечивающей более высокую производительность компактирования порошковых отходов производства вторичных алюминиевых сплавов.

Возможность компактирования изделий из порошковых тугоплавких материалов с особо высокой плотностью, твёрдостью и прочностью, что способствует развитию процессов горячего прессования различных порошковых материалов. Метод динамического горячего прессования является разновидностью процесса горячего прессования. Сходство этих процессов заключается в совмещении операции прессования и спекания, различие - в характере используемой нагрузки, её величине и времени действия. Благодаря этим особенностям перед методом горячего динамического прессования наряду с возможностью получения практически беспористых материалов открывается ряд новых перспектив. Кратковременность процесса создает условие для его проведения в относительно холодной прессформе: при динамическом горячем прессовании время процесса компактирования измеряется от секунд до долей секунды. Кратковременность действия больших нагрузок и отсутствие разупрочнения материала пресс-формы обуславливают её высокую износостойкость. Использование относительно холодной пресс-формы даёт возможность на последней стадии динамического уплотнения создавать в материале значительно большие напряжения, чем при статическом горячем прессовании. Лучшее, чем при применении прессов, использование мощности оборудования позволяет проводить обработку материала на молотах относительно небольшой мощности. Кроме того, размеры и форма частиц исходного материала при динамическом горячем прессовании практически не влияют на процесс уплотнения и свойства получаемых изделий. Это позволяет использовать для динамического горячего прессования более разнообразные исходные материалы, что весьма существенно при компактировании порошковых отходов производства вторичных алюминиевых сплавов, содержащих отсеvy алюминиевой стружки, оксиды различных металлов, а также частицы железа в виде стружки. Для ещё большей интенсификации процесса и улучшения качества получаемых брикетов предложена

двухстадийная технологическая схема брикетирования порошковых отходов, образующихся при производстве вторичных алюминиевых сплавов:

- на первом этапе компактировать их при комнатной температуре (холодное прессование);

- на втором этапе прессованные брикеты после холодного компактирования (при комнатной температуре) нагревать в печи до температуры $680\div 700^{\circ}\text{C}$ и проводить дополнительную подпрессовку.

Двухстадийная схема прессования обусловлена тем, что в процессе нагрева в печах без защитной атмосферы происходит интенсивное окисление сыпучих отходов. Поэтому целесообразно сначала производить предварительное брикетирование холодной смеси, а потом уже нагревать холодный брикет и выполнять его динамическое горячее прессование. Особенностью разработанного процесса является совмещение операций холодного и горячего брикетирования на одном молоте модели MB412.

При проведении исследований использовали молот модели MB412 со следующими характеристиками: масса падающих частей - 150кг; число ударов бойка - 190уд/мин; энергия удара – 2500Нм. В экспериментах диаметр прессформы составлял 60мм, высота -180мм. В качестве прессуемого материала использовали композиционный материал смесей:

- отсеvy шлаков с барабанного грохота: фракции крупностью от 0,15 до 3мм. Содержание металлического алюминия от 2 до 15%, остальное- оксиды *Al*, *Mg*, *Cu*, *Pb*, *Sn* и др.;

- магнитная фракция алюминиевой стружки (образуется на второй стадии переработки алюминиевой стружки на линии магнитной сепарации фракции крупностью от 3 до 100мм). В состав фракции входит до 30% железа, до 65% алюминиевого сплава в виде стружки, остальное - землистый засор. Массовое соотношение смесей 2:1. Последовательность операций была такова.

В пресс-форму засыпали прессуемую смесь до верхней кромки и, проводя $4\div 5$ ударов бойком молота, уплотняли её, после чего переводили молот на режим «прижим поковки», при этом боёк выдавливает холодный брикет из пресс-формы. Отпрессованный таким образом брикет помещали в печь и нагревали его до температуры $680\div 700^{\circ}\text{C}$, после чего горячий брикет устанавливали в пресс-форму, внутренний диаметр которой на $0,5\div 0,6\text{мм}$ больше размера диаметра пресс-формы для холодного прессования, а высота её составляла 90мм. Прессформу с разогретым брикетом устанавливали под боёк молота, которым наносили $3\div 4$ удара по брикету, уплотняя его. Таким образом, засыпая пресс-форму под холодное прессование на высоту 180мм, получали высоту брикета после холодного прессования $88\div 90\text{мм}$, а после горячего динамического прессования высота брикета не превышала 65мм. Степень дополнительной деформации составляла примерно 33%, а пористость не превышала 5%. После динамического горячего прессования брикеты подвергали испытаниям на прочность путём сбрасывания их на бетонную плиту. Они практически не дали осыпи.

Прочность брикетов, полученных горячим динамическим прессованием, обусловлена наличием в смеси до 30% алюминия в виде мелкой стружки,

которая при нагреве подплавляется, а в процессе ударных нагрузок связывает весь объём смеси. Кроме того, часть подплавленного алюминия выдавливается на поверхность брикета, образуя при охлаждении прочный каркас.

Выполненные экспериментальные и теоретические исследования позволили разработать схему технологического процесса промышленного производства компактных брикетов из порошковых отходов алюминиевого производства (рис.6.15) [88]. Последовательность операций такова. Из бадьи 1 в бункер 2 засыпают краном 3 компоненты смеси в соотношениях, указанных выше, и тщательно перемешивают их при помощи шнекового смесителя 4, установленного в бункере. При вращении шнека 5 в одном направлении смесь перемешивается, при смене направления вращения шнека она подается в стакан 6 блока прессформ 7. После заполнения стакана блок пресс-форм штоком пневмоцилиндра 8 перемещается к молоту, осуществляющему холодное брикетирование. Бойком молота наносят 4÷5 ударов по смеси, находящейся в стакане и уплотняют её. С последним ударом молота из-под стакана при помощи пневмоцилиндра 11 убирают выдвижную наковальню, после чего с переводом молота на режим «прижим поковки» с помощью бойка выдавливают холодный брикет из стакана. Боек поднимают, а наковальня обратным ходом сталкивает брикет на горизонтальный участок двухскатного рольганга 13 (на чертеже горизонтальный участок рольганга не показан, т.к. он находится под наковальней) и снова занимает положение под бойком молота.

Брикет толкателем, укрепленным на штоке пневмоцилиндра 17, сталкивается на левый наклонный участок рольганга 13 и, скатываясь с него, падает в приемный лоток (на чертеже не показан) элеватора 18. Захват 19, смонтированный на движущейся ленте элеватора 18, захватывает из приёмного лотка очередной брикет и, переноса через верхний барабан элеватора, сбрасывает его в приёмник 20 нагревательной печи.

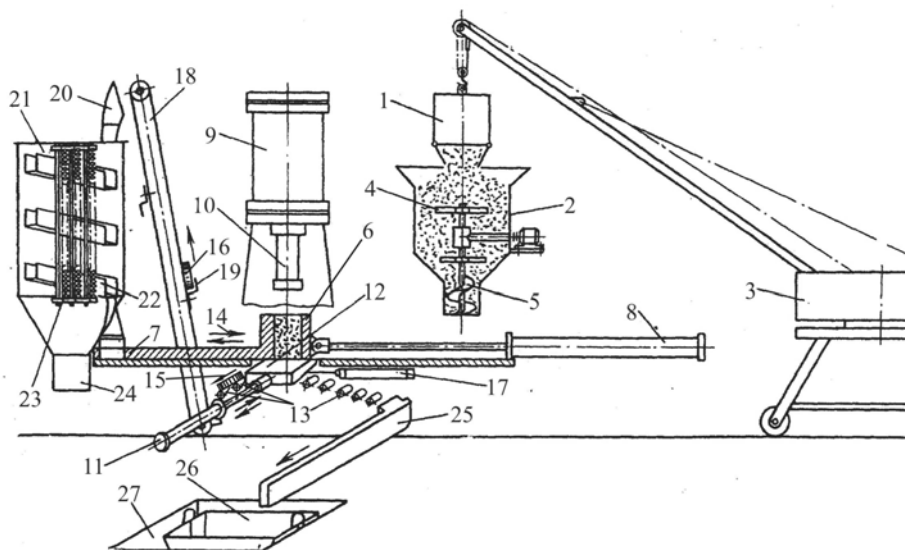


Рис.6.15. Технологическая схема процесса получения компактных брикетов из порошковых отходов алюминия

Холодный брикет из приёмника 20 перекачивается по наклонному лотку в спиральный лоток 22, в котором постоянно находятся до 40 брикетов. Перемещаясь постепенно по спиральному лотку, они нагреваются элементом 23, расположенным внутри лотка, до $680\div 700^{\circ}\text{C}$. В момент возврата наковальни под боёк срабатывает механизм поштучной выдачи, находящийся в печи, и очередной нагретый брикет попадает из спирального лотка 22 в выходной лоток 24, а оттуда - в левую (низкую) пресс-форму блока.

После передачи нагретого брикета в низкую пресс-форму включается пневмоцилиндр 8, перемещающий блок пресс-форм вправо. Таким образом, стакан вновь возвращается на загрузку смесью под бункер, а низкая пресс-форма с нагретым брикетом становится под боёк молота, который наносит $3\div 4$ удара по брикету и уплотняет его. Пористость уплотненного брикета не превышает 5%.

В дальнейшем идёт повторение операции (уборка наковальни, выбивка брикетов из пресс-форм и сбрасывание их на горизонтальный участок рольганга), с той разницей, что пневмоцилиндр 17 срабатывает вправо и сбрасывает готовую продукцию (горячий брикет) на правый наклонный участок рольганга 13, по которому откатывается в лоток 25. Из лотка брикет попадает в короб, установленный, в приемке. Наполненный короб убирается краном, а вместо него в приемок устанавливают пустой короб.

Динамическое горячее брикетирование сыпучих отходов производства вторичных алюминиевых сплавов позволяет получать качественные брикеты с пористостью, не превышающей 5%, удовлетворительной прочностью (без осыпи). Кратковременность действия больших нагрузок при динамическом горячем прессовании не приводит к разупрочнению материала пресс-форм и обуславливает их высокую износостойкость. Размеры и формы частиц исходного материала практически не влияют на процесс уплотнения и прочность получаемых брикетов.

Предложенная технологическая схема компактирования сыпучих отходов динамическим горячим прессованием позволила реализовать промышленную технологию получения высококачественных брикетов на заводах по переработке вторичных цветных металлов.

6.3.7. ПРОИЗВОДСТВО ПРУТКОВ И ПРОВОЛОКИ ИЗ ЛИТЫХ ЗАГОТОВОК ЦИНКА

Большой комплекс работ выполнен на участке прессования вторичных алюминиевых сплавов по разработке технологии получения прутков и проволоки диаметром $2\div 2,8\text{мм}$ из литых заготовок цинка [89,90].

Потребность промышленности в цинковой проволоке диаметром 2мм весьма высока, в то время как получение такой проволоки из литой заготовки

методами ОМД представляет определённые трудности вследствие крайне низкой пластичности цинка в литом состоянии. В работе [91] была показана возможность теплого прессования цинка (температура разогрева $160\div 170^{\circ}\text{C}$) с высокими степенями вытяжки, но при этом необходимо чётко выдерживать температурно - скоростные параметры прессования, в противном случае проволока диаметром 2мм имеет недостаточную пластичность и чистоту поверхности. Кроме того, используемые при этом исходные размеры заготовки диаметром 39мм, длиной 200мм не позволяют получить требуемую производительность.

Следующим этапом работы стало исследование процесса деформации цинковой проволоки диаметром 2мм методом гидропрессования с последующим волочением из заготовки диаметром 70мм.

Заготовки для гидропрессования из цинка Ц0 отливали в металлический кокиль диаметром 72мм, высотой 250мм и по окончании кристаллизации охлаждали в воде. После этого их протачивали до диаметра 70мм и торцевали с обоих торцов на величину $2\div 3\text{мм}$. Перед гидропрессованием на заготовки наносили смазку на основе пчелиного воска, касторового масла и канифоли.

Гидропрессование проводили в контейнере с рабочей камерой диаметром 80мм, установленном на гидравлическом прессе с усилием прессования 10МН. Применяли матрицы с диаметром калибрующего очка 18мм; 8мм и 6мм и углом заходного конуса $2\alpha=90^{\circ}$. Процесс гидропрессования проводили при комнатной температуре и при нагреве заготовки, матрицы и рабочей жидкости, касторового масла до температуры 100°C (теплое прессование). Режимы гидропрессования: $\varnothing 70 \rightarrow \varnothing 18\text{ мм}$, $\mu = 15$; $\varnothing 70 \rightarrow \varnothing 8\text{ мм}$, $\mu = 76,5$; $\varnothing 70 \rightarrow \varnothing 6\text{ мм}$, $\mu = 136$.

Гидропрессование заготовок с подогревом до 100°C проходило при пониженном давлении, однако пластические свойства заготовки ($5,4\div 4,5\%$) не позволяли проводить дальнейшую её деформацию волочением без подогрева заготовки. Поэтому перед первыми двумя-тремя проходами волочением их нагревали в ванне с водой, нагретой до температуры $70\div 80^{\circ}\text{C}$. После двух-трёх проходов волочения пластичность заготовок восстанавливалась и последующий процесс волочения проводили при комнатной температуре. Маршрут волочения был таким: $\varnothing 8 \rightarrow 7,3 \rightarrow 6,7 \rightarrow 6,1 \rightarrow 5,6 \rightarrow 5,1 \rightarrow 4,7 \rightarrow 4,3 \rightarrow 4 \rightarrow 3,6 \rightarrow 3,3 \rightarrow 3 \rightarrow 2,7 \rightarrow 2,45 \rightarrow 2,3 \rightarrow 2,1 \rightarrow 2\text{мм}$.

При гидропрессовании заготовок с диаметра 70мм на диаметр 6мм ($\mu=136$) при $T=20^{\circ}\text{C}$ уровень пластичности гидропрессованных заготовок ($\delta = 32\%, \psi = 68\%$) позволил проводить процесс волочения без промежуточных отжигов до конечного размера диаметром 2мм. Маршрут волочения в этом случае был таким: $\varnothing 6 \rightarrow 5,4 \rightarrow 4,9 \rightarrow 4,4 \rightarrow 4 \rightarrow 3,6 \rightarrow 3,3 \rightarrow 3 \rightarrow 2,7 \rightarrow 2,45 \rightarrow 2,3 \rightarrow 2,1 \rightarrow 2\text{ мм}$.

Разовые степени деформации в обоих случаях были в диапазоне $9\div 19\%$. В первом случае маршрут волочения содержал 16 деформационных переходов, во втором - 12.

Проведенные исследования позволили разработать технологическую схему процесса получения проволоки диаметром 2мм из цинка марки Ц0 из литой заготовки диаметром 70мм длиной до 250мм. Деформацию заготовок необходимо проводить в два этапа:

- холодное гидропрессование прутка диаметром 6мм;
- последующее волочение проволоки до диаметра 2мм в машинах однократного или многократного волочения.

Из заготовки массой 7кг получают проволоку длиной около 300м с высокой степенью пластичности ($\delta = 20 \div 24\%$), высоким качеством поверхности и точностью размеров диаметра ($2^{-0,03}$ мм).

6.3.8. ПРОИЗВОДСТВО СПЕЦИАЛЬНЫХ ПРОФИЛЕЙ ИЗ СПЛАВОВ СВИНЦА

Сплавы свинца из вторичного сырья достаточно широко применяют для изготовления кабельных оболочек, пластин кислотоупорной облицовки, труб и других изделий. Это объясняется его высокой коррозионной стойкостью в атмосферных условиях, пресной и морской воде, многих кислотах. Прочностные ($\sigma_b = 15 \div 18$ МПа) и пластические ($\delta = 50 \div 70\%$; $\psi = 90 \div 100\%$) характеристики свинца позволяют проводить его деформационную обработку с высокими коэффициентами вытяжки.

Указанные свойства свинца обусловили целесообразность его использования в качестве конструктивно-декоративных изделий при изготовлении витражных панно, окон, дверей и т.д. Для этой цели из свинца производят методами прокатки или прессования профильные шины, в которых крепят как отдельные фрагменты витража, так и всю витражную конструкцию.

С целью снижения затрат на производство профиля, показанного на рис.6.16 и повышения качества его поверхности разработана и реализована технология с использованием гидропрессования.

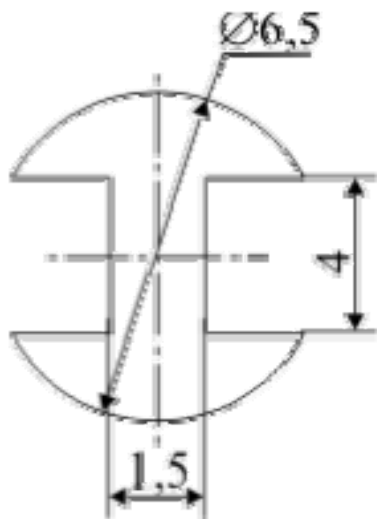


Рис.6.16. Сечение шины для витража

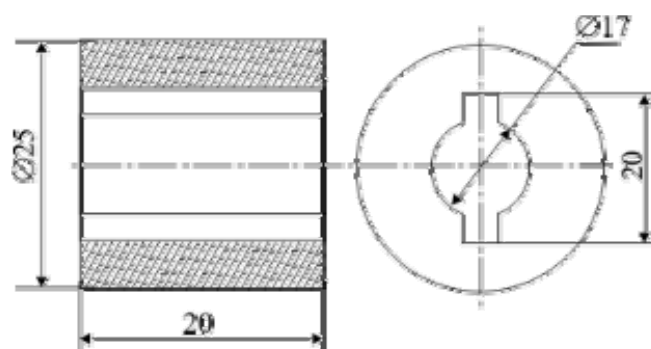


Рис.6.17. Дистанционное кольцо

При этом применена установка, используемая при холодном гидропрессовании вторичных алюминиевых сплавов [63]. Процесс производства профилей выполняется за один проход с коэффициентом вытяжки $\mu = 15 \div 65$.

Полученные из свинцовых сплавов СЗ и СЗСу профили с успехом применены при изготовлении оконных витражей [92].

Еще одним видом продукции, производство которой освоено на участке прессования изделий из вторичных цветных металлов, стали дистанционные кольца (рис.6.17). Технология производства сводится к изготовлению труб (на той же установке, что и труб для кабельных наконечников и гильз) и последующей их порезке в размер кольца, при этом сечение деформирующей плавающей оправки копирует ее форму и размеры внутреннего диаметра втулки со шпоночными пазами.

В табл.6.3 приведен перечень освоенной продукции, производимой из вторичных цветных металлов [93].

Таблица 6.3. Перечень и возможности производства и участка прессования малых партий изделий из вторичных цветных металлов

Виды продукции	Материалы	Годовой объем производства
Прутки $\varnothing 10 \div 40$ мм	Алюминиевые сплавы	30 т
Проволока оловянно-свинцовая	Оловянно-свинцовые сплавы	60 т
Проволока цинковая	Цинк марок Ц1, Ц2, Ц3	60 т
Шина для витражей	Свинец	30 т
Кабельные наконечники, дистанционные кольца	Алюминий марки А)	Наконечников – до 60 тыс. шт. Дистанционных колец – до 50 тыс. шт.
Брикеты сыпучих отходов	Отходы, шлаки, стружки	25 т

На ДП «Техноскрап», ООО «Скрап» и ООО «Донсплав» действуют линии по подготовке медьсодержащего лома к металлургическому переделу, линия по переработке алюминиевых шлаков и линия магнитной сепарации

алюминиевой стружки. Усовершенствована технология плавки цинкосодержащих отходов, введена в действие установка извлечения алюминия из шлака, образующегося при переработке алюминиевого лома [94].

В части реализации технологий и оборудования для производства готовых изделий следует отметить линию для производства прутков диаметром 30÷150мм из сплавов на медной основе, организацию выпуска фасонного литья из алюминиевых и цинковых сплавов, производство оловянно-свинцовых припоев [95].

ГЛАВА 7

ОСНОВНЫЕ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПРОЦЕССЫ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

7.1. ШИХТА И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЕ ТОПЛИВО

Шихта - смесь материалов, загружаемых в печь и другие агрегаты для получения конечных продуктов с заданным химическим составом и значением свойств. В состав металлургической шихты входят: руда, (концентрат), флюс, кокс или уголь. Обратные материалы: пыль, шлак, съёмы, вторичные металлы и др. Во вторичной металлургии шихта может быть металлической, то есть целиком состоять из металлов и сплавов в виде лома и отходов.

Зачастую в состав шихты вводят *флюсы* - материал, служащий для образования и регулирования состава шлака, в соответствии с требованием к его физическим и химическим свойствам. В зависимости от характера плавки и переплавляемых материалов применяют кислые, основные или химически нейтральные флюсы. Кислыми флюсами служит SiO_2 , Ca , Mg , Fe , Mn и др. металлов; нейтральные- Al_2O_3 , а также хлориды и фториды щелочных и щелочноземельных металлов. В цветной металлургии чаще всего в качестве флюсов применяют известь CaO , известняк $CaCO_3$, кварц SiO_2 , буру $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ или борный ангидрид B_2O_3 , шамотный и графитовый порошки, криолит Na_3AlF_6 , плавиковый шпат (флюорит CaF_2), $NaCl$, NaF , FeO , доломит $CaMg(CO_3)_2$, карналлит $MgCl \cdot KCl$, кальцинированную соду Na_2CO_3 и т.д. Флюсы также могут быть *покровными* (защищающими поверхность жидкого металла от окисления) и *рафинирующими* (очищающими жидкий металл от примесей).

Задача металлургии состоит в получении цветных металлов из сырья, где они находятся в виде соединений, главным образом, оксидов, сульфидов, хлоридов и силикатов, то есть в их восстановлении из природных соединений. В качестве *восстановителей* в цветной металлургии чаще всего применяются углерод и водород. Углерод, наиболее доступный и дешевый твёрдый восстановитель, составляет основную массу каменных углей. Он вводится в печь как компонент шихты. Водород для восстановления оксидов применяют реже, поскольку он дороже и взрывоопасен. Водород необходим в тех случаях, когда углерод может при восстановлении образовывать с металлами нежелательные карбиды.

Иногда в качестве восстановителя одного металла применяют другой, более дешёвый, но имеющий большее сродство к кислороду или галогену. К металлам-восстановителям относятся алюминий, магний, натрий, кальций. В процессах электролиза водных растворов или расплавленных солей металлы из их соединений восстанавливают электрическим током.

В некоторых процессах цветной металлургии (обжиг, плавка, конвертирование, рафинирование, электролиз) необходимо окислить соединения

металла (чаще всего сульфиды), сам металл или примеси в жидком металле. В пирометаллургии в качестве *окислителей* используют воздух или кислород, в гидрометаллургии - пероксид водорода H_2O_2 , перманганат калия $KMnO_4$. Окислителем может быть и электрический ток в процессах анодного окисления и электролитического рафинирования.

Высокие температуры, необходимые для многих металлургических переделов, достигаются сжиганием топлива или электронагревом.

Топливо - горючие материалы, применяемые с целью получения при их сжигании тепловой энергии. Топлива делятся: по агрегатному состоянию, - на *твёрдые, жидкие и газообразные*; по происхождению - на *природные и искусственные*. К твёрдым топливам относятся *ископаемые угли* (антрациты, каменные и бурые), кокс, торф, древесина, горючие сланцы; к жидким - нефть, мазут, керосин, бензин; к газообразным - природный и другие горючие газы. В состав любого топлива входят горючие составляющие - углерод, водород, углеводороды, например метан CH_4 и другие, описываемые в общем виде формулой C_nH_m , а также негорючие - минеральные вещества и влага. Основная характеристика топлива - *теплота сгорания*, которая образуется при сгорании горючих составляющих. Минеральные примеси при сжигании топлива дают золу, которая состоит из оксидов алюминия, железа, кремния, кальция и других элементов. Для металлургии нужны *высококалорийные* и *малозольные* топлива, такие как природный газ, мазут, кокс, антрацит.

Наиболее дешевым и эффективным видом топлива в цветной металлургии является *природный газ*, представляющий собой природную газообразную смесь углеводородов с преимущественным содержанием (50÷98 %) метана. Негорючих примесей в нем не больше 3÷10 % (CO_2 , N_2 и др.).

В качестве жидкого топлива используют *мазут*, являющийся продуктом перегонки нефти и содержащий около 85% углерода и 12% водорода. Топливосжигающими устройствами для сжигания газообразного топлива служат газовые горелки, мазута - форсунки и смеси газа с мазутом - газомазутные горелки.

Из твёрдых топлив в металлургии применяют антрацит и кокс. *Антрацит* - разновидность каменного угля с высокой теплотой сгорания горючей массы. Содержание углерода в антраците 94÷97%, объём выхода летучих веществ - менее 0,22 м³/кг.

Кокс - искусственное твёрдое кусковое топливо, прочное и пористое. Получают кокс коксованием (нагревом без доступа воздуха) природных топлив: главным образом каменного угля, содержащего битумы, а также нефтепродуктов. Твёрдое топливо загружают в металлургическую печь вместе с шихтой. Кроме источника тепловой энергии, оно выполняет роль восстановителя металлических руд.

7.2. ОГНЕУПОРЫ И ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Для сооружения металлургических печей требуются разнообразные материалы, важнейшими из которых являются *огнеупорные*, применяемые для кладки печей. Огнеупорными называются материалы, способные противостоять действию высоких температур (выше 300°C) и сохранять при этом необходимую механическую прочность и стойкость против действия газов, шлаков и жидких металлов[1].

Для сравнительной оценки огнеупорных материалов и их выбора при конструировании печей используют следующие основные свойства материалов[2].

Огнеупорность - способность материала противостоять действию высоких температур. По степени огнеупорности все огнеупорные материалы подразделяют на три группы: а) *огнеупорные*, имеющие огнеупорность в пределах $1580\div 1770^{\circ}\text{C}$; б) *высокоогнеупорные* - от 1771 до 2000°C и в) *высшей огнеупорности* - более 2000°C .

Температура начала размягчения под нагрузкой (или *строительная прочность*) - способность материала выдерживать механическую нагрузку при высоких температурах.

Термическая стойкость - способность материала выдерживать резкие колебания температуры, не разрушаясь.

Химическая стойкость - способность материала сопротивляться химическому воздействию образующихся в печи продуктов: шлаков, жидких металлов, паров, газов и др. По устойчивости к взаимодействию со шлаками огнеупоры подразделяют на *кислые*, *основные* и *нейтральные*. К кислым огнеупорам относятся огнеупоры, которые стойки к кислым шлакам (с большим количеством кремнезёма), но быстро разрушаются (разъедаются) основными, содержащими CaO , MgO , FeO и другие оксиды. Основные огнеупоры устойчивы к действию основных шлаков, но разрушаются кислыми. Нейтральные огнеупоры устойчивы как к кислым, так и основным шлакам.

Пористость характеризуется относительным объемом пустот или пор в материале, выраженном в процентах. В зависимости от пористости огнеупоры подразделяют на ряд групп. Открытой пористостью характеризуются следующие группы огнеупоров: *особоплотные* (открытая пористость не более 3%), *высокоплотные* (3÷10%), *плотные* (10÷16%), *уплотненные* (16÷20%) и *обычные* (20÷30%). Специальные *легковесные* огнеупоры, которые изготавливают способами, обеспечивающими получение развитой пористости, характеризуются общей пористостью и соответственно подразделяются на огнеупоры *легковесные* (общая пористость 45÷85 %) и *ультралегковесные* (не менее 85 %).

Плотность огнеупорных материалов определяют с учетом и без учета пористости. Первая, называемая кажущейся плотностью, конечно, меньше второй. Плотность выражается в граммах или килограммах на 1см^3 или на 1м^3 соответственно (г/см^3 , кг/м^3).

Газопроницаемость находится в прямой зависимости от открытой пористости и характеризует способность пористого материала пропускать через себя газы.

Теплопроводность является важным теплофизическим свойством материала, характеризующим его способность проводить тепло. Количественно она определяется коэффициентом теплопроводности, который измеряется в Ваттах на метр•Кельвин (Вт/м•К). Желательно, чтобы огнеупоры имели малый коэффициент теплопроводности, так как чем они больше, тем больше тепловые потери через кладку печи. Коэффициент теплопроводности уменьшается с увеличением пористости огнеупора.

Теплоёмкость характеризует расход тепла на нагрев материала и определяется удельной теплоемкостью, измеряемой в джоулях на килограмм-кельвин (Дж/кг•К).

Электрическое сопротивление огнеупоров имеет важное значение для электрических печей. Так как нагреватели обычно соприкасаются с кладкой печи, она должна иметь высокое электрическое сопротивление, чтобы не было утечки тока или короткого замыкания.

Постоянством объёма при эксплуатации огнеупоров обуславливается надёжность и долговечность кладки печей.

В состав многих огнеупоров входят такие тугоплавкие оксиды, как Al_2O_3 (температура плавления $2050^{\circ}C$), SiO_2 ($1713^{\circ}C$), MgO ($2800^{\circ}C$), CaO ($2570^{\circ}C$), Cr_2O_3 ($2275^{\circ}C$). Химическая природа этих оксидов различна: CaO и MgO имеют основные свойства, SiO_2 - кислотные, а Al_2O_3 - амфотерна.

Огнеупорные изделия производят в основном по технологии изготовления обычных керамических изделий. Кроме штучных изделий, применяют *неформованные* огнеупоры - порошкообразные смеси (*мертели*), пластичные массы и жидкие смеси, которые используют для приготовления строительных растворов, обмазок, замазок и т.д.

Огнеупорные изделия по характеру термической обработки могут быть подразделены на три группы: *безобжиговые*, не подвергавшиеся после формования обжигу; *обжиговые*; *плавленные*, изготовленные путем литья из расплавов.

Огнеупорные материалы разделяют на одиннадцать групп в зависимости от химико-минералогического состава, определяемого основными химическими компонентами, содержащимися в обожженном материале: кремнеземистые - определяющий химический компонент SiO_2 ; алю-мосиликатные - Al_2O_3 и SiO_2 ; магнезиальные - MgO ; магне-зиальноизвестковые - MgO и CaO ; магнезиальношпинелидные - MgO и Cr_2O_3 или Al_2O_3 ; магнезиальносиликатные - MgO и SiO_2 ; углеродистые - C; карбидкремниевые - SiC , цирконистые - ZrO_2 и Al_2O_3 или SiO_2 ; оксидные - изделия из оксидов BeO , MgO , CaO , ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 и др.; неокислородные - изделия из нитридов, боридов, карбидов (кроме SiC), силицидов и других неокислородных соединений. Внутри каждой группы огнеупоры подразделяются на виды (марки).

Кремнеземистые огнеупоры. Одним из наиболее распространенных кремнеземистых огнеупоров является *динас*, изделия из которого получают путем

обжига при температуре $1300\div 1430$ °С природных кварцитов, содержащих $93\div 98\%$ SiO_2 , с добавлением для связки известкового молока (CaO). Динасовые изделия различных сортов должны удовлетворять ряду требований: по химическому составу должны содержать не менее $93\div 96\%$ SiO_2 , огнеупорность должна быть не менее $1690\div 1720$ °С, температура начала размягчения под нагрузкой не менее $1620\div 1660$ °С, открытая пористость - не более $22\div 25\%$. Динас относится к кислым огнеупорам. Он хорошо сопротивляется действию кислых шлаков, расплавов цветных металлов и горячих газов SO_2 , CO_2 , O_2 , и H_2O . По сравнению с другими огнеупорами, динас имеет значительное термическое расширение и увеличивается в объеме при повторных нагревах. Поэтому в кладке печей делают большие температурные швы -зазоры, компенсирующие ее тепловое расширение. Динас обладает также низкой термической стойкостью ($2\div 3$ теплосмены), вследствие чего разогревать и охлаждать динасовую кладку следует медленно. Динасовые изделия используют для кладки сводов и стен рудопла-вильных, отражательных, анодных печей и др.

Кремнезём применяют как огнеупор в набивных массах для набивки подин отражательных и рафинировочных печей и для футеровки кислых конвертеров. Набивную кварцевую массу составляют из $95\div 97\%$ чистого кварцевого песка с добавлением $5\div 10\%$ огнеупорной глины и до 5% воды, а также иногда $1\div 2\%$ жидкого стекла. Путем трамбовки этой массы набивают соответствующие части печи, затем их сушат и оплавляют при $1550\div 1650$ °С. Такие набивные подины могут работать в течение нескольких лет, если их периодически осматривать и ремонтировать.

Алюмосиликатные огнеупоры. К этой группе относится самый массовый вид огнеупорных материалов - *шамот*, применяемый не только в металлургии, но и в металлообрабатывающей, химической и ряде других отраслей промышленности. Шамотом называют предварительно обогащенную и размолотую глину, основной составляющей которой является *каолинит* ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$). При обжиге (1400 °С) глина теряет воду и превращается в шамот, химическая формула которого $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. При добавлении воды шамот не восстанавливает пластичность. Полученный таким образом шамотный порошок служит добавкой к сырой глине при изготовлении шамотных изделий, а также исходным материалом для огнеупорных набивных масс, бетонов и растворов.

Шамотные изделия (в том числе кирпич) изготавливают плотными и легковесными. Шамотные огнеупоры обычной плотности (кажущаяся плотность $1800\div 2150$ кг/м³) в зависимости от чистоты исходного сырья и огнеупорности разделяются на классы А, Б и В; огнеупорность соответственно равна 1730 , 1670 и 1580 °С. Температура размягчения под нагрузкой у шамотных изделий низкая и составляет $1200\div 1400$ °С. Шамотные огнеупоры относятся к нейтральным, однако их химическая стойкость по отношению к расплавленным шлакам невысокая и интенсивно снижается с повышением температуры. Они обладают хорошей термической стойкостью ($10\div 30$ теплосмен). В соответствии с приведенными свойствами шамотные изделия применяют для кладки обжиговых печей, стен отражательных печей выше уровня расплава, топок рафинировочных котлов, для футеровки газоходов и др.

Примерно такие же свойства имеют *полукислые* огнеупоры, которые содержат не менее 65% SiO_2 и 15÷30% Al_2O_3 . Их изготавливают из огнеупорных запесоченных или полукислых глин. Отличительной особенностью полукислых изделий является хорошее постоянство объема, так как усадка глины при нагреве компенсируется увеличением объема кремнезема.

Легковесные шамотные огнеупоры имеют кажущуюся плотность от 1300 до 300кг/м³ и, следовательно, малый коэффициент теплопроводности - в 2÷7 раз меньше, чем у шамота обычной плотности. Допустимая температура их применения не превышает 1300÷1100°C, поэтому их используют для огнеупорной кладки термических электропечей и в качестве теплоизоляционных материалов для кладки металлургических печей.

В электропечах часто применяют *высокоглиноземистые* огнеупоры с содержанием свыше 45% Al_2O_3 . В зависимости от содержания Al_2O_3 различают огнеупоры: *муллито-кремнеземистые* (более 45÷60% Al_2O_3), *муллитовые* (более 62÷70 % Al_2O_3), *муллитокорундовые* (более 72÷80% Al_2O_3) и *корундовые* (более 90% Al_2O_3). С увеличением содержания Al_2O_3 повышаются огнеупорность материала, механическая прочность и химическая стойкость против действия шлаков, жидких металлов и газов. Так, огнеупорность корунда составляет 1900÷2000°C и он химически наиболее устойчив.

Магнезиальные, магнезиальноизвестковые, магнезиальношпинелидные и магнезиальносиликатные огнеупоры. Важнейшими из группы магнезиальных огнеупоров являются *магнезитовые* огнеупоры. Их получают из природного магнезита $MgCO_3$.

При нагревании природный магнезит разлагается по реакции



и при температуре обжига 1500÷1700 °C получается спекшийся магнезит, состоящий в основном из кристаллов *периклаза* MgO . В соответствии с этим магнезитовые огнеупоры содержат не менее 91% MgO . Их огнеупорность выше 2000°C и температура начала размягчения под нагрузкой составляет 1500÷1700°C. Они обладают высокой стойкостью против действия основных шлаков, жидких металлов и штейнов. Магнезитовые изделия - высококачественные огнеупоры, которые широко применяют для кладки сводов, ванн, выпускных отверстий высокотемпературных металлургических печей. Вместе с тем при сооружении печей с магнезитовой кладкой необходимо создавать температурные швы, так как магнезитовые изделия подвержены значительному расширению при нагревании, а при эксплуатации печей следует предохранять кладку от температурных колебаний, принимая во внимание низкую термическую стойкость магнезита (1÷2 теплосмены).

Магнезиальноизвестковые, магнезиальношпинелидные и магнезиальносиликатные огнеупоры получают из более распространенного сырья, чем магнезит, поэтому их часто используют в качестве заменителя последнего. К *магнезиальноизвестковым* относятся *доломитовые* огнеупоры.

Их получают путем обжига природного доломита $MgC \cdot CaCO_3$ при температуре $1550 \div 1650^\circ C$. Доломитовые огнеупоры содержат, %: MgO - $30 \div 50$; CaO - $30 \div 50$ и SiO_2 - $9 \div 12$. Их огнеупорность составляет $1800 \div 2000^\circ C$ и температура начала размягчения под нагрузкой $1550 \div 1700^\circ C$. Они обладают хорошей стойкостью к действию основных шлаков, выдерживают более 500 плавов при кислородном дутье в конвертерах. Их отрицательным свойством является склонность к поглощению влаги из воздуха при хранении на складе. Из доломита изготавливают набивные массы и кирпич для кладки подина и стен металлургических печей.

Магнезиальношпинелидные огнеупоры изготавливают путем обжига смесей измельченных магнезита и хромита (Cr_2O_3) или магнезита и глинозема. В первом случае в зависимости от соотношения процентного содержания MgO и Cr_2O_3 в смеси получают *магнезитохромитовые* (более 60% MgO и $5 \div 8\%$ Cr_2O_3), *хромомагнезитовые* ($40 \div 60\%$ MgO и $15 \div 30\%$ Cr_2O_3) и *хромитовые* (менее 40% MgO и более 30% Cr_2O_3) огнеупоры.

Перечисленные огнеупоры, особенно хромомагнезитовые, по сравнению с магнезитовыми, характеризуются лучшей химической стойкостью против действия основных шлаков и имеют удовлетворительную стойкость против кислых. Они обладают более высокой термической стойкостью и меньшим изменением объема; остальные свойства примерно аналогичны свойствам магнезита. Поэтому они с успехом заменяют в металлургических печах магнезитовые огнеупоры.

Путем обжига смеси глинозема и магнезита получают *периклазошпинелидные* и *шпинелидные* огнеупоры. Первые содержат $40 \div 80\%$ MgO и $15 \div 55\%$ Al_2O_3 , а вторые $25 \div 40\%$ MgO и $55 \div 70\%$ Al_2O_3 . Они имеют высокую огнеупорность ($1900 \div 2000^\circ C$), удовлетворительную химическую и хорошую термическую стойкость.

К *магнезиальносиликатным* огнеупорам относятся *форстеритовые* изделия, которые изготавливают из весьма широко распространенных природных силикатов магнезия: *оливинито*, *пироксенов*, *талька* и др. Форстеритовые изделия состоят в основном из *форстерита* $(MgO)_2 \cdot SiO_2$ ($> 85\%$). Они бывают обожженные и безобжиговые. Механическая прочность первых достигается в процессе обжига при $1650 \div 1700^\circ C$; вторые получают достаточную механическую прочность за счет магнезиального цемента, входящего в состав изделий и твердеющего при их сушке. Огнеупорность форстеритовых изделий составляет $1860 \div 1920^\circ C$, температура начала размягчения под нагрузкой равна $1550 \div 1570^\circ C$. Они обладают удовлетворительной химической стойкостью как к основным, так и кислым шлакам и применяются для кладки стен и сводов металлургических печей как заменители магнезитовых огнеупоров и шамота.

Углеродистые огнеупоры. Огнеупорные изделия, содержащие углерод, подразделяют на *углеродистые*, в состав которых входит в основном углерод (не менее 85%), и *углеродсодержащие*, состоящие из углерода ($5 \div 70\%$), глинозема и кремнезема (остальное). Углеродсодержащие изделия могут

работать при температуре до 1700°C , имеют хорошую термическую стойкость и являются достаточно стойкими против действия расплавленных металлов. Их применяют в основном в литейном производстве цветных металлов и сплавов (для плавильных тиглей).

Углеродистые изделия имеют высокую огнеупорность (выше 2500°C), хорошую термическую стойкость и значительные тепло- и электропроводность. Однако при высоких температурах они активно взаимодействуют с кислородом, поэтому их необходимо защищать от непосредственного соприкосновения с воздухом или оксидами. Углеродистые изделия применяют в электрических печах для плавки цветных металлов, электролизных ваннах для производства алюминия, магния и др. Из углеродистых материалов изготавливают *электроды* для дуговых и руднотермических печей.

Угольные и *графитовые* электроды изготавливают из каменноугольного и нефтяного кокса и каменноугольной смолы, добавляемой вместе с небольшим количеством пека в качестве связующего. Угольную массу тщательно перемешивают и из нее прессуют электроды, которые затем обжигают. Если обжиг проводят при $1300\div 1400^{\circ}\text{C}$, то получают угольные электроды. При температуре обжига $2000\div 2500^{\circ}\text{C}$ происходит *графитация* углерода (превращение аморфного углерода кокса в кристаллический с резким изменением его свойств), в результате чего получают графитовые электроды. Их электропроводность примерно в четыре раза выше, чем электропроводность угольных электродов, поэтому диаметр графитовых электродов может быть в два раза меньше угольных. Однако стоимость графитовых электродов значительно выше стоимости угольных.

Для руднотермических печей применяют *самоспекающиеся* электроды. Такой электрод имеет железный кожух диаметром $1\div 2$ м и высотой около $10\div 11$ м. Кожух заполняется самоспекающейся электродной массой, состоящей из антрацита, кокса и каменноугольной смолы. В процессе работы электропечи происходит спекание массы в нижней части электрода, а по мере подгорания и опускания электрода сверху к железному кожуху приваривают новую секцию и заполняют ее электродной массой. Таким образом получают непрерывный самоспекающийся электрод.

Карбидкремниевые и *цирконистые* огнеупоры. Карбид кремния или карборунд SiC служит основой *карборундовых* огнеупорных изделий. Их огнеупорность до 2000°C , температура начала размягчения под нагрузкой выше 1700°C и термическая стойкость $100\div 300$ теплосмен. Они обладают повышенной тепло- и электропроводностью, хорошо выдерживают многократный нагрев в воздушной среде без значительных окисления и деформации. Благодаря этим свойствам карборундовые материалы с успехом используют для муфелей, капсул и футеровки электропечей. Из карборунда изготавливают также силитовые и глобаровые стержни, которые служат нагревателями для электропечей сопротивления.

Цирконистые огнеупоры изготавливают на основе диоксида циркония ZrO_2 (их называют *циркониевыми* огнеупорами) или силиката циркония $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$

(цирконовые огнеупоры). Они относятся к материалам высшей огнеупорности ($2000\div 2500^{\circ}\text{C}$) и обладают высокой химической стойкостью против действия жидких металлов и шлаков. Эти огнеупоры применяют в электропечах для плавки специальных сплавов и благородных металлов.

Теплоизоляционные материалы. Из этих материалов выполняют теплоизолирующий слой в кладке печей, благодаря которому снижаются потери тепла и экономятся топливо или электроэнергия. Как правило, они не являются огнеупорными (их огнеупорность ниже 1580°C), кроме легковесных огнеупоров, рассмотренных выше. Основным требованием, которому должны удовлетворять теплоизоляционные материалы, является низкий коэффициент теплопроводности, обычно находящийся в пределах $0,02\div 0,2\text{Вт/м}\cdot\text{К}$. Теплоизолирующая способность этих материалов обусловлена их пористой структурой (пористость, как правило, более 60%). Теплоизоляционные материалы подразделяются на жесткие, волокнистые, засыпки и мастики, а также на естественные и искусственные.

К естественным жестким материалам относятся *диатомит* и *трепел*, содержащие $74\div 94\%$ SiO_2 . Изделия из них (кирпичи, плиты) получают выпиливанием из глыб осадочных пород, образованных остатками древних микроводорослей. Максимальная рабочая температура этих изделий равна 900°C . Жесткие искусственные теплоизоляционные изделия изготавливают из природного сырья, прошедшего специальную термообработку, и различных связующих материалов. К жестким искусственным изделиям относятся вермикулитовые плиты, изготавливаемые из вспученного путем нагрева *вермикулита* - минерала, представляющего собой разновидность *слюды*. Максимальная рабочая температура вермикулитовых плит 600°C . Кроме того, выпускают смешанные изделия - асбовермикулитовые, известковокремнеземистые и др.

Естественным волокнистым материалом является *асбест*, представляющий собой минерал волокнистого строения и относящийся к группе силикатов. Из него изготавливают шнур, волокно и картон, максимальная рабочая температура которых $500\div 600^{\circ}\text{C}$. Искусственные волокнистые материалы изготавливают путем распыления воздухом или паром расплава горных пород или шлака. Этим способом получают минеральную и шлаковую вату, максимальная рабочая температура которых $700\div 750^{\circ}\text{C}$.

Засыпки изготавливают путем термообработки природного сырья или из смесей отходов теплоизоляционных материалов. Например, в результате обжига диатомита получают диатомитовую крошку, а вермикулита - зоно-литовую засыпку. Смесь крошки (отходов) асбеста и диатомита называют *асбозури́том*. Засыпки применяют в качестве теплоизоляции, для пересыпки швов в кладке. Из них изготавливают также мастики, обмазки, которые наносят на наружную поверхность кладки печи для повышения её теплоизоляционных свойств.

7.3. ОБОГАЩЕНИЕ РУД ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Из руд цветных и редких металлов, обычно содержащих очень небольшой процент полезного минерала, получать металл без предварительного обогащения экономически не выгодно, а часто практически невозможно. Поэтому более 95 % добываемых руд подвергают обогащению.

Обогащением называется совокупность процессов первичной обработки минерального сырья (руд) с целью отделения всех полезных минералов от пустой породы и вредных примесей. Химический состав рудных минералов при обогащении не изменяется. В результате обогащения получают концентраты (один или несколько), промежуточные продукты и отвальные продукты (хвосты)[3].

Концентрат - продукт обогащения, содержащий больше ценного компонента по сравнению с рудой и предназначенный для дальнейшей металлургической переработки. По своему минеральному и химическому составу он должен удовлетворять определенным стандартным требованиям (кондициям). Обычно в концентрате содержание полезного минерала в десятки, а иногда и в сотни раз больше, чем в руде. Концентраты называют по основному металлу, входящему в их состав (например, свинцовый, медный и т.д.) или по основному минералу (например, ильменитовый, рутиловый, нефелиновый и т.д.). Концентрат, содержащий примерно равные количества нескольких металлов и используемый для извлечения каждого из этих металлов, называют *коллективным*.

Хвостами называют отходы обогащения, содержащие главным образом минералы пустой породы и незначительные количества полезного компонента. Хвосты - понятие условное, с развитием техники и технологии, повышением комплексности использования руд и особенно в связи с отсутствием богатых месторождений хвосты становятся не отвальным продуктом, а важными полезными ископаемыми.

Промежуточными продуктами (промпродуктами) называют такие продукты обогащения, в которых содержание полезных компонентов меньше, чем в концентрате, и больше, чем в хвостах и руде. Промпродукты должны подвергаться дальнейшему обогащению или специальным химико-металлургическим методам переработки.

Результаты обогащения оцениваются несколькими показателями: извлечением, выходом, степенью обогащения.

Извлечением называется отношение количества полезного компонента, переведенного в концентрат, к его количеству в руде, выраженное в процентах. Извлечение характеризует полноту перевода полезного компонента из руды в концентрат и является одним из важнейших технологических показателей работы обогатительной фабрики.

Выходом называется отношение массы какого-либо продукта обогащения к массе перерабатываемой руды, выраженное в процентах.

Содержание полезного компонента в концентрате характеризует его качество. Отношение содержания полезного компонента в концентрате к содержанию его в руде называется *степенью обогащения*.

Руда при переработке на обогатительной фабрике проходит различные процессы, которые по своему назначению можно разделить на подготовительные, собственно обогатительные и вспомогательные.

Подготовительные процессы имеют целью подготовить руду к обогащению. Эта подготовка включает прежде всего операции уменьшения размеров кусков руды - дробление и измельчение и связанную с ними классификацию руды на грохотах, в классификаторах и гидроциклонах. Конечная крупность измельчения определяется крупностью вкрапленных в пустую породу ценных минералов.

К собственно обогатительным процессам относятся процессы разделения руды по физическим и физико-химическим свойствам минералов, входящих в ее состав. К этим процессам относятся гравитационное обогащение, флотация, магнитная и электрическая сепарация и др.

Поскольку многие процессы обогащения проводятся в воде, возникает необходимость обезвоживания продуктов обогащения путем сгущения, фильтрования и сушки. Сущность этих вспомогательных процессов рассмотрена ранее (Глава 6).

Дробление, грохочение и измельчение[3,4]. Обычно процесс дробления осуществляют в несколько стадий и перед каждой стадией мелкие куски руды во избежание их переизмельчения отделяют от крупных методом классификации. Каждая стадия характеризуется *степенью дробления* i , т.е. отношением диаметра максимальных кусков руды, поступающих на дробление D_{max} , к диаметру максимальных кусков руды в продукте дробления d_{max} :

$$i = D_{max} / d_{max} \quad (7.2)$$

Для дробления материала, имеющего разные физические свойства и размеры, применяются разнообразные типы дробильных машин. Дробление в дробилках и измельчение в мельницах производят различными способами, из которых наиболее широкое распространение получили раздавливание, раскалывание, удар и истирание.

Дробильные машины по своему назначению можно разделить на *дробилки крупного, среднего и мелкого* дробления и на *аппараты тонкого измельчения*. На обогатительных фабриках для дробления руд цветных, редких и благородных металлов применяется следующая дробильная аппаратура: для крупного дробления - щековые и конусные дробилки; для среднего дробления – конусные (виброконусные) дробилки; для мелкого дробления - короткоконусные и валковые дробилки; для тонкого измельчения - шаровые, стержневые и рудногалечные мельницы и мельницы самоизмельчения.

Щёковые дробилки применяются для крупного, иногда - для среднего дробления. В щековых дробилках дробление руды производится в момент

приближения подвижной щеки к неподвижной. Подвижная щека в разных конструкциях дробилок совершает простые и сложные движения.

Конусные (виброконусные) дробилки подразделяются на дробилки для крупного, среднего (стандартные) и мелкого (*коротко-конусные*) дробления. Дробление руды в них осуществляется непрерывным раздавливанием с изгибом и истиранием в момент приближения подвижного конуса к неподвижному[3].

Валковые дробилки используют для среднего и мелкого дробления твёрдых горных пород. Их устанавливают после щековых и конусных дробилок, они дают наиболее равномерный по крупности продукт. Валковые дробилки применяются преимущественно на обогатительных фабриках, перерабатывающих оловянные, вольфрамовые и другие руды, содержащие хрупкие полезные минералы. В валковых дробилках куски руды измельчаются раздавливанием между двумя валками (гладкими, зубчатыми, реже - рифлеными), вращающимся навстречу друг другу.

К дробилкам ударного действия относятся *молотковые* и *роторные* дробилки, применяемые для дробления таких хрупких материалов как известняк, уголь, асбестовые руды и др. В этих дробилках ударные инструменты (молотки - в молотковых, била - в роторных) установлены на роторе.

После дробления руда поступает на операцию *грохочения* - процесса разделения (*классификации*) руды на классы по крупности. При грохочении руда, представляющая собой смесь кусков различной крупности, пропускается через одно или несколько сит или решёток с отверстиями определенного размера. Продукт, прошедший через сито, называется подрешётным и обозначается знаком "минус", например -10мм; продукт, оставшийся на сите (надрешётный), обозначается знаком "плюс", например +10мм. *Грохоты* различной конструкции, от самых простых до очень сложных, можно классифицировать на следующие типы: *неподвижные колосниковые; плоскокачающиеся; полувибрационные или гирационные; вибрационные или инерционные* с простым и двойным дебалансом, *самоцентрирующиеся и резонансные; барабанные; валковые; дуговые*. Грохочением разделяют дробленый материал по крупности, но не по содержанию компонентов руды.

Каждая стадия дробления включает в себя операцию грохочения (предварительного или поверочного). Схема дробления включает в себя от одной до четырех стадий.

Измельчение руды является последней стадией процесса уменьшения крупности руды перед её обогащением. В зависимости от формы барабана *мельницы* бывают *цилиндрические и конические*, а в зависимости от рода дробящих тел они подразделяются на *шаровые, стержневые, галечные и самоизмельчения*. Руда в мельницах измельчается не только под действием удара падающих при вращении мельницы дробящих тел, но и истирается между дробящими телами и внутренней поверхностью мельницы. Измельчение бывает *мокрым и сухим*.

В отличие от грохочения, разделяющего материал по крупности, *гидравлическая классификация* делит материал на классы по равнопадаемости, то есть каждый класс, полученный при гидравлической классификации, содержит

крупные зерна легких минералов и мелкие зерна тяжёлых минералов, имеющие одинаковые скорости падения в воде.

Гидравлическая классификация может быть самостоятельной, подготовительной или вспомогательной операцией. Как самостоятельная операция гидравлическая классификация применяется при дезинтеграции и отмывке крупного материала от глинистых и илистых частиц перед обогащением железных, марганцевых, золотосодержащих, вольфрамовых, оловянных и других руд и россыпей. В качестве подготовительной операции гидравлическая классификация применяется при подготовке материала перед его обогащением гравитационными методами, а в качестве вспомогательной операции - при тонком измельчении руд.

Гидравлическая классификация осуществляется в аппаратах, называемых *классификаторами*. При обогащении руд цветных и редких металлов применяются следующие классификаторы:

- *гидравлические* - обычно состоят из четырёх-шести и более камер. Каждая из них имеет различную скорость восходящей струи воды и стесненное падение зёрен. Они применяются для разделения измельченного материала на ряд классов по равнопадаемости перед обогащением руды гравитационными методами;

- *конусные* - применяют для обезвоживания мелкого материала и для разделения его на пески и шламы;

- *механические* - применяют для разделения измельченного материала на пески, возвращаемые в мельницы на доизмельчение, и более мелкий продукт (*слив*), готовый для обогащения (обычно для флотации);

- *центробежные (гидроциклоны)* разделяют материал на пески и шламы.

К подготовительным операциям относятся также *промывка* и *дезинтеграция*, применяемые при обогащении руд и особенно россыпей, содержащих глину, которая цементирует минералы и затрудняет гравитационное обогащение. Наиболее часто промывка и дезинтеграция применяются при обогащении россыпных месторождений алмазо- золотосодержащих, оловянных, вольфрамовых и титановых руд, в которых полезные минералы плотно сцементированы глиной и песком. Для эффективного обогащения россыпей необходимо освободить ценные минералы от глины и песка путём разрыхления всей массы руды и последующей промывки и удаления глинистого материала. После промывки, дезинтеграции и удаления глины руда подвергается гравитационному обогащению. В схемах обогащения россыпей обычно применяется мокрая дезинтеграция, которая производится в *корытных мойках*, *мойках-дезинтеграторах*, *бутах*, *скрубберах* и *скруббер-бутах*.

Исходя из различий физических и физико-химических свойств минералов применяют различные методы обогащения.

7.3.1. ГРАВИТАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Гравитационные методы обогащения основаны на различии плотностей, размеров и форм минералов и различной скорости и характере движения их в среде под действием силы тяжести и сил сопротивления. Разделение минералов по плотности можно производить в воде, воздухе и тяжёлых средах. К гравитационным процессам относятся:

- *обогащение в тяжёлых средах* (суспензиях), в которых легкие минералы всплывают на поверхность, а тяжелые - тонут. Этот процесс применяется главным образом к рудам с крупной вкрапленностью полезных минералов;
- *отсадка-разделение минералов под действием вертикальной струи воды или воздуха*;
- *обогащение на концентрационных столах*, связанное с разделением минералов под действием движения стола и потока воды, текущей по наклонной плоскости стола;
- *обогащение на шлюзах*, где разделение минералов происходит под действием потока воды и улавливания тяжёлых минералов покрытием дна шлюзов;
- *обогащение на винтовых, струйных и конусных сепараторах*, где разделение происходит под действием потока воды, движущейся по наклонной поверхности.

Гравитационные методы широко применяются при обогащении руд и россыпей редких и благородных металлов.

7.3.2. ФЛОТАЦИЯ

Флотация основана на различии физико-химических свойств (*смачиваемости*) поверхности минералов и на избирательном прилипании частиц минералов к поверхности раздела двух фаз (обычно к поверхности пузырьков воздуха). Применяя различные *флотационные реагенты (собиратели, депрессоры и активаторы)*, можно искусственно изменять смачиваемость поверхности минерала. Плохо смачиваемые водой (гидрофобные) частицы прилипают к пузырькам воздуха, всплывают на поверхность пульпы и образуют минерализованную пену. Хорошо смачиваемые водой (гидрофильные) частицы к пузырькам воздуха не прилипают и остаются в объёме пульпы.

Флотируемость различных минералов зависит от способности поверхности минералов смачиваться водой. Эту способность можно изменять искусственно, применяя флотационные реагенты. В принципе все минералы могут быть сфлотированы, если их поверхность будет для этого подготовлена. Если поверхность минералов смачивается водой, то к ней не сможет прилипнуть пузырёк воздуха, и минерал не будет флотироваться. Если же поверхность минерала не смачивается водой, то к ней легко прилипает пузырёк воздуха и комплекс минерал-пузырёк легко всплывает на поверхность пульпы, то есть минерал флотируется.

Путём подбора флотационных реагентов можно создать такие условия, при которых одни минералы будут флотироваться, а другие нет, т.е. создать условия для селективного разделения этих минералов.

Например, если в полиметаллической руде содержатся одновременно галенит, халькопирит, сфалерит и пирит, обладающие одинаковой природной флотируемостью, то во флотационной пульпе за счёт применения различных флотационных реагентов создаются такие условия, при которых эти минералы выделяются в самостоятельные концентраты.

Флотация в настоящее время является основным и наиболее совершенным методом обогащения полезных ископаемых. Она применяется при обогащении более 90% добываемых руд цветных металлов, большого количества руд редких, чёрных, благородных металлов и неметаллических полезных ископаемых.

Широкое применение флотационного процесса объясняется большими преимуществами его перед другими методами: возможностью перерабатывать бедные руды с низким содержанием металлов, например меди ниже 1%, олова и вольфрама до 0,1%, молибдена до 0,01% и т.п.; возможностью комплексно перерабатывать сложные, например полиметаллические руды, содержащие свинцовые, цинковые, медные и другие минералы; возможностью эффективно перерабатывать тонковкрапленные руды, содержащие зёрна ценных минералов размерами до 0,1 и даже до 0,01мм, тогда как гравитационное обогащение на столах и отсадочных машинах эффективно лишь для руд с вкрапленностью ценных минералов более 0,5мм и лишь при значительной разнице плотностей минералов.

После измельчения до необходимой крупности и обработки флотационными реагентами руда подвергается флотации в аппаратах, называемых *флотационными машинами*.

Во флотационных машинах частицы минералов сталкиваются с пузырьками воздуха. Гидрофобные частицы прилипают к ним и выносятся на поверхность пульпы в виде минерализованной пены, которая самотёком или пеносъёмниками удаляется в желоб для пенного продукта (концентрата). Гидрофильные минералы пустой породы остаются в камере и удаляются через хвостовое отверстие машины.

Применяемые в практике флотационные машины классифицируют в зависимости от способа аэрации пульпы, то есть способа насыщения пульпы воздухом и способа перемешивания пульпы. По этим признакам все машины делят на три большие группы - *механические, пневмомеханические и пневматические*.

7.3.3. ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ МЕТОДЫ

Электромагнитный метод обогащения основан на различии магнитных свойств минералов. Он широко применяется при обогащении железных и марганцевых руд, так как полезные минералы, входящие в составы этих руд, являются магнитными. Кроме того, этот метод применяется при доводке коллективных редкометаллических концентратов, содержащих магнитные

минералы, например ильменит, *франклинит* $(Zn, Mn) \cdot Fe_2O_3$, *монацит* $(Ce, La)[PO_4]$, а также при разделении вольфрамо-оловянных концентратов, в которых магнитным минералом является вольфрамит, а немагнитным - касситерит.

Магнитная восприимчивость является одним из основных магнитных свойств тел. Все минералы в зависимости от величины удельной магнитной восприимчивости χ можно разделить на три группы:

- сильномагнитные минералы, удельная магнитная восприимчивость которых более $2,8 \cdot 10^5 \text{ м}^3/\text{кг}$. К этим минералам относятся магнетит, франклинит и пирротин;
- слабомагнитные минералы с удельной магнитной восприимчивостью от $7,5 \cdot 10^{-6}$ до $1,26 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{кг}$. В эту большую группу минералов входят оксиды, гидроксиды и карбонаты железа, марганца, а так же ильменит, вольфрамит, биотит $K(Mg, Fe)_3(OH, F)_2[AlSi_3O_{10}]$ и др.;
- немагнитные минералы обладают удельной магнитной восприимчивостью менее $1,26 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{кг}$. К ним относятся кварц, полевые шпаты (алюмосиликаты K, Na, Ca, Ba), циркон $ZrSiO_4$, рутил и др.

Отделение магнитных минералов от немагнитных происходит в магнитном поле под воздействием магнитной силы притяжения. Частицы с различными магнитными свойствами перемещаются в магнитном поле по различным траекториям, что позволяет отделять магнитные частицы в магнитный продукт, а немагнитные - в немагнитный.

Постоянные естественные магниты создают магнитные поля небольшой напряженности и могут применяться только для обогащения руд, содержащих сильномагнитные минералы. Поэтому в магнитных сепараторах обычно применяются электромагниты, создающие поле высокой напряженности и большой силы.

Применяемые в настоящее время магнитные сепараторы классифицируются в зависимости от напряженности создаваемого магнитного поля, способа сепарации (сухой или мокрый), способа подачи исходного питания, направления движения руды и продуктов обогащения, конструктивных особенностей.

В зависимости от напряженности магнитного поля сепараторы подразделяются на две большие группы:

- для обогащения сильномагнитных руд с напряженностью магнитного поля $80 \div 120 \text{ кА/м}$, $(1000 \div 1500 \text{ Э})$.
- для обогащения слабомагнитных руд с напряженностью магнитного поля $800 \div 1600 \text{ кА/м}$, $(10000 \div 20000 \text{ Э})$.

Сепараторы с сильным магнитным полем применяются как для *сухого*, так и для *мокрого* обогащения тонкоизмельчённых руд, а сепараторы со слабым полем используются обычно для сухого обогащения крупной руды и для мокрого обогащения мелкой руды.

7.3.4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Электрические методы обогащения основаны на различии величин и знака заряда минералов. Минералы, как и все твёрдые тела, обладают определенными электрическими свойствами, которые характеризуют их поведение в электрическом поле. К этим свойствам относятся *электропроводность* и *диэлектрическая проницаемость*.

По величине электропроводности принято все кристаллические тела подразделять на три группы:

- *проводники* - с электропроводностью $10^4 \div 10^5 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$;
- *полупроводники* - с электропроводностью $10^2 \div 10^{10} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$;
- *непроводники (диэлектрики)* - с электропроводностью $10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и ниже.

Минералы, как и все кристаллические тела, по электрическим свойствам относятся к одной из этих групп. Так, почти все сульфидные минералы являются хорошими полупроводниками, вольфрамит и касситерит - умеренными проводниками, а силикатные и карбонатные минералы очень плохо проводят электричество.

Физическая сущность процесса электрической сепарации заключается во взаимодействии электрического поля и минеральной частицы, обладающей определенным зарядом. Действие заряженного тела проявляется в виде сил притяжения или отталкивания, стремящихся поворачивать и перемещать эти тела по отношению к заряженному телу.

В электрическом поле заряженные частицы под действием электрических и магнитных сил движутся по различным траекториям. Это свойство используется для разделения минеральных зёрен в аппаратах, которые называются *электрическими сепараторами*. Электрические силы, действующие на минеральные частицы, пропорциональны величине заряда их и напряженности электрического поля, а механические силы пропорциональны массе частиц. У мелких частиц электрические силы больше механических, а у крупных частиц механические силы преобладают над электрическими, что ограничивает крупность материала, обогащаемого в электрических сепараторах.

В зависимости от вида электрического поля, действующих электрических сил и способа сообщения заряда частицам различают следующие электрические методы обогащения: *сепарация в электростатическом поле*, *сепарация в поле коронного разряда*, *сепарация в коронно-электростатическом поле*.

В результате обогащения руд и россыпей редких металлов обычно получают коллективные и гравитационные концентраты, которые необходимо разделить на отдельные мономинеральные концентраты. Разделение коллективных гравитационных концентратов и их доводка до кондиций достигаются применением сочетания различных методов обогащения, включающих магнитную и электростатическую сепарацию, иногда флотацию и обогащение на гравитационных аппаратах.

Электростатическая сепарация обычно применяется при доводке коллективных титано-циркониевых концентратов, которые получают при гравитационном обогащении. Такие концентраты содержат более десятка раз-

личных минералов и представляют собой сложный комплекс. Минералы-проводники, входящие в состав концентратов: ильменит, рутил, хромит $FeO \cdot Cr_2O_3$, магнетит, лей-коксен (сфен) $CaTiO \cdot [SiO_4]$; минералы-непроводники - циркон, дистен Al_2SiO_5 , кварц, турмалин $NaMg_6[B_3Al_3Si_6O_{25}(OH)_5]$, монацит и ставролит $2Al_2O[SiO_4] \cdot Fe(OH)_2$. Разделение такого сложного комплекса достигается применением большого количества операций электрической сепарации в сочетании с магнитной сепарацией и гравитацией.

Электрическая сепарация применяется также в схемах доводки коллективных оловянных, вольфрамовых и тантало-ниобиевых концентратов, при обогащении руд редкоземельных металлов и тория, кварцевого, полевошпатового сырья, фосфатных и калийных солей. Из общего числа доводочных операций электрическая сепарация обычно составляет 40÷70 %.

7.3.5. СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

К специальным методам обогащения относятся:

- *рудоразборка*, основанная на различии цвета и блеска отдельных минералов, входящих в состав руды;
- *оптическая сортировка*, основанная на прозрачности или свечении минералов, с применением фотоэлемента, рентгеновских лучей, поляризованного света;
- *радиометрическая сортировка*, основанная на различии радиоактивных свойств минералов или силе их вторичного излучения;
- *обогащение по трению*, основанное на различии коэффициентов трения минералов при движении их по плоскости;
- *обогащение по твёрдости* применяется в процессе избирательного измельчения, основано на различной твёрдости минералов, входящих в состав, например, бериллиевых руд;
- *обогащение по крупности*, основанное на различной крупности полезных минералов и пустой породы, составляющих руду. Процесс обогащения по крупности осуществляется на различных грохотах и применяется как вспомогательный при разработке россыпных месторождений золота, платины, вольфрама, титана, олова и др.;
- *обогащение по способности минералов растрескиваться при нагревании (декрепитация)*;
- *химическое и бактериальное обогащение*, основанное на способности минералов, например, сульфидов, которые окисляются и растворяются в сильно кислых растворах. При этом металлы переходят в раствор, из которого извлекаются различными химико-металлургическими методами. Присутствие в растворах некоторых типов бактерий, например тионовых, значительно интенсифицирует процесс растворения минералов.

В технологических схемах обогащения сложных комплексных руд часто используют одновременно два или три различных метода обогащения, например гравитационный и флотационный, гравитационный и магнитный и т.п.

Применяются также комбинированные методы обогащения в сочетании с гидрометаллургическими.

Для успешного применения того или иного метода обогащения необходимо наличие у минералов достаточного различия тех свойств, которые используются в данном методе.

Во вторичной металлургии цветных металлов для обогащения (сепарации) лома и отходов применяют *сухие* методы (сепарация в воздушной среде) и *мокрые* (сепарация в жидкостях). Обогащение лома и отходов цветных металлов осуществляют как для отделения засора (неметаллических материалов, черных металлов), так и для разделения смешанного металлического сырья на отдельные цветные металлы.

К сухим методам сепарации относятся: магнитные, электродинамические, электрические и пневматические.

Магнитный метод обогащения отходов цветных металлов основан на использовании различия в магнитных свойствах компонентов вторичного сырья. Магнитные сепараторы различных видов применяют для обезжелезивания стружки медных и алюминиевых сплавов, удаления магнитных материалов из продуктов дробления лома и отходов цветных металлов (бронированного кабеля, сталеалюминиевого провода, поршней, автомобильного лома), разделения смешанной стружки сплавов на медной основе (например, бронзолатунной) на группы марок сплавов.

Метод *электродинамической (ЭД)* сепарации основывается на силовом взаимодействии переменного электромагнитного поля с твёрдыми электропроводными телами с различными значениями электропроводности. В зависимости от условий взаимодействия и характера электромагнитного поля выделяют четыре класса ЭД сепараторов:

- с вращающимся магнитным полем;
- с бегущим магнитным полем линейного асинхронного двигателя;
- с неоднородным переменным магнитным полем, а также устройства, в которых сила взаимодействия возникает при перемещении электропроводных частиц относительно неоднородного магнитного поля постоянных магнитов.

ЭД сепарация позволяет с высокой эффективностью извлекать цветные металлы при небольшом содержании их в мало- или неэлектропроводных отходах. Она применяется для извлечения цветных металлов (алюминия, меди, цинка) из автомобильного лома и бытовых отходов, обогащения алюминиевого дробленого лома, алюминиевой стружки и кабельного лома. Разделение сырья, содержащего цветные металлы, методом электродинамической сепарации тем эффективнее, чем больше различие в электропроводности разделяемых материалов. Высокая эффективность разделения может быть достигнута для систем алюминий-свинец, медь-свинец, металл-неметалл.

При *электрической* сепарации сыпучих (дроблёных) отходов цветных металлов (крупность $0,05 \div 5$ мм) используются различия в эффектах взаимодействия заряженных частиц разделяемых компонентов с

электрическим полем. Электрические сепараторы классифицируются на электростатические, коронные, коронно-электростатические и трибоэлектрические. Они применяются в схемах переработки кабельной продукции для выделения меди из остатков изоляции после вибропневматической сепарации, для отделения алюминия от неметаллических материалов, для извлечения цветных металлов из бытовых отходов. Влажность разделяемых материалов при использовании электрической сепарации должна составлять менее 1 %.

Пневматический метод сепарации основан на различии в скоростях падения частиц различного размера и плотности в воздушной среде. Пневматические сепараторы различных типов:

- зигзагообразные (противоточно-поворотные),
- поперечно-поточные,
- пневмовибрационные (сочетание отсадочной машины и концентрационного стола) применяют для удаления засора (краски, текстиля, дерева и других неметаллических компонентов отходов) из дробленого продукта, обогащения дробленых отходов кабельных изделий. В последнем случае получают металлический концентрат с засором неметаллами $0,4 \div 1,5\%$ и полимерную фракцию с содержанием металла до $3,5\%$.

К мокрым методам сепарации относятся: тяжелосредные, магнитогидростатические и гидравлические.

Тяжелосредная, или сепарация в тяжёлых суспензиях, основана на разделении механической смеси материалов по их плотности в жидком гравитационном поле. Жидкая фаза - суспензия - имеет промежуточную плотность между плотностями лёгкой и тяжёлой фракций и представляет собой механическую взвесь тонкодисперсных частиц (утяжелителей) в воде. В качестве утяжелителей обычно используют магнетит, ферросилиций (в искусственных суспензиях) или оксидно-сульфатный свинец (при переработке аккумуляторного лома в самообразующихся суспензиях). Для создания во всей системе одинаковой плотности жидкость постоянно перемешивают мешалками или создают циркуляционные потоки с помощью шламовых насосов. Тяжелосредный сепаратор с искусственной суспензией, например СБС-5, предназначен для разделения смешанных отходов алюминиевых сплавов на группы марок с высоким содержанием магния (плотность $< 2650 \text{ кг/м}^3$), с высоким содержанием цинка (плотность $> 2850 \text{ кг/м}^3$) и медно-кремнистые алюминиевые сплавы промежуточной плотности.

Магнитогидростатическая (МГС) сепарация - это процесс разделения немагнитных материалов (цветных металлов) по плотности в псевдоутяжелённой магнитной жидкости, помещенной в магнитное поле. МГС сепарация осуществляется в устройствах, представляющих собой магнитную систему, в межполюсный зазор которой помещается разделительная ферромагнитная жидкость (ФМЖ). Этот метод сепарации называют также *феррогидростатической* или *магнитогравимет-рической*. Сущность магнитогидростатической сепарации заключается в том, что на твёрдые частицы различной плотности действуют различные

выталкивающие силы, возникающие в ферромагнитной жидкости при взаимодействии её с внешним неоднородным магнитным полем. С изменением напряженности магнитного поля меняется квазиплотность (кажущаяся плотность) разделяющей среды. МГС сепарацией можно разделить материалы плотностью от $1,5 \cdot 10^3$ до $20 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, тогда как в тяжёлых суспензиях - от 1500 до 4500 кг/м^3 . В качестве ФМЖ применяют, например, эмульсию керосина в воде с содержанием до 12 % магнетита и 10÷15 % стабилизатора (олеиновой кислоты).

МГС сепаратор, например ФГС-70, предназначен для разделения продуктов дробления лома автомобилей, самолетов, бытовой техники, освинцованного кабеля, радиоэлектронной аппаратуры и т.п. на отдельные цветные металлы (медь, свинец, цинк, алюминий и т.п.) или группы близких по плотности металлов и сплавов, из которых возможна выплавка марочных сплав.

При разделении механических смесей, содержащих медь и свинец, алюминий и свинец, алюминий и цинк и других, сепаратор обеспечивает получение концентратов со взаимным содержанием металлов не более 2%. При разделении смеси алюминиевых сплавов на группы марок взаимозасорение продуктов сепарации в сепараторе ФГС-70 не превышает 0,6÷1%, тогда как в других устройствах взаимозасорение составляет 3,5÷5%.

Гидравлический метод сепарации основан на различии в скоростях падения частиц различного размера и плотности не в воздушной, как пневматический, а в жидкой среде.

Магнитный, тяжёлосредный, пневматический, электростатический, электродинамический и другие виды сепарации относятся к силовым. Использование этих методов для решения задач качественной подготовки лома и отходов к металлургическому переделу выявило их существенные недостатки: низкую эффективность процессов, большой расход энергоносителей и высокие капитальные затраты. В последнее время разрабатываются и внедряются более эффективные, так называемые *информационные* методы сепарации, позволяющие получить на конечной стадии сертификационную шихту. Одним из перспективных информационных методов сепарации является радиометрический.

Радиометрическая сепарация лома и отходов цветных металлов основана на эффектах взаимодействия излучений с частицами исходного сырья. Сущность процесса состоит в том, что если на кусок или порцию исходного сортируемого материала направить поток излучения, то вещество, из которого состоит анализируемый кусок или порция материала, взаимодействуя с излучением, будет менять интенсивность или состав вторичного излучения. Регистрируя параметры вторичного излучения с помощью детектора, получают информацию о свойствах (элементном составе) анализируемого сырья.

Для обогащения и сортировки лома и отходов цветных металлов наиболее перспективными являются следующие методы радиометрического обогащения: рентгенорадиометрический, радиорезонансный, фотометрический и нейтронно-активационный.

Метод радиометрического обогащения лома и отходов цветных металлов, основанный на использовании различий для разделяемых материалов в интенсивности и спектральном составе вторичного характеристического флюоресцентного излучения, возбуждаемого рентгеновскими лучами, называется *рентгенофлюоресцентным* или *рентгенорадиометрическим*.

Радиорезонансный метод обогащения лома и отходов цветных металлов основан на использовании различий электрических и магнитных свойств разделяемых компонентов исходного сырья, проявляющихся при их взаимодействии с высокочастотным электромагнитным полем. Характер взаимодействия электромагнитного поля с кусками лома и отходов цветных металлов определяется их электрическими и магнитными свойствами. Радиорезонансный метод измерения свойств цветных металлов заключается в том, что количественная оценка этих свойств дается на основании измерения величины реакции, испытываемой источником электромагнитного поля при внесении в него контролируемого (анализируемого) материала.

Метод радиометрического обогащения, основанный на использовании различий разделяемых компонентов отходов цветных металлов в отражательной способности, называется *фотометрическим*. Обогащение кусковых отходов цветных металлов с помощью фотометрического метода может быть применено для таких смесей цветных металлов, которые существенно различаются по цвету, например: алюминий-медь, алюминий-латунь, медь-свинец и т.п.

При *нейтронно-активационной* сортировке и анализе используют различия в наведенной (искусственной) радиоактивности, возникающей при облучении отходов вторичных цветных металлов потоком нейтронов. Достоинством данного метода является значительная глубина проникновения потока нейтронов, что обеспечивает возможность многоэлементного анализа.

Лом и отходы, подаваемые на радиометрическую сепарацию, должны быть соответствующим образом подготовлены. Технология подготовки крупногабаритного, сложного лома (самолетного, бытового, электротехнического, автомобильного) включает следующие основные операции: фрагментирование, дробление, магнитную, пневматическую, электродинамическую сепарации, а также классификацию сырья по крупности (грохочение).

ГЛАВА 8

ТЕРМИНЫ И ПОНЯТИЯ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

8.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Физическая химия, как наука, объясняет химические явления и устанавливает их общие закономерности на основе принципов физики и с использованием физических экспериментальных методов.

Металлургия непосредственно опирается на физическую химию, которая обосновывает теорию химических процессов, происходящих в металлургических агрегатах, позволяет рассчитать скорости этих процессов и определить пути их интенсификации. Как любая наука, физическая химия имеет свои методы и законы, которые были выведены с использованием понятий о физико-химической (термодинамической) системе, ее состоянии и свойствах[1].

В физической химии под *системой* понимают вещество или группу взаимодействующих веществ, фактически или мысленно обособленных от окружающей среды. Если система не может обмениваться массой или энергией с внешней средой, то есть если эти параметры системы постоянны, то такая система называется *изолированной (закрытой)*. Система, которая может обмениваться с внешней средой веществом, называется *открытой*.

Система характеризуется определенным числом фаз и компонентов. *Фаза* - это однородная составная часть неоднородной физико-химической системы, ограниченная поверхностью раздела и имеющая одинаковые физические и химические свойства. Фазы, находящиеся в жидком или твердом состояниях, называются конденсированными. Фаза - более общее понятие, чем индивидуальное вещество: фаза может содержать несколько химических соединений, например, в растворе. Во многих случаях одно вещество может существовать в виде различных фаз, например, в системе лед-вода-пар существует твёрдая, жидкая и газообразная фазы одного вещества (трёхфазная система).

Компоненты - это составные части системы, химически индивидуальные вещества, которые могут существовать изолированно. Например, сплав из двух металлов - это однофазная, но двухкомпонентная система. Системы бывают гомогенными и гетерогенными.

Гомогенная - это однофазная система, обладающая одинаковыми физическими и химическими свойствами в любой части объема. Если компонентов в ней больше одного (например, раствор), то каждый компонент распределен в массе другого в виде молекул, атомов и ионов, т.е. внутри гомогенной системы нет поверхностей раздела. Составные части такой системы нельзя разделить механическим путём.

Гетерогенная система содержит как минимум две фазы, разделенные поверхностью раздела, на которой скачком изменяются одно или несколько свойств (например, композиционные материалы).

Состояние системы - это совокупность всех её химических и физических свойств, то есть таких параметров, как объём, давление, температура, концентрация и др. Иными словами, свойства (параметры) системы определяют её состояние. Свойства вещества делятся на интенсивные и экстенсивные.

Интенсивные свойства не зависят от количества вещества (температура, давление) и определяют специфические особенности вещества в данном состоянии. Величины интенсивных свойств в различных частях системы стремятся к выравниванию.

Экстенсивные свойства прямо пропорциональны количеству вещества (объём, масса). Величины экстенсивных свойств системы аддитивно складываются из величин экстенсивных свойств составляющих ее частей.

Состояние системы называется *равновесным*, когда её параметры с течением времени самопроизвольно (при постоянных внешних условиях) не изменяются.

Система находится в равновесии, если для всех её точек соблюдаются следующие условия: постоянство и равенство давления (механическое равновесие) и температуры (термическое равновесие), неизменность состава и строения фаз и невозможность их самопроизвольного изменения со временем (химическое равновесие). Состояния, характеризуемые неравномерным и изменяющимся во времени распределением свойств внутри фаз (температуры, давления и состава), относятся к *неравновесным*.

Равновесие в системе может быть *устойчивым (стабильным)*, когда переход из одного равновесного состояния в другое связан с затратой работы извне (пример – переход шарика из лунки на плоскую поверхность).

Неустойчивое (метастабильное) равновесие, это когда переход в другое состояние не связан с приложением работы извне (примеры - шарик на вершине сферы, пересыщенные растворы и пар, переохлажденная жидкость). Из термодинамики известно, что самопроизвольно, то есть без затраты работы извне, любая система, в том числе химическая, может переходить только в более устойчивое состояние. Иными словами, система, предоставленная самой себе, стремится к состоянию равновесия, которое характеризуется минимумом свободной энергии.

Частным случаем равновесного состояния является *фазовое равновесие*, при котором вещество переходит из одной фазы в другую без изменения химического состава (например, кристаллизация металла из расплава). Фазовые равновесия нагляднее всего представляются в виде так называемых диаграмм состояния (фазовых диаграмм). Это графические изображения всех возможных фазовых состояний термодинамической системы в пространстве основных параметров состояния (для однокомпонентной системы - на плоскости в координатах давление-температура). Теоретической основой построения и интерпретации диаграмм состояния, наряду с общим условием фазового

равновесия (равенством химических потенциалов каждого из компонентов во всех содержащих этот компонент сосуществующих фазах), является правило фаз.

Правило фаз Гиббса представляет собой общий закон для систем с любым числом компонентов, при помощи которого можно определить число фаз. Оно выражается соотношением:

$$c = k + n - m, \quad (8.1)$$

где, k - число независимых компонентов равновесной системы (число индивидуальных веществ, входящих в систему, за вычетом числа химических уравнений, связывающих эти вещества);

m - число фаз;

n - число параметров, определяющих равновесие;

c - число независимых способов, которыми можно изменить состояние системы при изменении параметров состояния (число термодинамических степеней свободы, или вариантность системы).

Чаще всего состояние системы может изменяться лишь при изменении температуры и давления; в этом случае правило фаз принимает вид:

$$c = k + 2 - m \quad (8.2)$$

Поскольку число степеней свободы не может быть меньше нуля, из уравнения правила фаз следует, что $k+2 \geq m$, то есть число фаз при равновесии не может превышать $k+2$.

Отсюда, для однокомпонентной системы максимальное число фаз равно трём ($m=k + 2 - c = 1 + 2 - 0 = 3$), для двухкомпонентной системы - четырём ($m=2 + 2 - 0 = 4$) и т.д.

При $c=0$ система называется *инвариантной*, когда изменение любого из параметров состояния приводит к изменению числа фаз. При $c=1$ - *моновариантной*, когда один из параметров может быть изменён без изменения числа фаз, а при $c = 2$ - *дивариантной* оба параметра (температуру и давление) можно менять в определенных пределах без изменения числа фаз, находящихся в равновесии.

На диаграммах состояния однокомпонентных систем, когда области существования фаз соответствуют дивариантному равновесию; линии, определяющие граничные условия сосуществования двух фаз, - моновариантному; тройная точка - инвариантному.

Всякое изменение состояния системы, то есть изменение её свойств (параметров) называется *процессом*. Процессы делятся на *изотермические*, которые протекают при постоянной температуре, *изобарные* протекают при постоянном давлении, *изохорные* - при постоянном объёме и *адиабатные*, когда отсутствует теплообмен с внешней средой. Кроме того, различают *обратимые* процессы, при которых система может быть возвращена в первоначальное состояние без каких-либо остаточных изменений в окружающей среде, и

необратимые, когда возвращение системы в первоначальное состояние сопровождается остаточными изменениями в окружающей среде.

Любое равновесие в реакции носит динамический характер, т.е. скорость прямого процесса при равновесии равна скорости обратного процесса:



8.2. ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Одним из основных методов, которые использует физическая химия, является химическая термодинамика.

Термодинамика - это наука о взаимных превращениях различных видов энергии. Она устанавливает законы этих превращений, а также направление самопроизвольного течения различных процессов в данных условиях. Термодинамика является опытной и формальной дисциплиной. Все законы и понятия формулируются в термодинамике как результат описания опыта без проникновения в молекулярный механизм процессов. Это обуславливает ограниченность её применения, несмотря на большую практическую целесообразность ее методов расчёта.

Основными объектами термодинамики являются энергетические балансы и вопросы равновесия. Первая группа вопросов потребовала формулировки первого закона (начала), а вторая - второго и третьего законов (начал) термодинамики.

Химическая термодинамика, как часть термодинамики в приложении к физико-химическим превращениям, изучает химические реакции и физико-химические процессы с помощью термодинамических методов. Кроме того изучаются зависимости термодинамических свойств веществ от их состава, агрегатного состояния и внешних параметров - температуры, давления и др. В узком смысле под химической термодинамикой часто понимают учение о *химическом равновесии*, основными задачами которого являются предсказание направления химической реакции, её выхода и равновесного состава реакционной смеси в зависимости от исходного состава, температуры и давления. Если термодинамический расчёт указывает на принципиальную осуществимость рассматриваемого процесса, то подбор условий, обеспечивающих его протекание с достаточной скоростью, осуществляется экспериментальным путём с использованием законов химической кинетики и представлений теории катализа. Учение о химическом равновесии неразрывно связано с другими разделами химической термодинамики - термохимией, термодинамикой растворов, теорией фазового равновесия, учением об электродных потенциалах.

Наибольшее распространение в химической термодинамике получил разработанный Дж. Гиббсом метод термодинамических потенциалов, в котором числа молей компонентов термодинамической системы играют роль независимых переменных при определении состояния различных фаз этой системы. Для систем, в которых происходят химические реакции, более удобен и получает всё большее

распространение вариант метода Гиббса, предложенный Т.Де Донде, который основан на введении понятий *степень полноты реакции*, как независимой переменной, и *химического сродства*, как функции состояния системы. Связь между методами Гиббса и Де Донде обеспечивается возможностью выражения химического сродства реакции через химические потенциалы веществ, участвующих в реакции.

Основополагающий вклад в химическую термодинамику внесен также Г.И.Гессом - основной закон термохимии; Г.Гельмгольцем -применение второго начала термодинамики к химическим реакциям; Я.Вант-Гоффом (термодинамика химических реакций и растворов; А.Ле-Шателье - принцип смещения равновесия; В.Нерстом - третье начало термодинамики; Г.Льюисом - метод термодинамических активностей; И.Пригожиным -неравновесная термодинамика систем с химическими реакциями.

Любая физическая величина, значение которой определяется термодинамическими свойствами системы в данный момент времени, то есть ее термодинамическим состоянием, независимо от того, как это состояние достигнуто, называется *функцией состояния системы*. Особую роль играют функции состояния, при помощи которых можно в явном виде выразить все термодинамические свойства системы. Такие функции называются *характеристическими*; наиболее часто применяются следующие пять из них: *внутренняя энергия U, энтальпия H, энтропия S, энергия Гиббса G и энергия Гельмгольца A*.

Термодинамические функции связаны между собой уравнениями Гиббса-Гельмгольца, например:

$$A = U + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V, n_i} \quad (8.4)$$

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} \quad (8.5)$$

где, T - термодинамическая температура,

V - объём,

p -давление,

n_i - числа молей каждого из k компонентов системы ($i = 1, 2, \dots, k$).

Эти уравнения служат основой экспериментального определения термодинамических функций в различных процессах. Сущность термодинамических функций выясним при рассмотрении законов термодинамики.

Первое начало термодинамики (ПНТ) - частный случай общего закона сохранения энергии для процессов, сопровождающихся тепловыми явлениями. ПНТ в применении к термодинамическим процессам устанавливает, что если в каком-нибудь процессе энергия одного вида исчезает, то вместо неё появляется энергия в другой форме в количестве, строго эквивалентном первому, откуда следует, что в любой изолированной системе запас энергии сохраняется постоянным. Этот закон устанавливает связь между изменением внутренней

энергии и полученной или выделенной системой энергией. Согласно ПНТ, термодинамическая система характеризуется функцией состояния - внутренней энергией. *Внутренняя энергия* системы U складывается из кинетической энергии движущихся молекул и атомов и потенциальной энергии взаимного притяжения и отталкивания молекул. Наряду с этими составляющими, в запас внутренней энергии входят энергия электронов, внутриядерная энергия и др.; во внутреннюю энергию не входят потенциальная энергия, обусловленная положением системы в пространстве, и кинетическая энергия системы как целого. Абсолютное значение внутренней энергии веществ неизвестно, так как нельзя привести систему в состояние, лишенное энергии, поэтому при расчетах используют изменения этой функции.

Когда система участвует в тех или иных процессах, то её внутренняя энергия естественно изменяется. Однако изменения (ΔU) зависит только от энергии начального (U_1) и конечного состояний (U_2), а не от пути, по которому протекает процесс:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (8.6)$$

Изменение внутренней энергии может происходить только вследствие подвода (или отвода) энергии из окружающей среды в форме теплоты, работы или в результате переноса некоторого количества вещества. Другими словами, теплота Q , поглощенная системой, идёт на изменение её внутренней энергии ΔU и на совершение работы W :

$$Q = \Delta U + W. \quad (8.7)$$

Это уравнение представляет собой аналитическую формулировку ПНТ, которое лежит в основе большинства уравнений химической термодинамики.

При химических реакциях происходят глубокие качественные изменения в системе, рвутся связи в исходных веществах и возникают новые связи в конечных продуктах. Эти изменения сопровождаются поглощением или выделением энергии, которой в большинстве случаев является теплота. Теплота, выделенная или поглощенная системой при протекании в ней химической реакции при условии, что данная система не совершает никакой работы, кроме работы расширения, а температура продуктов реакции равна температуре исходных веществ, есть *тепловой эффект реакции*. Раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, называется *термохимией*. Реакции, сопровождающиеся выделением теплоты, называют *экзотермическими*, поглощением теплоты - *эндотермическими*.

При постоянном объёме (изохорно-изотермический процесс) тепловой эффект реакции равен изменению внутренней энергии системы:

$$Q_r = \Delta U, \quad (8.8)$$

при постоянном давлении (изобарно-изотермический процесс) - изменению энтальпии:

$$Q_p = \Delta H \quad (8.9)$$

Энтальпия (теплосодержание), H - функция состояния термодинамической системы:

$$H = U + pV. \quad (8.10)$$

Как и внутренняя энергия, энтальпия принципиально не может быть измерена, поэтому на практике определяют её изменения. Изменение энтальпии (ΔH) не зависит от пути процесса, так как изменения p и V определяются только начальным и конечным состояниями системы. Изменение энтальпии в изобарном процессе равно его тепловому эффекту (отсюда название "*теплосодержание*"). Энтальпия широко используется в химии: через разность энтальпий продуктов и исходных веществ выражают тепловые эффекты реакций.

Ещё одной термодинамической характеристикой системы является *теплоёмкость*.

Теплоёмкость - это мера увеличения внутренней энергии при постоянном объёме или энтальпии при постоянном давлении. В химической термодинамике используют понятие *мольных* (или *молярных*) теплоёмкостей:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{и} \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (8.11)$$

где, C_V и C_p - молярная теплоёмкость соответственно при постоянном объёме и постоянном давлении.

Теплоёмкость связана с внутренней энергией и энтальпией соотношениями:

$$\Delta U_{T_1}^{T_2} = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad \text{и} \quad \Delta H_{T_1}^{T_2} = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (8.12)$$

Последние соотношения справедливы для любых веществ и любого агрегатного состояния.

Термохимические расчеты основаны на *законе Гесса*: тепловой эффект реакции зависит только от природы и физического состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода. Он справедлив для реакций, протекающих при постоянном объёме или при постоянном давлении. Закон Гесса является прямым следствием ПНТ, так как при постоянных значениях объёма и давления теплота процесса определяется изменением функций состояния U и H .

В термодинамических расчётах часто применяют следствие из закона Гесса: тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ в уравнении реакции.

Теплота образования - это тепловой эффект образования соединения из простых веществ в их стандартных состояниях (298,16К и 1атм = 0,981•10⁵Па).

Она является основной формой представления термохимических данных в справочных таблицах и используется для выражения тепловых эффектов реакций. Теплоты образования принято определять при постоянном давлении; в этом случае их обычно называют стандартными энтальпиями образования $\Delta H_{обр}^0$.

Тепловой эффект реакции зависит от температуры по *уравнениям Кирхгофа*. Они показывают, что температурный коэффициент теплоты реакции (ΔH или ΔU) равен разности мольных теплоёмкостей (Δc_p или Δc_v) реагентов в конечном и исходном состояниях системы. Для нахождения теплового эффекта при заданной температуре T_2 необходимо знать его величину при какой-то другой температуре T_1 (например, стандартной) и зависимость теплоёмкостей веществ, участвующих в реакции, от температуры в интервале между T_1 и T_2 .

Резюмируя вышеизложенное, можно сказать, что первое начало термодинамики позволяет выразить изменения внутренней энергии и энтальпии системы непосредственно через теплоты протекающих в ней химических реакций. Однако ПНТ, характеризуя балансы тепловых процессов, не может дать указаний о том, в каком направлении они будут протекать в действительности. Область применения ПНТ ограничена макроскопическими системами, для которых имеет смысл термодинамическое описание.

Второе начало термодинамики (ВНТ) определяет возможность и направление самопроизвольных (без затраты работы извне) процессов в рассматриваемой системе при заданных условиях (параметрах) и положение равновесия. При этом параметры выступают как факторы интенсивности, характеризующие потенциал данного вида энергии (температура, давление, потенциал электрического заряда, химический потенциал и т.п.), и факторы ёмкости (количество вещества, объём и т.п.). Для изолированных систем критерием самопроизвольного совершения процессов служит возрастание энтропии системы. ВНТ устанавливает существование энтропии, как функции состояния системы, и определяет для всех протекающих в природе процессов соотношение между энтропией и теплотой.

Энтропия S отражает движение частиц вещества и является мерой неупорядоченности системы. Она возрастает с увеличением движения частиц при нагревании, испарении, плавлении, расширении газа. Процессы, связанные с упорядочением системы (конденсация, кристаллизация, сжатие, полимеризация), ведут к уменьшению энтропии. Математическое выражение ВНТ представлено уравнением (8.13):

$$dS = \delta Q/T, \quad (8.13)$$

где, dS - приращение энтропии;

δQ - количество теплоты, полученной системой в элементарном изотермическом процессе;

T - температура.

В изолированных системах, при любых обратимых (идеальных) процессах, энтропия не изменяется. При необратимых (реальных) процессах энтропия возрастает, то есть $dS > \delta Q/T$ -закон возрастания энтропии. Условием термодинамического равновесия в таких системах является, следовательно, максимальное значение энтропии. Статистический смысл закона возрастания энтропии, согласно которому энтропия замкнутой системы может только увеличиваться, заключается в том, что состояние равновесия есть максимально неупорядоченное с микроскопической точки зрения состояние, имеющее наибольшую вероятность. Переход системы из неравновесного состояния в равновесное есть переход из менее вероятного состояния в более вероятное.

Энтропия, как функция состояния системы, обладает свойством *аддитивности*, поэтому изменение энтропии ΔS в химической реакции определяется вычитанием из суммы энтропий продуктов реакции суммы энтропий исходных веществ.

На практике большинство процессов протекает в неизолированных системах с теплообменом и изменениями объёма и давления. Для этих случаев ВНТ вводит ещё две функции состояния.

Свободная энергия при постоянном объёме, или *изохорно-изотермический потенциал*, или *энергия Гельмгольца* A - функция состояния системы и определяется соотношением (8.14)

$$A = U - TS, \quad (8.14)$$

где, U - внутренняя энергия,

S - энтропия,

T - абсолютная температура абсолютная или термодинамическая температура, измеряемая в Кельвинах К, связана в температурой, измеряемой в градусах Цельсия, соотношением: $T(K) = t(^{\circ}C) + 273$.

При постоянных значениях T и V свободная энергия не изменяется при обратимых процессах, а при необратимых может только убывать. Функция A может быть применена для выяснения направления процессов, протекающих, например, в автоклавах. Если в таком процессе свободная энергия уменьшается, то это означает, что он будет самопроизвольным.

В технике большинство процессов совершается не при постоянном объёме, а при постоянном давлении.

Свободная энергия при постоянном давлении, или свободная энтальпия, или *изобарно-изотермический потенциал*, или энергия Гиббса- G - функция состояния системы, определяемая равенством (8.15)

$$G = H - TS, \quad (8.15)$$

где, H - энтальпия,

T - температура,

S - энтропия.

При обратимых процессах величина G не изменяется, а при необратимых может только убывать. Следовательно, основным условием существования равновесия в системах при постоянном давлении и температуре является минимум энергии Гиббса.

Значения изменения G при образовании различных соединений из соответствующих простых веществ в стандартных условиях, которые приводятся в таблицах термодинамических величин, позволяют легко рассчитать стандартное изменение ΔG_{298}^0 для любой химической реакции. Если $\Delta G < 0$, процесс принципиально осуществим, если $\Delta G > 0$, процесс самопроизвольно проходить не может. Чем меньше ΔG , тем сильнее стремление к протеканию данного процесса и тем дальше он от состояния равновесия, при котором $\Delta G = 0$, то есть $\Delta H = T\Delta S$. Следовательно, химическое равновесие устанавливается в тот момент, когда две "противоборствующие" тенденции - энтальпийный (ΔH) и энтропийный (ΔS) факторы полностью компенсируют друг друга.

Зависимости свободной энергии при постоянном объёме (энергии Гельмгольца) и свободной энергии при постоянном давлении (энергии Гиббса) от температуры выражаются через уравнения Гиббса-Гельмгольца.

Общие соотношения, вытекающие из ВНТ, дают возможность установления условий химического равновесия. Химические реакции не протекают до полного исчезновения исходных веществ и останавливаются при достижении определенного состояния равновесия. С практической точки зрения важно знать, в какую сторону сдвинуто равновесие, так как это дает указания о возможности осуществления реакций, об устойчивости и максимально достижимом выходе конечных продуктов. Для решения подобных задач вводится понятие *константы равновесия* K .

Для реакции $A + 2B = 3D$ константа равновесия может быть выражена через парциальные давления реагирующих газов (если реакция идёт в газовой фазе):

$$K_p = \frac{p_D^3}{p_A \cdot p_B^2} \quad (8.16)$$

или через концентрации (если реакция идет в конденсированной фазе):

$$K_c = \frac{C_D^3}{C_A \cdot C_B^2} \quad (8.17)$$

При равновесии такая дробь есть величина постоянная. Иными словами, при равновесии химической реакции константа равновесия, равная отношению произведения концентраций продуктов реакций, возведённых в степени, равные стехиометрическим коэффициентам, к произведению концентраций исходных веществ, возведённых в соответствующие степени, является величиной постоянной при постоянной температуре. Из приведенных выражений следует, что константа равновесия даёт количественную оценку равновесия. Если численное значение K велико, то равновесие реакции сдвинуто в сторону образования продуктов

реакции, если оно мало, то в смеси преобладают исходные вещества. Константа равновесия количественно выражает закон действующих масс.

Химическое сродство характеризует тенденцию веществ реагировать друг с другом с самопроизвольным образованием продуктов реакции. Мерой химического сродства является изменение энергии Гиббса ΔG , определяемое уравнением

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (8.18)$$

где ΔH и ΔS - изменения соответственно энтальпии и энтропии при протекании реакции.

Значения константы равновесия связаны с соответствующими стандартными изменениями энергии Гиббса ΔG^0 рассматриваемой реакции соотношениями типа

$$\Delta G^0 = -RT \ln K, \quad (8.19)$$

где, R - газовая постоянная.

По уравнению (3.20),

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K, \quad (8.20)$$

которое является обобщением первого и второго начал термодинамики, можно рассчитать константу равновесия любой реакции через тепловые величины:

$$\ln K = \frac{\Delta G^0}{RT} \quad \text{или} \quad \lg K = \frac{\Delta G^0}{4,57T} \quad (8.21)$$

Отсюда следует, что значения константы равновесия зависят только от температуры. Эти зависимости были выведены Вант-Гоффом и называются уравнениями изобары (8.22):

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (8.22)$$

и изохоры химической реакции (8.24):

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2} \quad (8.24)$$

Из уравнения изобары (8.22) следует, что в случае эндотермических реакций, для которых ΔH^0 положительно, K_p увеличивается при возрастании температуры. Для экзотермических реакций (ΔH^0 отрицательно) K_p уменьшается при увеличении температуры, то есть эндотермические реакции протекают более полно только при относительно высоких, а экзотермические - при относительно низких температурах, когда достигается более высокое значение константы равновесия.

При качественном рассмотрении равновесий часто используется *принцип Ле-Шателье*, по которому воздействие на равновесную систему, приводящее к изменению какого-либо ее параметра, вызывает в системе процессы, противодействующие изменению этого параметра. Положение равновесия также сместится в направлении ослабления эффекта внешнего воздействия. Так, повышение (или понижение) температуры системы стимулирует тот из двух процессов (прямой или обратный), который протекает соответственно с поглощением (или выделением) теплоты. Иными словами, если в системе достигнуто равновесие, то повышение температуры способствует протеканию эндотермических, а понижение - протеканию экзотермических реакций. Однако, если равновесие не достигнуто, то с повышением температуры возрастает скорость всех реакций, что обусловлено тем, что с ростом температуры увеличивается эффективность столкновения молекул или атомов реагирующих веществ и константа скорости реакций. Повышение давления стимулирует тот из процессов, который приводит к уменьшению объема. Введение в равновесную систему дополнительного количества какого-либо реагента вызывает процессы, в результате которых концентрация этого реагента уменьшается. Поэтому добавление одного из продуктов реакции вызывает сдвиг равновесия влево, а добавление исходных веществ или удаление из зоны реакции ее продуктов способствует протеканию прямой реакции.

Таким образом, термодинамика позволяет предвидеть принципиальную возможность или невозможность осуществления разнообразных процессов. Если какой-либо процесс термодинамически возможен, то для его практического проведения необходимо выяснить, при каких условиях он происходит с достаточной скоростью, т.е. целесообразно исследовать его кинетику и произвести подбор катализатора, ускоряющего реакцию. Естественно, что если реакция термодинамически невозможна, то применение любого катализатора не позволит её осуществить.

Кинетика - учение о скоростях и механизмах химических реакций. Скорость химических реакций зависит от многих факторов, основные из которых - концентрация (давление) реагентов, температура и действие катализатора. Эти же факторы определяют и достижение равновесия в реагирующей системе.

Скорость химических реакций определяется по изменению во времени концентраций исходных, промежуточных веществ или продуктов реакции. Зависимость концентраций этих веществ от времени обычно представляется кривыми, называемыми кинетическими. Эти кривые характеризуют скорость реакции с момента создания для нее условий (например, перемешиванием или подогревом реагентов) или спустя некоторое время. По результатам математической обработки кинетических кривых можно получить кинетические параметры реакции: константу скорости, порядок реакции, энергию активации.

Константа скорости реакции - это коэффициент пропорциональности k в кинетическом уравнении, определяющем зависимость скорости реакции от концентраций реагентов и порядков реакций по соответствующим реагентам. Константа скорости равна скорости реакции при концентрации реагентов, равных единице; она количественно характеризует реакционную способность веществ в

данных условиях (температура, среда). Её зависимость от температуры выражается уравнением Аррениуса (8.25):

$$k = A \exp(-E / RT) \quad (8.25)$$

где, A и E - соответственно предэкспоненциальный множитель и энергия активации реакции.

Порядок реакции для элементарных реакций - целочисленная величина (1,2 или 3), совпадающая с молекулярностью (число исходных частиц, одновременно взаимодействующих друг с другом и подвергающихся химическому превращению в одном элементарном акте простой реакции). Для сложных реакций общий (или суммарный) порядок может быть дробным, а также отрицательным числом. Порядок реакции зависит от её механизма и может изменяться с температурой и давлением.

Энергия активации - средняя избыточная энергия E (по сравнению со средней энергией движения), которой должны обладать реагирующие частицы (атомы, молекулы), чтобы преодолеть потенциальный барьер, разделяющий исходное и конечное состояния системы. Энергию активации обычно определяют по зависимости константы скорости k реакции от температуры T . согласно уравнению Аррениуса, тангенс угла наклона прямой в координатах $\lg k - 1/T$ равен $E/4,575$. Различают истинную и наблюдаемую (кажущуюся, эффективную) энергию активации в зависимости от того, истинную или наблюдаемую константу скорости реакции определяют в эксперименте. Для сложных реакций наблюдаемая энергия активации может включать, помимо энергий активации элементарных реакций, тепловые эффекты отдельных стадий. Для обратимых реакций разность значений энергий активации прямой и обратной реакций равна тепловому эффекту.

Согласно *третьему началу термодинамики* (ТНТ), энтропия индивидуальных кристаллических веществ в состоянии равновесия при $T=0$ может быть принята равной нулю, а при любом другом состоянии вещества его энтропия больше нуля. Из этого (второго) утверждения ТНТ может быть выведено и первое: при приближении температуры к абсолютному нулю величины теплоемкостей всех тел становятся равными нулю. Эти два утверждения и являются выражением ТНТ. Значения энтропии веществ, отсчитанные от этого уровня, называются абсолютными и приводятся в справочниках термодинамических свойств. ТНТ позволяет рассчитывать условия равновесия химических реакций на основании только калориметрических (термических) данных (так называемый метод абсолютных энтропий).

Следует отметить, что несмотря на большое значение ТНТ, по своей общности оно уступает первому и второму началам термодинамики. В отличие от них, оно не приводит к определению каких-либо фундаментальных величин, подобных внутренней энергии или энтропии, а только ограничивает значения одной из них. В силу этих причин ТНТ часто называют новым тепловым законом, подчеркивая тем самым отличие его от первого и второго начал термодинамики.

8.3. РАСТВОРЫ, ЭЛЕКТРОЛИТЫ И ЭЛЕКТРОЛИЗ

Раствором называется однородная смесь (гомогенная система), состоящая из двух или более веществ, состав которой может непрерывно изменяться в соответствующих пределах. Растворы делятся на *газовые, жидкие и твёрдые*.

Твёрдыми растворами называются кристаллические фазы сплавов, в которых атомы растворённого компонента замещают атомы растворителя в его кристаллической решётке располагаются между ними или образуют особый тип раствора с дефектной кристаллической решёткой. В зависимости от расположения атомов растворённого компонента различают три вида твёрдых растворов: *растворы замещения, внедрения и вычитания*.

Важнейшей характеристикой раствора является его состав или концентрация компонентов.

Концентрацией раствора называется содержание растворённого вещества в определённой массе или известном объёме раствора или растворителя. Для систем жидкость-газ и жидкость-твёрдое тело растворителем обычно считают жидкий компонент. Для систем «жидкость-жидкость», «газ-газ» и «твёрдое тело - твёрдое тело» растворителем является компонент, находящийся в избытке по отношению к другим компонентам. Важнейший неорганический растворитель - вода. Различают *процентную, молярную, эквивалентную и моляльную* концентрации.

Массовая процентная концентрация (%) показывает число граммов (единиц массы) вещества, содержащегося в 100г (единицах массы) раствора.

Мольно-объёмная концентрация, или молярность (М), показывает число молей растворённого вещества, содержащихся в 1л раствора.

Эквивалентная концентрация, или нормальность (н), показывает число эквивалентов растворённого вещества, содержащихся в 1л раствора.

Мольно-массовая концентрация, или моляльность (м), показывает число молей растворённого вещества, содержащихся в 100г растворителя.

В ряде случаев, особенно при рассмотрении газовых реакций, используют объёмные проценты. Для разбавленных растворов концентрации, выраженным любым способом, пропорциональны друг другу.

В металлургии принято концентрации веществ, растворённых в металле, заключать в квадратные скобки, в шлаке - в круглые, в газе - в фигурные.

Насыщенным называется раствор, в котором в единицу времени растворяется такое же количество вещества, какое выпадает из раствора, то есть раствор, в котором растворитель и растворённое вещество находятся в равновесии. В насыщенном растворе концентрация растворённого вещества равна максимально возможной, в пересыщенном - превышает эту концентрацию.

Пересыщенные растворы метастабильны, из них возможно самопроизвольное выделение избытка растворённого вещества. Концентрация вещества в насыщенном растворе называется его растворимостью в данном растворителе, последняя зависит от температуры и давления.

Зависимость растворимости от температуры и давления определяется общим принципом смещения равновесий (принцип Ле-Шателье). С ростом давления растворимость газов в жидкостях возрастает, проходя при высоких давлениях через максимум. С ростом температуры растворимость газов в жидкостях падает, в металлах - растёт.

Растворимость, как способность вещества образовывать с другими веществами растворы, определяется физическим и химическим сродством молекул растворителя и растворяемого вещества. Как правило, хорошо растворяются друг в друге *подобные* по физическим и химическим свойствам вещества ("*подобное растворяется в подобном*").

При ограниченной растворимости изменение условий (температуры, давления, концентрации) приводит к превращению гомогенного раствора в гетерогенную систему из двух или более фаз, каждая из которых представляет собой насыщенный раствор одного из компонентов первоначального раствора в другом. Максимально возможное число таких фаз определяется правилом фаз: $c = k + n - m$.

Количественной характеристикой кислотности водных растворов является *водородный показатель (pH)*:

$$pH = -\lg a_{H^+} \quad (8.26)$$

где, a_{H^+} , - термодинамическая активность (концентрация) ионов водорода в растворе (*в моль/л*).

Вода диссоциирует на ионы H^+ и OH^- . *Ионное произведение воды K_e* равно:

$$K_e = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = 1 \cdot 10^{-14} \quad (8.27)$$

В чистой воде, как и в любых нейтральных растворах,

$$a_{H^+} = a_{OH^-} = \sqrt{K_B} = 10^{-7} \quad (8.28)$$

следовательно, $pH = 7$. При добавлении в раствор кислоты pH становится меньше 7, при добавлении щелочи - больше 7.

По наличию или отсутствию электролитической диссоциации различают два основных класса растворов: растворы *электролитов* и *не электролитов*. Молекулы (или ионы) в растворах всегда взаимодействуют друг с другом. При наличии химического взаимодействия возможно образование соединений молекул растворённого вещества с растворителем как постоянного, так и переменного состава (явления *сольватации* и *гидратации*). Растворы неэлектролитов характеризуются отсутствием электролитической диссоциации молекул компонентов и, следовательно, отсутствием в растворе ионов.

Термодинамика растворов изучает зависимость свойств растворов от температуры, давления и состава. Главные переменные в уравнениях

термодинамики растворов - концентрации компонентов, которые выражают обычно в мольных долях N_i , или числами молей компонентов n_i . Роль мольных величин, которые характеризуют чистые вещества, в термодинамике растворов играют соответствующие *парциальные мольные величины* компонентов. Последние характеризуют влияние данного компонента на экстенсивные свойства раствора, т.е. свойства, зависящие от количества вещества в системе (например, объём, внутреннюю энергию, энергию Гиббса, энтальпию, теплоёмкость). Среди парциальных мольных величин особое значение имеет парциальная мольная энергия Гиббса или *химический потенциал* μ . Через μ наиболее простым и универсальным образом выражаются условия термодинамического равновесия систем: в равновесной гетерогенной системе μ каждого из компонентов во всех фазах, в которых этот компонент присутствует, одинаковы (условия фазового равновесия); в любой химической реакции сумма произведений μ всех участвующих в реакции веществ на их стехиометрические коэффициенты равна нулю (условие химического равновесия). В равновесной гомогенной системе μ любого из компонентов во всех точках одинаковы.

Парциальные мольные величины компонентов раствора при постоянной температуре и давлении связаны уравнением Гиббса-Дюгема, которое позволяет уменьшать количество экспериментов, необходимых для определения парциальных мольных величин всех компонентов раствора (так, для бинарного раствора достаточно определить парциальные мольные величины только одного компонента).

Термодинамика растворов для решения своих задач: связать различные свойства растворов и найти способы предсказания свойств растворов исходя из свойств чистых компонентов - вводит понятие идеального раствора с его двумя типами: бесконечно разбавленные (или для краткости, разбавленные) растворы и совершенные.

Разбавленный раствор характеризуется тем, что если к нему при постоянной температуре добавлять растворитель, то при происходящем разбавлении с увеличением объёма раствора не будет изменяться энергия и энтальпия системы раствор-растворитель. Для любого предельно разбавленного раствора растворённое вещество и растворитель подчиняются разным законам: растворённое вещество - *закону Генри*, растворитель - *закону Рауля*. Согласно закону Генри, при постоянной температуре количество растворённого газа в данном объёме растворителя пропорционально парциальному давлению газа:

$$C_2 = \varepsilon p_2, \quad (8.29)$$

где, C_2 - концентрация растворенного вещества;
 p_2 - парциальное давление газа;
 ε - постоянная Генри.

Закон Генри справедлив при любом способе выражения концентрации. В термодинамике растворов закон Генри применяют для установления стандартного состояния растворенного вещества в растворах неэлектролитов.

Частным случаем *закона Генри* является *закон Сивертса* (закон "квадратного корня"), учитывающий реакцию диссоциации молекул газа на атомы, предшествующую процессу растворения атомов газа в конденсированной фазе.

Согласно *закону Рауля*, давление пара растворителя над раствором меньше, чем давление пара чистого растворителя, и пропорционально мольной доле растворителя:

$$p_i = p_i^0 N_i \quad (8.30)$$

где, p_i^0 - давление пара чистого растворителя при данной температуре;
 p_i - давление пара растворителя над раствором;
 N_i - мольная доля растворителя.

В отличие от закона Генри, закон Рауля требует, чтобы концентрация выражалась в мольных долях.

Из закона Рауля следуют важные следствия, касающиеся температур кипения и замерзания растворов: температура кипения раствора выше, а температура замерзания ниже, чем для чистого растворителя. Повышение температуры кипения или понижение температуры замерзания разбавленного раствора по сравнению с чистым растворителем пропорциональны мольной концентрации (или мольной доле) растворённого вещества и могут быть использованы для определения его молекулярной массы.

Вторым типом идеальных растворов являются *совершенные*, которые характеризуются, благодаря близости свойств компонентов, тем, что они образуются без теплового эффекта ($\Delta Q = 0$) и без изменения объёма ($\Delta V = 0$). В отличие от разбавленных растворов, где растворитель и растворённое вещество подчиняются различным законам, в совершенных растворах все компоненты подчиняются одному и тому же закону, а именно - закону Рауля. Это позволяет определить совершенный раствор как раствор, все компоненты которого подчиняются закону Рауля в широком интервале температур и давлений.

Законы разбавленных растворов верны для любых веществ, однако лишь при большом разбавлении. Законы совершенных растворов справедливы для некоторых веществ, но при любых концентрациях. Заметим, что разбавленные растворы можно рассматривать как совершенные в отношении растворителя.

Свойства *реальных* растворов отклоняются от свойств совершенных растворов: если давление пара растворителя над реальным раствором выше или ниже рассчитываемых по закону Рауля, говорят соответственно о положительном или отрицательном отклонении от идеальности. Растворы, образование которых сопровождается тепловым эффектом, а изменение энтропии такое же, как и при образовании совершенных растворов [$\Delta S = -R (N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2)$, где N_1 и N_2 - мольные доли компонентов], называются *регулярными*.

Применительно к реальным растворам вводится понятие *активности* компонента a_i , которая характеризует стремление его выделиться из раствора, а также относительную способность реагировать с другими веществами.

Активность - это величина, которая формально введена для записи в удобной форме экспериментально найденных или теоретически вычисленных значений химических потенциалов компонентов реального раствора. В отличие от "валовой" концентрации, определяемой химическим анализом, активность рассматривается как "эффективная" концентрация. Для совершенных и разбавленных растворов активность совпадает с мольной долей или концентрацией соответственно. В результате замены концентраций компонентов их активностями уравнения, описывающие химические и фазовые равновесия в реальных растворах, сохраняют тот же вид, что и соотношения для идеальных растворов.

Отклонение свойств реального раствора от свойств идеального характеризуется *коэффициентом активности*: $a_i = c_i \gamma_i$, где γ_i - коэффициент активности i -го компонента. Он может быть как меньше единицы (отрицательные отклонения), так и больше её (положительные отклонения). Таким образом, измерения активности дают возможность оценивать отклонения в поведении реальных растворов от идеальных. В современной литературе экспериментальные данные по равновесиям излагаются преимущественно в терминах активности. Так, если в реальном (концентрированном) растворе имеет место реакция $A = 2D$, то константа равновесия этой реакции выразится соотношением $K_p = a_D^2 / a_A$. Это означает, что закон действующих масс применим для реальных растворов, если вместо концентраций используются активности. При этом численные значения констант равновесия для разбавленного (идеального) раствора $K_u = C_D^2 / C_A$ и для реального $K_p = a_D^2 / a_A$ совпадают.

Существует прямая зависимость между активностью компонента в растворе и его химическим потенциалом:

$$\mu_i - \mu_i^0 = 2,303RT \ln a_i = 19,145T \lg a_i, \quad (8.31)$$

где, μ_i и μ_i^0 - химический потенциал компонента соответственно в растворе и в стандартном состоянии, в котором $a_i = 1$.

Растворы *электролитов* характеризуются электролитической диссоциацией растворённого вещества, они способны проводить электрический ток. Прохождение тока через электролиты вызывает перенос вещества и разнообразные химические реакции на электродах, т.е. на проводниках, подводящих ток (катоде и аноде). В отличие от металлов, которые относят к проводникам первого рода (переносчики тока - электроны), электролиты - проводники второго рода (переносчики тока - ионы).

Согласно классической *теории электролитической диссоциации Аррениуса*, в растворах электролитов ионы (катионы и анионы) существуют независимо от того, наложено или нет внешнее электрическое поле. Частичная диссоциация

электролитов характеризуется *степенью диссоциации* α , которая представляет собой отношение числа распавшихся на ионы молекул к общему числу молекул электролита в растворе до диссоциации. Степень диссоциации зависит от природы и силы связи между катионом и анионом в молекуле электролита, а также от диэлектрической проницаемости растворителя и его способности *сольватировать* ионы. Величина α увеличивается при возрастании разбавления. Второе положение теории Аррениуса состоит в том, что растворы электролитов подчиняются законам разбавленных растворов.

Электролиты, поведение которых соответствует этим двум положениям, называются *слабыми* (например, NH_4OH , H_3PO_4 , многие органические кислоты), для них $\alpha \ll 1$. Другой класс электролитов, называемых *сильными* (например, $NaCl$), не подчиняется этим положениям. По существу сильные электролиты полностью диссоциированы ($\alpha \cong 1$).

В зависимости от природы электролита ток может переноситься в большей или меньшей степени катионами или анионами. Доля электричества, которая переносится через электролит данным ионом, называется его *числом переноса*. Числа переноса определяются подвижностью ионов. Чем больше подвижность иона, тем большую долю электричества он переносит. Подвижность ионов, в свою очередь, зависит от его размеров и заряда. Существенно, что численные значения подвижности различных ионов в водных растворах, несмотря на значительные отличия в радиусах ионов, близки друг к другу. Это объясняется гидратацией ионов. В расплавленных солях и шлаках явление гидратации (или сольватации) отсутствует. Поэтому подвижности различных ионов заметно отличаются друг от друга в зависимости от их радиусов.

Из закона действующих масс следует, что произведение активностей катиона Me^+ и аниона A^- при равновесии системы "насыщенный раствор-твердое вещество" представляет собой постоянную величину, которая называется *произведением растворимости* L . Для реакции



произведение растворимости равно:

$$L = a_{Me^+}^m \cdot a_{A^-}^n = [Me^+]^m \cdot \gamma_{Me^+}^m \cdot [A^-]^n \cdot \gamma_{A^-}^n \quad (8.33)$$

В разбавленных растворах с допустимой степенью точности для расчетов можно принять, что $\gamma_i = 1$. Тогда произведение растворимости выражается через равновесные концентрации ионов следующим образом:

$$L = [Me^+]^m [A^-]^n \quad (8.34)$$

Произведение растворимости - это тот предел, выше которого произведение активностей или концентраций ионов в растворе при заданной температуре быть не может. В ненасыщенных растворах произведение

активностей или концентраций меньше единицы. В таких растворах способны растворяться дополнительные количества твёрдого вещества до тех пор, пока в системе не наступит двухфазное равновесие, удовлетворяющее равенству $L = [Me^+]^m [A^-]^n$.

Приближенное постоянство L позволяет на практике управлять равновесием растворения, добиваясь полноты осаждения или, наоборот, полного перевода вещества в раствор.

При необходимости растворить вещество нужно иметь достаточное количество растворителя, а лучше его избыток, при котором концентрации и коэффициенты активности ионов будут малыми величинами и произведение их будет меньше произведения растворимости. Способствовать процессу растворения, кроме того, можно за счет уменьшения только коэффициентов активности. Для этого в раствор вводят третий компонент - нейтральный по отношению к растворителю и растворяемому веществу электролит, действие которого проявляется через изменение *ионной силы раствора*, характеризующей интенсивность электрического поля, действующего на ионы в растворе. Для улучшения растворения вещества $Me_m A_n$ анионы A^- можно связывать с какими-либо другими катионами в устойчивые или малорастворимые соединения. Тогда концентрация ионов A^- в растворе понизится и в нём смогут раствориться дополнительные количества $Me_m A_{n(m\phi)}$.

Полнота осаждения вещества достигается путём добавления в раствор другого электролита, имеющего общий ион с первым электролитом (*высаливание*).

В гидрометаллургии используют выделение различных классов труднорастворимых соединений: гидроксидов или основных солей, сульфидов, солей неорганических и органических кислот. Имеющиеся таблицы произведений растворимости малорастворимых соединений обеспечивают возможность количественных расчётов осаждения в водных растворах.

Электролизом вообще называется процесс химического превращения, происходящего в результате действия электрического тока. Этот процесс противоположен протекающему в гальванических элементах, так как он требует затраты электрической энергии. При электролизе через электролит обычно пропускается постоянный ток и в результате на отрицательном электроде (катоде) разряжаются катионы (положительно заряженные ионы), а на положительном (аноде) - анионы (отрицательно заряженные ионы). На катоде всегда происходят процессы восстановления, а на аноде - окисления. Следует иметь в виду, что при электролизе, когда через систему от внешнего источника пропускается ток более или менее значительной силы, равновесие отсутствует и состояние электродов изменяется.

У поверхности металла (электрода), погруженного в электролит, возникает так называемый *двойной электрический слой*, характеризующийся скачком потенциала (*электродным потенциалом*), определяемым как разность электростатических потенциалов между электродом и слоем прилегающего к нему электролита. Величины электродных потенциалов зависят от ряда факторов

(природы металла, концентрации, температуры и др.) и их абсолютные значения измерить не удастся. Поэтому обычно определяют относительные электродные потенциалы в определенных условиях - так называемые стандартные (нормальные) электродные потенциалы (E^0).

Стандартным электродным потенциалом металла называют его электродный потенциал, возникающий при погружении металла в раствор собственного иона с концентрацией (или активностью), равной 1 моль/л, измеренный по сравнению со стандартным водородным электродом, потенциал которого при температуре 25°C условно принимается равным нулю. Значение E^0 связано со стандартным изменением свободной энергии Гиббса ΔG^0 и константой равновесия K_p электрохимической реакции уравнением (8.35):

$$-\Delta G^0 = nFE^0 = RT \ln K_p, \quad (8.35)$$

где, n - число электронов, участвующих в реакции;

F - число Фарадея;

R - газовая постоянная;

T - температура.

Зависимость значения электродного потенциала металла E от концентрации его ионов в растворе C выражается *уравнением Нернста*:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C \quad (8.36)$$

Если в это уравнение подставить соответствующие величины R и F и перейти от натурального логарифма к десятичному, то (для 25°C) получим:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C \quad (8.37)$$

Располагая металлы в ряд по мере возрастания их стандартных электродных потенциалов (E^0), получим так называемый *ряд напряжений*:

Металл	<i>Zn</i>	<i>Fe</i>	<i>Cd</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>H</i>	<i>Cu</i>	<i>Hg</i>
стандартный электродный потенциал, В	-0,763	-0,440	-0,402	-0,270	-0,230	0	+0,344	+0,798

Металлы, стандартные электродные потенциалы которых меньше стандартного электродного потенциала водорода, вытесняют его из соединений и поэтому, вообще говоря, не могут быть электрохимически осаждены из водных растворов. Их получают электролизом расплавов.

Электролиз обычно осуществляют в электролитических ячейках - электролизёрах. Минимальное напряжение, которое надо приложить к электродам электролизёра, чтобы осуществить электролиз, называется *напряжением разложения*. Численно напряжение разложения E_p равняется алгебраической разности анодного E_a и катодного E_k потенциалов:

$$E_p = E_a - E_k \quad (8.38)$$

а сущность его определяется силой химических связей между металлом и металлоидом (например, Na^+ и Cl^-), зависящей от температуры электролита, концентрации ионов в электролите и природы электродов.

Напряжение, измеряемое на электродах ячейки, больше напряжения разложения, так как оно расходуется не только на электрохимическое разложение соли, но и на преодоление суммы омических сопротивлений электролита, электродов, подводящих шин и контактов. Кроме того, при пропускании через ячейку внешнего электрического тока возникает так называемая электродная поляризация.

Поляризацией называют смещение потенциала электрода от равновесного значения, происходящее при прохождении тока через гальванический элемент. Явление поляризации объясняется тем, что отвод электронов от анода и приток их к катоду совершаются со значительно большей скоростью, чем электродные реакции (разряд ионов на катоде или ионизация на аноде) и диффузионные процессы подвода и отвода ионов.

При катодной поляризации подвод электронов опережает скорость разряда катионов и накопление отрицательных зарядов смещает потенциал в отрицательную сторону. При анодной поляризации скорость перехода ионов в раствор меньше скорости отвода электронов, что приводит к накоплению избыточных положительных зарядов и смещению потенциала в положительную сторону.

Поляризация может быть обусловлена, во-первых, отклонением приэлектродной концентрации реагирующего на электроде вещества от её значения в объёме раствора электролита вследствие замедленного диффузионного переноса исходных веществ и продуктов реакции. Результатом этого является то, что при электролизе около электродов собираются продукты электролиза и образуется гальванический элемент, дающий ток в обратном направлении. ЭДС такого тока называют *ЭДС поляризации*, а электродную поляризацию, вызванную этой причиной, *концентрационной поляризацией*. Во-вторых, электродная поляризация может быть обусловлена замедленным переносом заряженных частиц (ионов, электронов) через границу электрод-раствор. В этом случае электродную поляризацию называют *электрохимической* или *перенапряжением*. Электродная поляризация зависит от материала электрода, характера электродных процессов, состава раствора, температуры и других условий и тем больше, чем больше плотность тока.

Таким образом, *напряжение на ванне* E_ϵ расходуется и на преодоление электродной поляризации $E_{пол}$ и в сумме составляет

$$E_\epsilon = E_p + \sum Jr + E_{пол} \quad (8.39)$$

где, J - сила тока;
 r - сопротивление.

ПОНЯТИЯ, ТЕРМИНЫ, ОПРЕДЕЛЕНИЯ [NOTIONS, TERMS, DEFINITIONS]

Автогенная плавка [autogenous smelting]- плавка, при которой температура, необходимая для её осуществления поддерживается за счёт тепла химических реакций между компонентами перерабатываемого сырья и окислителя.

Автоклавное выщелачивание [pressure leaching]- выщелачивание, проводимое при избыточном давлении паров воды или газообразных реагентов.

Агитационное выщелачивание [leaching by agitation]- выщелачивание, проводимое в аппаратах, снабжении перемешивающим устройством.

Агломерат (от латинского agglomerо – присоединяю, накапливаю) [agglomerate] – спечённые в куски мелкие (пылевидные) материалы.

Агломерация [agglomeration]- способ окускования мелких (пылевидных) материалов для улучшения их металлургических свойств при переплавке.

Агломерирующий обжиг [sintering roasting]- обжиг с целью окускования мелкозернистых и порошкообразных материалов.

Аллотропия – [allotropy] - явление существования химического элемента в виде двух или нескольких простых веществ, различных по строению и свойствам. Эти простые вещества, различные по строению и свойствам, называются аллотропными формами или аллотропными модификациями. Например, графит и алмаз - две аллотропные формы (модификации) углерода, молекулярный кислород и озон - две аллотропные модификации кислорода. При определённых условиях аллотропные модификации могут переходить друг в друга.

Аморфный субстрат (греческое amorphous, *a* – отрицание, *morphe* – форма) [amorphous substrate (substans)] – состояние твёрдого вещества в котором, в отличие от кристаллического вещества, молекулы расположены хаотично и вещество изотропно, т.е. имеет физические свойства по всем направлениям одинаковые. Не имеет четко выраженной температуры плавления (природные – янтарь, смолы; искусственные – стекло, пластмассы).

Анализ рентгеновский [X-ray analysis]- метод определения в исследуемом веществе содержания химических элементов с использованием зависимости спектра частоты характеристического рентгеновского излучения элементов от их атомного номера.

Анод [anode]- полуфабрикат, предназначенный для гальванических покрытий или анодной защиты, изготавливаемый литьём, прокаткой или прессованием (сортамент медных анодов по ГОСТ 767).

Антимонит (от латинского antimonium – сурьма) [**antimonite**] - сурьмяный блеск, сульфид сурьмы – Sb_2S_3 .

Арсениды (от латинского **arsenicum** – мышьяк) [**arsenides**]- соединения мышьяка с металлами.

Атом [**atom**] - мельчайшая частица химического элемента, сохраняющая его химические свойства. Атом построен из субатомных частиц - протонов, нейтронов, электронов.

Атомный вес (атомная масса) [**atomic weight**]-относительная, безразмерная величина, равная отношению средней массы атома к 1/12 массы изотопа атома углерода ^{12}C (углеродная шкала атомных масс). Сокращенное обозначение – ат.м.

Атомный номер [**atomic number**]- то же, что порядковый номер элемента в Периодической системе Д.И.Менделеева. Атомный номер численно равен положительному заряду ядра этого элемента, т.е. числу протонов в ядре данного элемента.

Баббит [**babbitt**] - антифрикционный сплав на основе *Pb* или *Sn*, легированный *Sb*, *Cu*, *Cd*, *Co*, *Na*. Высокие антифрикционные свойства обеспечиваются гетерогенной структурой сплава.

Бактериальное выщелачивание [**bacterial leaching**]- выщелачивание при участии микроорганизмов.

Баланс материальный [**material balance**] – равенство масс исходных и полученных веществ или масс определенного химического элемента в исходных и полученных веществах технологического процесса. Уравнение материального баланса используется для технологических и теплотехнических расчетов.

Вакуумная металлургия [**vacuum metallurgy**]- процессы восстановления металлов из руд и соединений, возгонки, переплавки, спекания, дегазации, осуществляемые при пониженных давлениях.

Валентность [**valency**]- число электронных пар, с помощью которых атом данного элемента связан с другими атомами.

Вакуумная плавка [**vacuum melting**]- плавка (или рафинирование) металлов или сплавов при пониженном остаточном давлении.

Вельцевание (вельц-процесс) [**waelz process**]- отгонка ценных компонентов в газы во вращающейся трубчатой печи при нагревании исходного материала совместно с восстановителем ниже температуры его плавления.

Вещество [**matter, substance**]. В естествознании существует ряд понятий, которым трудно дать строгое определение. Вещество - одно из таких понятий. В общем смысле оно используется для обозначения того, что заполняет пространство и имеет массу. В более узком смысле - вещество это то, из чего состоят окружающие нас предметы.

Восстановитель [**reducing agent**]- вещество, способное отдавать электроны другому веществу (окислителю).

Восстановительное выщелачивание [**reduction leaching**]- выщелачивание с применением восстановителей в качестве реагентов (газообразных, жидких, твердых).

Восстановительный обжиг [reducing roasting]- обжиг в присутствии восстановителя с целью перевода окисленных соединений цветных металлов в металл или его низшие оксиды.

Восстановительная плавка [reduction smelting]- плавка окисленных материалов в восстановительной атмосфере и (или) с добавлением в шихту восстановителя с целью перевода оксидов в металл.

Высаливатель [salting-out agent] - неорганическое вещество (обычно электролит), улучшающее показатели экстракции.

Выщелачивание [leaching]- избирательное растворение одного или нескольких компонентов обрабатываемого твёрдого материала (руда, концентрат и др.) в органических растворителях или водных растворах неорганических веществ.

Вязкость [viscosity] – 1. Свойство жидкостей и газов сопротивляется внешним силам. 2. Свойство твёрдых тел необратимо поглощать энергию при их пластической деформации.

Гашеная известь [slaked lime] – продукт обожжённой извести небольшим количеством воды $\text{Ca}(\text{OH})_2$, используется для обмазки форма, изложниц.

Гетерогенная система [heterogeneous]– неоднородная физико-химическая система, состоящая из различных по физическим свойствам или химическому составу частей. Одна фаза гетерогенной системы отделена от смежной с ней фазы поверхностью раздела, на которой скачкообразно изменяется одно или несколько свойств (состав, плотность, теплоёмкость и др.).

Гидратация [aquation]- связывание молекул (атомов, ионов вещества) с водой, не сопровождающееся разрушением молекул воды.

Гидраты [hydrates]– продукты присоединения воды к различным веществам. Молекулы H_2O в гидратах присутствуют в виде индивидуальных частиц, например $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Гидроксигруппа - группа OH .

Гидриды [hydrides] – соединения водорода с металлами и менее электроотрицательными элементами (неметаллами).

Гидрометаллургия [hydrometallurgy]- область металлургии, охватывающая различные способы извлечения металлов из руд, концентратов и отходов различных производств при помощи растворов химических веществ (чаще всего водных) с последующим выделением металлов или их соединений из полученных растворов выщелачивания.

Гипс [gypsum] – минерал $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в чистом виде содержит 32,56% CaO ; 46,51% SO_3 и 29,93 H_2O , кристаллизуется в моноклинной системе, твёрдость 1,5; плотность 2,32 г/см³. При ~ 170°C переходит в $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, а при дальнейшем нагревании в CaSO_4 .

Гомогенизация [diffusion annealing]- процесс, при котором металл или сплав нагреваются в течение определенного времени до высокой температуры, чтобы устранить или уменьшить химическую неоднородность (сегрегацию) сплава посредством диффузии.

Горение [combustion]- быстрый процесс окисления вещества, сопровождающийся выделением большого количества теплоты и, как правило, света.

Дефект массы [mass defect]- уменьшение массы атома по сравнению с суммарной массой всех отдельно взятых составляющих его элементарных частиц, обусловленное энергией их связи в атоме.

Диаграмма состояния [phase equilibrium diagram] – геометрическое изображение фазовых равновесий при разных значениях термодинамических параметров: температуры, давления и концентраций компонентов в фазах.

Дистилляция [distillation]- то же, что *перегонка*.

Диффузия [diffusion]- перенос частиц вещества, приводящий к выравниванию его концентрации в первоначально неоднородной системе. Происходит в результате теплового движения молекул.

Донорные (электродонорные) свойства [donor(electro donor) properties] - способность атомов элемента отдавать свои электроны другим атомам. Количественной мерой донорных свойств атомов, образующих химическую связь, является их электроотрицательность.

Дроссы [dross, skimmings] – твёрдые соединения цветных металлов (или съёмы), образующиеся при плавке и рафинировании, всплывающие на поверхность расплава и удаляемые механическим путём.

Закон Авогадро [Avogadro law]- Равные объёмы любых газов (при одинаковых температуре и давлении) содержат равное число молекул. 1 моль любого газа при нормальных условиях занимает объём 22,4 л.

Закон сохранения массы. [Law of conservation of mass] - Масса веществ, вступающих в химическую реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции.

Заряд ядра [nuclear charge] - положительный заряд атомного ядра, равный числу протонов в ядре данного элемента. Порядковый номер химического элемента в Периодической системе Д.И.Менделеева равняется заряду ядра атома этого элемента.

Зонная плавка [zone melting]- метод рафинирования металла или сплава, основанный на перекристаллизации твёрдых веществ путём перемещения расплавленной зоны вдоль длинного твёрдого стержня из рафинируемого материала.

Известь [lime] – обобщённое название продуктов обжига известняка, мела и прочих карбонатных пород.

Известь магнезиальная [magnesian lime, dolomitic lime] – содержит до 5% MgO .

Известь несвязанная [free lime] – CaO в шлаках, не связанный в химические соединения.

Известь пушонка [hydrated lime] – белый пылеобразный аморфный порошок $Ca(OH)_2$ используется для шлакообразования.

Извлечение [recovery] – оценка полноты использования исходного сырья в разделительных технологических процессах (обогащении, металлургии, химии, технологии и др.). Определяется как отношение количества

извлекаемого вещества, перешедшего в данный продукт, к его количеству в исходном материале (в процентах, или долях единиц).

Изотоп (**topos**—место, греческий) [**isotope**] – разновидность одного химического элемента, занимающие одно место в Периодической системе элементов и идентичных по химическим свойствам, но разные по массе атомов и некоторым физическим свойствам. Известно 276 стабильных изотопов и принадлежащих к 81 природным элементам и ~ 1500 радиоактивных изотопов из 105 природных и синтезированных элементов.

Ионы [**ions**] - отрицательно или положительно заряженные частицы, образующиеся при присоединении или отдаче электронов атомами элементов (или группами атомов). Ионы бывают однозарядные (1+ или 1-), двухзарядные (2+ или 2-), трёхзарядные и т.д.

Интерметаллид [**intermetallic compound**] – химическое соединение двух и более металлов; имеет структуру, отличающуюся от структур его компонентов, характеризуется широкой областью гомогенности. Известно ~ 1300 интерметаллидных соединений, представленных в 200 типовых структурах.

Карбонаты [**carbonates**] – соли угольной кислоты H_2CO_3 ; нормальные карбонаты с анионом CO_3^{-2} (например, K_2CO_3), кислые карбонаты с анионом HCO_3 (например, $KHCO_3$) и основные карбонаты (например $Cu_2(OH)_2CO_3$) – минерал малахит.

Карбонил-процесс [**carbonyl process**]- процесс рафинирования, заключающийся в переводе металла в его карбонил (соединение металла с оксидом углерода) с дальнейшим разложением его на металл высокой чистоты и оксид углерода.

Катод [**cathode**]- плоская заготовка, получаемая методом электролиза, предназначенная для переплава. Катоды являются исходным сырьём для производства литых и деформированных полуфабрикатов из меди и медных сплавов.

Кек [**cake, filter cake**] – твёрдый остаток после фильтрования пульпы, содержащий 12÷18% влаги.

КИВЦЭТная плавка [**KIVCET smelting**]- (кислородно-взвешенная, циклонно-электро-термическая плавка) процесс, сочетающий плавление шихты в токе кислорода (в циклонной плавильной камере) последующим разделением продуктов плавки (или восстановлением и отгонкой некоторых металлов) в электропечи.

Кислородно-факельная плавка [**oxygen-flame smelting**]- плавка материалов (шихты) в распылённом состоянии, заключающаяся в том, что перерабатываемая шихта вносится в пространство печи струей дутья с образованием пылегазового горизонтального факела, в котором происходит окисление, расплавление и частичное шлакование материалов.

Кислота [**acid**]- сложное вещество, в молекуле которого имеется один или несколько атомов водорода, которые могут быть замещены атомами (ионами) металлов. Оставшаяся часть молекулы кислоты называется

кислотным остатком. Еще одно определение: кислоты - вещество, распадающееся в растворе с образованием ионов водорода H^+ .

Кислотное выщелачивание [acid leaching] - выщелачивание с применением кислоты (растворов кислот) в качестве реагентов.

Кислотность шлака [slag acidity] – отношение числа атомов O , связанного с Si , Al , P , Ti , т.е. входящие в кислотные оксиды (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , P_2O_5), к числу атомов O , образующего основные оксиды (FeO , CaO , BaO , MnO , PbO и др.). Это условный критерий дающий представление о промышленной классификации состава шлака. Кислые шлаки содержат более 40% ($Al_2O_3 + SiO_2$).

Кларки химических элементов [percent abundance of an elements] – число, выражающее среднее содержание элементов в Земле, гидросфере, организмах. Термин “Кларк” предложен русским учёным А.Е. Ферсманом в 1923г. в честь американского геохимика Ф.У.Кларка.

Коксик [coke fines] – коксовая мелочь – каменноугольный кокс крупностью $0 \div 10$ мм, используемый как топливо и восстановитель при агломерации.

Концентрат [concentrate]- продукт обогащения минерального сырья, в котором содержание ценных (ценного) компонента выше, чем в исходном материале (руде).

Концентрация [concentration]- относительное количество какого-либо вещества в растворе. Например, *ПРОЦЕНТНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ* - то же, что и *МАССОВАЯ ДОЛЯ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА* - отношение массы растворенного вещества к массе раствора, выраженное в процентах. *МОЛЯРНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ* - отношение числа молей растворённого вещества к общему объёму раствора (единица - моль/л).

Кремнезём [silica, silicon dioxide] – SiO_2 в форме минерала кварца и др. разновидностей составляет ~12% массы земной коры.

Кристалл [crystal]- твёрдое вещество, в котором атомы, ионы или молекулы расположены в пространстве регулярно, практически бесконечно повторяющимися группами.

Кристаллизация [crystallization]- способ очистки вещества путём осаждения его из насыщенного раствора. Обычно насыщенный раствор вещества готовится при повышенной температуре. При охлаждении раствор становится пересыщенным и чистые кристаллы выпадают в осадок. Примеси, по которым раствор остается ненасыщенным, остаются в растворителе и отфильтровываются от кристаллов.

Кристаллическая решётка (пространственная решётка) [lattice space] – трёхмерная периодическая система точек (узлов) расположенных на вершинах одинаковых параллелепипедов, вплотную примыкающих один к другому гранями и заполняющих пространство без промежутков.

Кристаллогидраты [crystalline hydrates] - кристаллические гидраты (соединения вещества с водой), имеющие постоянный состав. Выделяются из растворов многих веществ, особенно солей.

Кучное выщелачивание [**heap leaching**]- выщелачивание, проводимое на специально подготовленной искусственной или естественной площадке с непроницаемым основанием путем орошения штабеля (кучи) материала (руды, концентрата) раствором реагента (реагентов).

Легкие цветные металлы [**light non-ferrous metals**]- группа цветных металлов с плотностью менее 5 г/см^3 , включающая алюминий, титан, стронций, калий, натрий, магний, барий, кальций, кремний.

Лигатура [**master alloy, hardener**] – промежуточный сплав для введения в жидкий основной сплав летучих, сильно окисляющихся тугоплавких добавок и компонентов. Обычно лигатура – двойной сплав, состоящих из большей части основного сплава и одной или нескольких добавок (легирующих элементов), содержание которых в несколько раз больше, чем в основном сплаве. Основное назначение – надежное и быстрое усвоение легирующих элементов, лучшее чем ввод их в чистом виде.

Ликвация [**segregation, liquation**] неоднородность сплава по химическому составу, структуре и неметаллическим включениям, образующаяся при кристаллизации сплава. При этом состав кристаллов, образующийся в начале затвердевания, может существенно отличаться от состава последующих порций затвердевающего маточного раствора.

Литейный сплав [**cast alloy**]- сплав, который предназначен для изготовления литых деталей.

Литьё [**cast**]- процесс заливки расплавленного металла в определенную форму для получения литой детали или непрерывной подачи расплавленного металла в кристаллизатор для получения слитков.

Магнетит [**magnetite**] – магнитный железняк, состоящий из сложного оксида $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$; содержит 31% FeO , 69% Fe_2O_3 ; 72,4% Fe ; присутствуют примеси MgO , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , MnO , ZnO и др. Плотность – $4,8 \div 5,3 \text{ г/см}^3$, ферромагнетик, цвет чёрный, хороший электрический проводник.

Металлическая связь [**metallic bonding**]- химическая связь в кристалле между положительно заряженными ионами металла посредством свободно перемещающихся (по всему объёму кристалла) электронов с внешних оболочек атомов металла.

Металлургия [**metallurgy**]- область науки, техники и отрасли промышленности, охватывающие процессы получения металлов из руд или других материалов, а также процессы, придающие металлам и сплавам необходимые свойства путём изменения их химического состава и структуры.

Металлургический выход [**metallurgical output**] – выход извлекаемого цветного металла или сплава в процентах, получаемого при плавке шихтовых материалов.

Молекула [**molecule**]- наименьшая частица какого-либо вещества, определяющая его химические свойства и способная к самостоятельному существованию. Молекулы состоят из атомов.

Молекулярность реакции [**reaction molecularity**]- число исходных частиц (например молекул, ионов), одновременно взаимодействующих друг с другом в одном элементарном акте реакции. Молекулярность реакции может

составлять 1, 2 или 3. Соответственно различают *МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ*, *БИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ* и *ТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ* реакции. Иногда (но не всегда) молекулярность реакции совпадает с *ПОРЯДКОМ РЕАКЦИИ*.

Моль [**mole**]- количество вещества, равное 6,022.1023 структурных единиц данного вещества: молекул (если вещество состоит из молекул), атомов (если это атомарное вещество), ионов (если вещество является ионным соединением). Число 6,022.1023 называется постоянной Авогадро или числом Авогадро.

Молярная концентрация - см. "концентрация".

Механическая обработка [**machining mechanical working**]- обработка давлением или резанием (ГОСТ 3.1109).

Настыль – [**crust, skull**] – твёрдая масса (в форме бугра), состоящая, как правило, из металла и шлака и образующаяся на поверхности огнеупорной кладки плавильных печей в результате нарушения технологического хода плавки. Настыль следует отличать от гарнисажа – защитного слоя, искусственно создаваемого в процессе плавки на внутренней поверхности стенок некоторых металлургических агрегатов.

Нормальные условия (н.у.) [**normal conditions**] - называют температуру 0°C (273 К) и давление 1 атм. (760 мм ртутного столба или 101 325 Па).

Обезмеживание [**drossing, decopperization**] – очистка металлов, сплавов и шлаков от меди.

Обжиг [**roasting**]- процесс, протекающий при нагреве и выдержке различных материалов (руд, концентратов и др.) при температуре, достаточной для протекания различных химических реакций твердых составляющих обрабатываемого материала с газами и недостаточной для их расплавления.

Обжиг в кипящем слое [**fluidized-bed roasting**]- обжиг сыпучего зернистого материала, при котором в обжиговую камеру через под печи вдувается газ (воздух) со скоростью, достаточной для поддержания твёрдых частиц слоя в непрерывном движении, имитирующем кипение жидкости.

Обжиг во взвешенном состоянии [**flash (suspension) roasting**]- обжиг, при котором распыленные частицы перерабатываемого материала обжигаются в процессе их перемещения потоком газа в рабочем пространстве печи.

Оборотные отходы [**utilizable waste**]- отходы цветных металлов и сплавов, образующиеся на предприятиях в процессе производства, дальнейшая переработка которых существующими методами экономически целесообразна.

Огарок (в металлургии) [**cinder**]- конечный продукт обжига.

Огневое рафинирование [**fire refining**] - очистка расплавленного металла различными пирометаллургическими способами.

Окисление (вещества) [**oxidation**]- химическая реакция, при которой электроны отбираются у данного вещества окислителем.

Окислительная плавка [**oxidizing smelting**]- плавка сульфидных или смешанных материалов в сильно окислительной атмосфере или с добавлением в шихту окислителей с целью окисления сульфидной серы, сопутствующих компонентов (примесей) или основного металла.

Окислительное выщелачивание [oxidation leaching]- выщелачивание с применением окислителей в качестве реагентов (газообразных, жидких, твердых).

Окислительный обжиг [oxidizing roasting]- обжиг в присутствии кислорода, воздуха или другого окислителя с целью перевода сульфидов цветных металлов в оксиды.

Оксид (окись) [oxides] – соединение химического элемента с кислородом. По химическим свойствам все оксиды делятся на солеобразующие (Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , SO_3 , Cl_2O_7) и несолеобразующие (CO , N_2O , NO , H_2O). Солеобразующие подразделяются на основные (Na_2O , CaO , FeO) кислотные (CO_2 , P_2O_5 , SO_3) и амфотерные (ZnO , Al_2O_3).

Оксиды кислотные [acidic oxides]- оксиды, которые взаимодействуют с основаниями с образованием соли и воды.

Оксиды основные - оксиды, которые взаимодействуют с кислотами с образованием соли и воды.

Опробование [sampling]– отбор и обработка проб из различных точек (мест) сырья по определенной методике для определения физических характеристик, химического состава содержания одного или нескольких компонентов. Включает три стадии: отбор, обработку и исследование проб.

Основание [base]- сложное вещество, в котором атом (или атомы) металла связаны с гидроксигруппами (OH -группами). Растворимые основания могут распадаться в растворе с образованием гидроксид-ионов OH^- .

Основание амфотерное [amphoteric base]- сложное вещество, способное проявлять как кислотные, так и основные свойства в зависимости от партнера по реакции. Амфотерное основание способно отдавать как ионы водорода H^+ в реакциях с обычными основаниями, так и гидроксигруппы OH^- в реакциях с обычными кислотами.

Отвалы отходы [nonutilizable waste]– отходы цветных металлов и сплавов, образующиеся на предприятиях в процессе производства, дальнейшая переработка которых существующими методами экономически нецелесообразна.

Отражательная плавка [reverberator smelting] - плавильный агрегат, в котором тепло для плавки металлов (шихты) поступает от газового потока, образующегося в результате сгорания топлива в свободном пространстве печи, а также от нагретого свода печи и верхней части её стенок.

Параметры [parameters]- температура, время, скорость, интенсивность нагрева и охлаждения, относительное обжигание или относительная вытяжка при обработке давлением и т.д.

Перегонка [distillation]- способ очистки веществ (как правило, жидкостей) путём их испарения в одном сосуде и конденсации паров в другом сосуде. Перегонкой можно разделять жидкости, если их температуры кипения.

Простое вещество [elementary substance]- вещество, которое состоит из атомов только одного элемента или из молекул, построенных из атомов одного элемента. Примеры: железо, кислород, алмаз, аргон, медь и т.д.

Растворитель [dissolvent] - из двух или нескольких компонентов раствора растворителем называется тот, который взят в большем количестве и имеет то же агрегатное состояние, что и у раствора в целом.

Растворы [solutions]- простое определение: однородные молекулярные смеси из двух или более веществ. Более полное определение: растворами называют физико-химические однородные смеси переменного состава, состоящие из двух или нескольких веществ и продуктов их взаимодействия.

Перекиси (пероксиды) [peroxides] – химические соединения, содержащие анионы O_2^{2-} (неорганическая перекись, например, пероксид водорода) или группу $C-O-O-C$ (органическая перекись).
Перколяционное выщелачивание [leaching by percolation]- выщелачивание, проводимое путем просачивания жидкого реагента через слой твердого материала (руды, концентрата, промпродукта и др.).

Печь отражательная [reverberator furnace] — топливная ванная печь - теплообменник с направленным радиационным режимом тепловой работы, при котором излучателем служит газовый факел, простирающийся вдоль ванны, и огнеупорная футеровка свода и верхней части боковых стен.

Печь роторная, барабанная [drum-type furnace, rotary kiln] - цилиндрическая барабанная печь для плавки лома и отходов (алюминия, свинца, меди). Возможно использование с прямоточным или петлевым факелом. Вместимость по алюминию до 60т.

Печь шахтная [shaft furnace] - печь с вытянутым вверх рабочим пространством круглого, эллиптического или прямоугольного поперечного сечения для плавки и обжига кусковых материалов. Шахтная печь работает в непрерывном режиме — загрузка сырья сверху, выпуск металла и шлака снизу.

Пирометаллургия [pyrometallurgy]- область металлургии, охватывающая процессы получения и очистки металла (сплава) или соединений металла, протекающие при температурах, обеспечивающих спекание, обжиг, плавление, сублимацию или испарение металла (сплава) или соединения металла, а также протекания необходимых химических реакций.

В пирометаллургических процессах используется тепло, получаемое при сжигании топлива и преобразовании электроэнергии, а также тепло экзотермических реакций взаимодействия компонентов шихты и реагентов.

Плавиновый шпат [fluospar] — минерал CaF_2 , входящий в состав многих руд, используется в качестве флюса в металлургических процессах.

Плавка [smelting (heat)]- процесс термической переработки материалов для получения расплавов (ОСТ 48-268).

Плавка (расплав для отливки) [heat]- количество жидкого металла, которое перед началом отливки обработано и подготовлено в печи.

Плавка в печи Ванюкова (ПВ) [Vanukov smelting]- плавка сырья в штейно-шлаковом расплаве при интенсивном барботаже ванны кислородсодержащим дутьём.

Плавка во взвешенном состоянии [flash smelting]- плавка, при которой шихта вводится в печь в распыленном виде и при этом обжигаются и плавятся в процессе перемещения их потоком газа в рабочем пространстве печи.

Плавка с погруженной фурмой (факелом) [submerged lance smelting]- плавка в жидкой ванне, при которой шихта и (или) топливно-воздушная (кислородно-воздушная) смесь вносится в расплав через фурму.

Плазменная плавка [plasma smelting]- плавка или рафинирование металлов или сплавов в печи, в которой нагрев и плавление осуществляются с помощью плазменной дуги или плазменной струи, имеющей температуру более 3000°K (ОСТ 48-268).

Плотность [density] – физическая величина, определяемая для однородного вещества его массой в единице объема. Средняя плотность определяется отношением массы тела к его объему: $\gamma = m/V$, единица плотности – кг/м³, г/см³, г/л, т/м³ и др.

Подземное выщелачивание [underground leaching] - выщелачивание руды в блоках и залежах (россыпи) на месте её залегания.

Порошковая металлургия [powder metallurgy]- область науки и техники, охватывающая производство металлических порошков, а также изделий из них или их смесей с неметаллическими порошками.

Примеси [impurities] – химические элементы, которые не вводятся в сплав специально и присутствуют в нем в небольших количествах. Различают четыре группы примесей: постоянные, скрытые, случайные и легирующие. Один и тот же элемент может быть легирующей, случайной, полезной или вредной примесью.

Присадки [additions] – материалы, вводимые в расплав с целью изменения состава и свойств металла или шлака. Различают присадки шлакообразующие (известь, боксит, плавиковый шпат и др.), легирующие (ферросплавы, лигатуры, чистые химические элементы).

Проба [sample, assay] – образец металла, шлака или сырья, взятый для исследования состава и/или свойств.

Растворимость [solubility] - способность вещества образовывать с другим веществом однородную термодинамическую систему переменного состава, состоящую из двух и более компонентов. Мерой растворимости вещества при данных условиях служит концентрация его насыщенного раствора и зависит от температуры и давления.

Рафинирование [refining] - окончательная очистка продукта от примесей. Различают пирометаллургическое, электролитическое и химическое.

Рафинирование металлов и сплавов [refining of metals and alloys]- удаление примесей из металлов и сплавов до заданных пределов с целью повышения качества готового продукта.

Режим технологического процесса [process mode]- совокупность параметров и условий, при которых осуществляется процесс.

Руда [ore]- минеральное вещество, из которого технологически возможно и экономически целесообразно извлекать металлы или минералы для их последующего использования.

Слиток [ingot]- заготовка, изготавливаемая литьем, предназначенная для дальнейшей пластической деформации. Слитки изготавливают различной формы: плоской (прямоугольного сечения) для изготовления листовой и (или) ленточной заготовки, листов, полос, лент или фольги цилиндрической (круглого сечения) - для изготовления прутков, труб, проволоки, профилей или поковок; квадратной (квадратного сечения) - для изготовления прутков или проволоки, трапецеидальной (трапецеидального сечения) - для получения катанки с последующим изготовлением проволоки.

Спекание [caking]- процесс, протекающий при нагреве и выдержке смесей различных твёрдых материалов (руд, концентратов и др.) с участием или без участия реагентов с целью перевода соединения металла в нужную химическую форму для дальнейшей гидрометаллургической переработки или окускования мелкозернистых либо порошкообразных материалов (при температуре, недостаточной для расплавления всей массы шихты) для придания им необходимых физико-химических свойств.

Сплав [alloy]- твёрдая или жидкая система, образованная сплавлением двух и более металлов, а также металлов с различными неметаллами.

Сульфатизирующий обжиг [sulphatizing roasting]- обжиг в присутствии кислорода с целью перевода сульфидов цветных металлов в водо-растворимые сульфаты.

Твёрдость [hardness] – сопротивление материала вдавливанию или царапанию. Равна нагрузке отнесенная к поверхности отпечатка, или обратно пропорционально глубине отпечатка при некоторой фиксированной нагрузке.

Температура кипения ($T_{\text{кип}}$, $t_{\text{кип}}$) [**boiling temperature**] - температура равновесного перехода жидкости в пар при постоянном внешнем давлении. При температуре кипения насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости становится равным внешнему давлению, вследствие чего по всему объёму жидкости образуются пузырьки насыщенного пара.

Температура плавления ($T_{\text{пл}}$, $t_{\text{пл}}$) [**melting (fusion) temperature**] - температура равновесия фаз перехода кристаллического (твёрдого) тела в жидкое при постоянном внешнем давлении. Это частный случай температуры фазового перехода 1-го рода.

Теплопроводность [thermal conductivity] — свойство тела переносить (передавать) теплоту (энергию тепловых колебаний микрочастиц) от более нагретого участка к менее нагретому, что приводит к выравниванию температуры. Описывается законом Фурье.

Теплосодержание [heat content enthalpy] - см. энтальпия.

Теплота образования [formation heat] – теплотехнический эффект реакции образования вещества из каких-либо веществ.

Термическая обработка [heat treatment]- обработка, заключающаяся в изменении структуры и свойств материала заготовки вследствие тепловых воздействий (ГОСТ 3.1109).

Термообработка на твёрдый раствор [solid solution treatment]- процесс при котором сплав нагревается до определенной температуры и выдерживается при ней достаточное время для того, чтобы растворимые компоненты сплава перешли в твёрдый раствор, где они сохраняются в перенасыщенном состоянии после резкого охлаждения.

Технологический процесс [process]- часть производственного процесса, содержащая целенаправленные действия по изменению и (или) определению состояния предмета труда (ГОСТ 3.1109).

Технология производства цветных металлов [manufacturing of non-ferro] - совокупность методов переработки, изготовления, изменения состояния, свойств, формы сырья, вспомогательного материала или полуфабриката, применяемых в процессе производства цветных металлов, обеспечивающих получение готовой продукции.

Тяжёлые цветные металлы [heavy non-ferrous metals]- группа цветных металлов с плотностью $5000 \div 14000 \text{ кг/м}^3$, включающая - медь, никель, кобальт, свинец, олово, цинк, кадмий, висмут, сурьму, ртуть, мышьяк.

Усадка [shrinkage] – уменьшение объёма металла или сплава при переходе из жидкого состава в твёрдое и последующее охлаждение. При затвердевании объём большинства металлов, кроме *Ga, Sb, Bi, Li*, серого чугуна уменьшаются. Различают линейную усадку и объёмную.

Условия [conditions]- способ, среда, теплоноситель, состав электролита или травителя, сопутствующие процессам (например, давление при пайке и сварке), припой, флюс, охлаждающая жидкость (при обработке давлением и резанием) и т.д.

Флюорит [fluorite] – фторид кальция, плавиновый шпат CaF_2 см. плавиновый шпат.

Флюс (в металлургии) [flux] - преимущественно минерального происхождения, вводимый в шихту с целью образования шлака, понижения температуры его плавления и регулирования его состава, в частности, для связывания и отделения пустой породы или продуктов раскисления металла от ценного металла, а также для защиты металла от окисления.

Фурма [lance, tuyere] – устройство для подвода дутья в металлургические печи, для продувки жидкой металлургической ванны кислородом. Различают фурмы воздушные [tuyere], вспомогательные [auxiliary tuyere], кислородные [oxydeu lance], продувочные [blowing lance, blowing tuere].

Фьюмингование [fuming]- отгонка ценных компонентов в газы путём продувки расплавленных материалов углевоздушной смесью, смесью воздуха с мазутом или природного газа с воздухом (или кислородом).

Хроматы [chromates] – соли H_2CrO_4 и изополихромовых кислот, устойчивы только в щелочной среде; при подкисливании переходят дихроматы.

Цветная металлургия [non-ferrous metals]- область науки, техники и отрасли промышленности, охватывающие производство цветных металлов и их сплавов от добычи и переработки рудного и вторичного сырья до получения

готовой продукции (металлов, сплавов, порошков, полуфабрикатов и изделий из них, а также полупроводниковых материалов).

Цветные металлы [non-ferrous metals] - техническое название всех металлов, за исключением железа, хрома и марганца, ванадия.

Цементация [electrolytic precipitation]- вытеснение более электроположительных металлов из растворов их соединений менее электроположительными, находящимися в твердом состоянии.

Циклонная плавка [cyclone smelting]- плавка в плавильной камере, предусматривающая вихревое (циклонное) сжигание топливо-воздушной смеси и плавление материала.

Чановое выщелачивание [agitation leaching]- выщелачивание, проводимое в баковой аппаратуре (чанах).

Черновой металл [crude metal]- металл с повышенным количеством примесей, полученный при плавке (электролизе) руд или концентратов, а также лома цветных металлов.

Чушка (слиток) [ingot]- металл, получаемый отливкой в специальную форму и предназначенный для последующей переплавки. Перед отливкой чушек производится плавка и рафинирование расплава для получения определенного химического состава и снижения металлических и неметаллических примесей.

Шахтная плавка [blast smelting]- плавка металлов в шахтной печи. Шахтная печь - плавильный агрегат для, плавки кускованного материала (в частности катодов), рабочее пространство шахты вытянуто в вертикальном направлении, а газообразные продукты сгорания топлива движутся навстречу обрабатываемому материалу (шихте), загружаемому сверху.

Шихта [burden, charge] - совокупность (смесь) материалов в определенных пропорциях (руда, рудные концентраты, флюсы и др.), перерабатываемая в металлургических агрегатах для получения металлов, сплавов и соединений заданного химического состава.

Шлак [slag] – многокомпонентный неметаллический расплав, покрывающий поверхность расплава. Выполняет важную роль в физико-химических процессах металлургического производства. Различают передельные и отвальные шлаки.

Шлам [sludge, slime, mud] – порошкообразный продукт, выпадающий в осадок при гидromеталлургических процессах.

Шликер (от немецкого schlock – вязкий ил) [**dross**] - побочный продукт ликвационного рафинирования легкоплавких тяжёлых цветных металлов – *Pb*, *Bi*, *Sn*.

Шликер жирный [rich dross] - содержит мас. %: 3÷5 *Cu*; 80÷90 *Pb* и образуется при охлаждении черного свинца до 335÷340°C, обратный продукт.

Шликер сухой [dry dross] – содержит мас. %: 10÷30 *Cu*; 50÷70 *Pb*, образуется при охлаждении черного свинца до 550÷600°C.

Штейн (от немецкого *stein* – камень) [**matte**] – промежуточный продукт производства некоторых цветных металлов (*Pb, Cu, Ni* и др.), представляет сплав сульфидов металлов с FeS . Первичный штейн с содержанием больше $1 \div 3\%$ *Fe* наз. *роштейном*.

Щелочное выщелачивание [**alkaline leaching**]- выщелачивание с применением щелочных реагентов (щелочей, соды, аммиака и т.д.).

Эвтектика [**eutectic**] – смесь двух или более твёрдых фаз, одновременно кристаллизовавшихся из расплава, характеризуется постоянной температурой кристаллизации и составом. Различают в зависимости от состава фаз: 2-х, 3-х, 4-х и многофазные эвтектики.

Экзотермические реакции (от греческого – *exo* - вне, снаружи)- химические реакции, протекающие с выделением тепла.

Экстраполяция [**extrapolation**] – в статистике – приближенное определение значений функции $f(x)$ в точках x , лежащих вне отрезка $[x_0, x_n]$ по ее значениям в точках $x_0 < x_1 < \dots < x_n$. Широко используются при обработке и интерпретации экспериментальных данных.

Электролиз [**electrolysis**]- процесс, протекающий на электродах при пропускании электрического тока через растворы или расплавы электролитов.

Электролиз с нерастворимыми анодами [**insoluble anode electrolysis**]- процесс электролиза, заключающийся в осаждении на катоде цветных металлов из растворов или расплавов электролитов.

Электролиз с растворимыми анодами [**soluble anode electrolysis**]- процесс электролиза, заключающийся в растворении анода, изготовленного из цветного металла, и осаждении металла на катоде с целью рафинирования металла, получения изделий или нанесения покрытия (гальваностегия, гальванопластика и т.д.).

Электролитическое рафинирование [**electrolytic refining**]- удаление из металлов примесей путем электролиза в водных растворах или солевых расплавах.

Электрометаллургия [**electrometallurgy**]- область металлургии, охватывающая процессы получения, рафинирования и обработки металлов и сплавов с помощью электрической энергии.

Электронно-лучевая плавка [**electron-beam melting**]- плавка металлов или сплавов в высоковакуумной печи, в которой нагрев основан на превращении кинетической энергии ускоренных в электростатическом поле электронов в тепловую энергию при их ударе о поверхность нагреваемого объекта.

Электронплавка [**electric smelting**]- плавка материалов в электропечи. Электрическая печь - агрегат для плавления металлов (шихты), в котором необходимое для процесса тепло образуется за счет превращения электрической энергии в тепловую. Применяются дуговые индукционные электропечи и печи сопротивления (ОСТ 48-268).

Эндотермические реакции (от греческого *endon* - внутри) [**endothermic reactions**] - химические реакции, протекающие с поглощением тепла.

Энтальпия [enthalpy] – термодинамическая величина, функция состояния термодинамической системы. Численно равная теплоте получаемой системой при изобарическом процессе, которая складывается из внутренней энергии U и работы, которая должна быть затрачена, чтобы ввести тепло объемом V в среду с давлением P : $H = U + PV$ так в металлургических процессах горения или окисления сульфидов без потерь теплоты, энтальпия системы остается постоянной. Постоянство энтальпии до и после процесса используют для составления теплового баланса.

Экстракт и рафинам [extract and raffinate]- соответственно органическая и водная фазы после экстракции.

Экстрагент [extractant]- органическое вещество, образующее с извлекаемым металлом соединение, способное растворяться в органической фазе. Экстрагентами служат органические кислоты, спирты, эфиры, кетоны, амины и др. Одним из наиболее часто применяемых в цветной металлургии экстрагентом является трибутилфосфат (ТБФ) - $(C_4H_9O)_3PO$.

Ядерные реакции [nuclear reactions] - превращение одних веществ в другие, но не путём разрыва и образования новых химических связей, а путем изменения строения ядер элементов, участвующих в таких реакциях.

ЛИТЕРАТУРА

К ГЛАВЕ 1

1. Агафшин Н.П. Металлы и сплавы, - М.: 1967, 145 с.
2. Химия. Справочное руководство. - М.: Химия, 1985.
3. Даркен Л.С., Гурри Р.В., Физическая химия металлов. Металлургиздат, 1960.

К ГЛАВЕ 2

1. Погорелый А.Д. Теория металлургических процессов. - М., Металлургия, 1971, 504 с.
2. Уткин Н.И. Металлургия цветных металлов. - М.: Металлургия, 1986. 438 с.
3. Лёгкие цветные металлы и сплавы. Справочник. Т2. Тихонов Б.С., Под общей ред. Подвишенского С.Н., Теслицкой М.В.-М.: ЦНИИЭИЦМ, 1999. 256 с.
4. Тяжёлые цветные металлы и сплавы. Справочник. Т1. Тихонов Б.С., под общей редакцией Подвишенского С.Н., -М.: ЦНИИЭИЦМ, 1999 Ил.: 60. 452 с.
5. Тугоплавкие металлы, их сплавы и соединения. Справочник. Т III. Никерова Л.Н., Таужнянская З.А., Доронина Л.Н., Кручер Г.Н. Под общей ред. Подвишенского С.Н., Теслицкой М.В. -М.: ЦНИИЭИЦМ, 2001. Табл. 586. 484 с.
6. Котляр Ю.А., Меретуков М.А. Металлургия благородных металлов. - М.: АСМИ. 2002. илл. 302. табл. 228. 466 с.
7. Романтиев Ю.П. Металлургия благородных металлов. - М.: МИСиС, 2007. - 259 с.
8. Зеликман А.Н., Металлургия редких металлов. - М.: Металлургия. 1964.
9. Зырянов М.Н., Рассеянные редкие элементы. Иркутск, Книжное изд-во, 1960.
10. Зырянов М.Н., Надольский А.П. Основы технологии получения рассеянных элементов. - М., Металлургия. 1968, Илл. 64. Табл. 29. 240 с.
11. Минеральные ресурсы мира на начало 1998г. Справочник. - М.: ФГУНПП «Аэрогеология», 1998г.
12. Гудима Н.В., Шейн Я.П. Краткий справочник по металлургии цветных металлов. - М.: Металлургия, 1975.
13. World Metal Statistics. October, 1998, V.51. #10.
14. Колобов Г.А., Бредихин В.Н., Чернобаев В.М. Сбор и заготовка вторичного сырья цветных металлов. - М.: Металлургия, 1993. 228 с.
15. Шуберт Г. Подготовка металлических материалов. Пер. с нем. - М.: Металлургия, 1989. 359 с.
16. Худяков И.Ф., Дорошкевич А.П., Кляйн С.Э. Технология вторичных цветных металлов. - М.: Металлургия, 1961. 280 с.
17. Энциклопедический словарь по металлургии: Справочное издание. В2. - М.: «Интернет Инжиниринг», 2000, 412 с.

18. Романец В.А., Юзов О.В., Рубинштейн Т.Б. Металлургический комплекс СНГ: экономический аспект - М.: МИСиС, 2003. 208 с.
19. Смирягин А.П., Смирягина Н.А., Белов А.В. Промышленные цветные металлы и сплавы. - М.: Металлургия, 1977.
20. Нильсон Х., Хуфналь В. Ганулис Г. Алюминиевые сплавы. Пер. с нем. М.: Металлургия, 1979. 679 с.
21. Иванов А.И. Производство глинозёма. – Николаев: НГЗ, 1998. – 141 с.
22. Насекан Ю.П. Виробництво глинозёму. ЗДІА. Запоріжжя, 2005.–152 с.
23. Металл Бюллетень. Украина, №11 2006, с.28÷35
24. Сажин В.С. Новые гидрохимические способы комплексной переработки алюмосиликатов и высококремнистых бокситов. - М.: Металлургия. 1998. 213 с.
25. Магниево-алюминиевые сплавы. Справочник. М.: Металлургия, 1978
26. История металлургии лёгких сплавов в СССР, 1956-1987. Под ред. Квасова Ф.И., Ламана Н.К. - М.: Наука, 1988
27. Сергеев В.В., Галицкий Н.В., Киселев В.П., Козлов В.М. Металлургия титана. - М.: Металлургия, 1971, 320 с.
28. Тихонов Б.С. Медь. Свойства и производство. Т1. - М.: ЦНИИцветметэкономики и информации, 1997. 324 с.
29. Бредихин В.Н., Маняк Н.А., Кафтаненко А.Я. Медь вторичная: Монография. - Донецк, ДонНТУ, 2006, 416 с.
30. Бредихин В.Н., Маняк Н.А., Кафтаненко А.Я. Свинец вторичный: Монография. - Донецк, ДонНТУ, 2005, 248 с.
31. Переработка лома свинцовых аккумуляторов. Экспрессинформация.- М.: ЦНИИЭЦМ, 1987, вып.22.
32. Переработка вторичного свинецсодержащего сырья. Экспрессинформация.- М.: ЦНИИЭЦМ, 1989, вып.1.
33. Худяков И.Д. Металлургия никеля и кобальта. Т2. - М.: Металлургия, 1997. 356 с.
34. Осинцев О.Е. Структура и свойства тугоплавких металлов и сплавов на их основе. М.: МГАТУ им. К.Э. Циолковского, 1997, 236 с.
35. Тугоплавкие металлы в машиностроении. Справочник. Под ред. Туманова А.Т. и Портного К.И.). -М.: Машиностроение, 1967. 392 с.
36. Зеликман А.И., Никитина Л.С. Вольфрам. -М.: Металлургия, 1978. 272 с.
37. Зеликман А.И., Коршунов Б.Г., Елютин А.В. Ниобий и тантал. - М.: Металлургия, 1990. 295 с.
38. Рений. Горная энциклопедия. Т4. - М.: «Советская энциклопедия». 1989. 337 с.
39. Рений. Химическая энциклопедия. Т4. - М.: «Большая российская энциклопедия». 1995.с. 236÷238
40. На мировом рынке рения. БИКИ 2000. № 63÷64 (8095÷8096). с.14÷15
41. Паддафет Р. Химия золота. Пер. с англ. - М.: Мир. 1982, 264 с.

К ГЛАВЕ 3

1. Арачева Р.А., Гофман И.П. Основы теории металлургических процессов. - М.: Металлургия, 1965. 276 с.
2. Севрюков Н.Н. Металлургия цветных металлов. - М.: Металлургия, 1969. 408 с.
3. Смирнов В.И., Тихонов А.И. Обжиг медных руд и концентратов. - М.: Металлургия, 1966. 255 с.
4. Волохов В.А., Сагалевич В.И., Волохов А. В. Экономико-экологические известко-обжиговые печи с кипящим слоем-будущее индустриальной Украины. – К.: Металл и литьё Украины. №6-7. 2007, с.42÷43.
5. Ванюков А.В., Уткин Н.И. Комплексная переработка медного и никелевого сырья. Челябинск. Металлургия, 432 с.
6. Ватрушин Л.С., Осинцев В.Г., Козырев А.С. Бескислородная медь. - М.: Металлургия, 1982. 190 с.
7. Митрофанов С.И., Новик Р.Б., Курочкина А.В. и др. Комбинированные методы переработки окисленных и смешанных руд. М.: «Недра». 1970. 286 с.
8. Новые методы комплексного извлечения элементов из медно – цинковых концентратов. Свердловское книжное издательство. УФАН СССР, Вып. 6. 1959.
9. Масленицкий И.Н., Доливо - Добровольский В.В., Доброхотов Г.Н. и др. Автоклавные процессы в цветной металлургии. - М.: Металлургия, 1969. 349 с.
10. Уткин Н.И. Металлургия цветных металлов. - М.: Металлургия, 1986. 438 с.
11. Бабаджан А.А., Мальцев Б.В. Производство черновой меди. - М.: Металлургия, 1961. 352 с.
12. Снурников А.П., Ларин В.Ф. Металлургия цветных и редких металлов. Усть-Каменогорск, 1967 (ВНИИцветмет, Сб. № 10 с.3÷12)
13. Смирнов Ю.М., Александровский С.В., Гейликман М.В. Алюмотермическое обеднение конверторных шлаков медно-никелевого производства. – М.: Цветные металлы. №10.2006, с. 46÷49.
14. Аглицкий В.А. Пирометаллургическое рафинирование меди. - М.: Металлургия, 1971. 184 с.
15. Колобов Г.А., Лебедев В.В. Новые технологии рафинирования редких металлов, - Запорожье. Сб. наук. праць ЗГИА, №4, 2001. С.36÷40,
16. Лавров Л.Г. Непрерывные процессы огневого рафинирования черновой меди. - М.: ЦНИИЦМЭИ. 1980. 24 с.
17. Иванов И.С., Дорохина М.Н. Современные схемы рафинирования медно-никелевых материалов. - М.: ЦНИИЦМЭИ. 1981. 28 с.

18. Колобов Г.А., Лебедев В.В. Новые технологии рафинирования редких металлов, - Запорожье. Сб. науч. праць ЗГИА, №7, 2003. с. 40÷43; №9, 2004 с. 38÷41; №10 2004, с. 71÷74.
19. Тихинский Г.Ф., Ковтун Г.П., Ажажа В.М. Получение сверхчистых редких металлов. - М.: Металлургия, 1986. 161 с.
20. Беляев А.И. Физико-химические основы очистки металлов и полупроводниковых материалов. - М.: Металлургия, 1973. 224 с.
21. Купряков Ю.П. Производство тяжёлых цветных металлов. «Основа». - Харьков. 1992. 399 с.
22. Тринко В., Моучинский М.Г. Промышленные печи. Т1. Пер. с англ. - М.: Металлургия, 1966. 499 с.
23. Окунев А.И., Косьяновский И.А. Фьюмингование шлаков. Теория и практика. - М.: Металлургия, 1966. 259 с.
24. Ванюков А.В., Быстров В.П. Плавка жидкой ванне. - М.: ЦНИИЦМЭИ. 1983. 56 с.
25. Ванюков А.В., Быстров В.П., Васкевич А.Д. и др. Плавка в жидкой ванне. - М.: Металлургия, 1988. 208 с.
26. Шкляр М.С. Печи вторичной цветной металлургии. - М.: Металлургия, 1987. 217 с.

К ГЛАВЕ 4

1. Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. - М.: Металлургия, 1993. 400 с.
2. Набойченко С.С., Юнь А.А., Расчёты гидрометаллургических процессов. - М.: Металлургия, 1995. 428 с.
3. Burkin A.R. The Chemistry of Hydrometallurgical Processes. - L.: 1966/ 157 с.
4. Худяков И.Ф., Тихонов А.И., Деев В.И., Набойченко С.С. Металлургия меди, никеля, и кобальта. - М.: Металлургия, 1977. 356 с.
5. Зайцев В.А., Маргулис Е.В. Металлургия свинца и цинка. - М.: Металлургия, 1985. 97 с.
6. Рябчиков Д.И., Цитович И.К. Ионообменные смолы и их применение. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 182 с.
7. Грисбах Р. Теория и практика ионного обмена. - М.: ИЛ. 1963, 499 с.
8. Ласкорин Б.Н., Смирнов Н.М., Гонтман М.Н. Ионообменные мембраны и их применение. - М.: Госатомиздат, 1961. 163 163 с.
9. Лурье А.А. Сорбенты и хроматографические носители. - М.: «Химия», 1972. 320 с.

К ГЛАВЕ 5

1. Баймаков Ю.В., Журин А.И. Электролиз гидрометаллургии. – М.: Изд.-во чёрной и цветной металлургии, 1977. 350 с.
2. Кирьянов Г.З. Электродные процессы в сернокислых растворах цинка. – М.: Наука, 1964, 187 с.
3. Лакерник М.М. Электротермия в металлургии меди, свинца, цинка. – М.: Металлургия. 1971. 296 с.
4. Малишев В.В. Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV-VIA груп та їх сполук в іонних розплавах. Монографія. – К.: Університет «Україна». 2004. 326 с.
5. Колобов Г.А., Лебедев В.В. Новые технологии рафинирования редких металлов, - Запорожье. Сб. наук. праць ЗГИА, №5, 2001. с.46÷51; №6 2002. с. 73÷78.
6. Набойченко С.С., Смирнов В.И. Гидрометаллургия меди. – М.: Металлургия. 1974. 272 с.
7. Цейднер А.А. Металлургия меди и никеля. - М.: Изд.-во чёрной и цветной металлургии. 1958. 284 с.
8. Сергеев В.В., Галицкий Н.В., Киселёв В.П., Козлов В.М. Металлургия титана. – М.: Изд.-во Металлургия. 1971. 320с.
9. Носекан Ю.П., Мурашко Д.М., Ярыгина Т.В. Влияние известковой обработки маточных растворов на показатели глинозёмного производства. - Запорожье. Сб. наук. праць ЗГИА, №4, 2001. с.45÷47.

К ГЛАВЕ 6

1. Макаров С.Г. Производство алюминиевых сплавов: состояние и перспективы. Metallurg. 2002. №11. с.36÷38.
2. Paterson A.E. Aluminium word. 2002.-V.1. №2. p.112÷ 113.
3. Колобов Г.А., Бредихин В.Н., Чернобаев В.М. Сбор и обработка вторичного сырья цветных металлов. М.: Металлургия, 1992. 228 с.
4. Paschen P., Altenpohe D.G. Aluminium. 2001. №1 2.P.8÷13.
5. Металлургия вторичных цветных металлов и сплавов. В.А. Попов, В.А. Золотухин, В.И. Болденков и др.- Севастополь: «Вебер», 2003. 347с.
6. А.с.1803281, МКИ В 23 Д 27/00. Способ разделения самолетного лома /В.В. Костюк, В.Н. Бредихин, Б.И. Цысаренко, А.И. Шевелев и др. (СССР).- №4914738/27. Заявлено 25.02.91. Опубл. 23.30.93. Бюл. №11. 2с.
7. Установка для переработки сталеалюминиевого провода и силового кабеля. В.Н. Бредихин, А.И. Шевелев, Ю.И. Самойленко и др. Бюллетень НТИ «Цветная металлургия», 1989.-№11. с.44÷45.

8. А.с.1625528, МКИ В 02 С 18/22. Ножевая дробилка стержнеобразных материалов. В.Н. Бредихин, А.И. Шевелев, В.А. Булкин и Б.Г. Зиновьев (СССР).-№4668974/33. Заявлено 30.03.89. Оpubл. 07.02.91. Бюл. №5. 3 с.

9. А.с.1502098, МКИ В 02 С 18/22. Способ переработки кабельного лома и установка для его осуществления. В.Н. Бредихин, А.И. Шевелев и В.М. Чернобаев (СССР).-№4296077/23-33. Заявлено 12.08.87. Оpubл. 23.08.89. Бюл. №31. 5с.

10. А.с.1653827, МКИ В 02 С 18/06. Роторный измельчитель. Б.И. Пашко, Б.Г. Зиновьев, А.И. Шевелев, В.Н. Бредихин, В.А. Булкин, Б.И. Цысаренко и П.Т. Петриков (СССР).-№4448279/33. Заявлено 27.06.88. Оpubл. 07.06.91. Бюл. №21. 4с.

11. Шевелев А.И., Бредихин В.Н., Старчик Л.П. Радиометрическая сепарация лома и отходов цветных металлов. Обзорная информация: ЦНИИЭ и ИЦМ.-Москва, 1990.-Вып.5. 48с.

12. Бредихин В.Н., Шевелев А.И. Разделение лома и отходов цветных металлов по электропроводности. Обзорная информация: ЦНИИЭ и ИЦМ. – М.: 1987.-Вып.1. 48с.

13. А.с.1143478, МКИ В 07 В 1/22. Сепаратор для разделения смеси кусковых, сыпучих и вьюнообразных материалов. В.Н. Бредихин, О.М. Черепнин, А.И. Шевелев и др. (СССР).-№3652505/29-03. Заявлено 27.07.83. Оpubл. 07.03.85. Бюл. №9. 5с.

14. Деклараційний патент 65146, МПК В 07 В 1/22. Сепаратор для поділу сипучих, грудкових і в'юноподібних матеріалів із їх суміші. О.І. Шевелев, В.І. Алімов, В.М. Бредихін (Україна).-№2003065297. Заявлено 09.06.2003. Оpubл. 15.03.2004. Бюл. №3. 3с.

15. А.с.1159657, МКИ В 07 В 1/22. Сепаратор / В.М. Чернобаев, В.Н. Бредихин, О.М. Черепнин, А.И. Шевелев и В.А. Булкин (СССР).-№3674337/29-03. Заявлено 19.12.83. Оpubл. 07.06.85. Бюл. №21. 6с.

16. А.с.1645032, МКИ В 07 В 1/22. Барабанный грохот / В.Н. Бредихин, А.И. Шевелев, В.А. Булкин и др. (СССР).-№4656815/03. Заявлено 28.02.89. Оpubл. 30.04.91. Бюл. №16. 4с.

17. А.с.1505598, МКИ В 07 В 1/22. Сепаратор / В.М. Чернобаев, В.Н. Бредихин, В.А. Булкин и А.И. Шевелев (СССР).-№4273439/29-03. Заявлено 01.06.87. Оpubл. 07.09.89. Бюл. №33. 5с.

18. А.с.1263372, МКИ В 07 В 1/22. Сепаратор. В.М. Чернобаев, В.Н. Бредихин, В.А. Булкин, О.М. Черепнин и А.И. Шевелев (СССР).-№3844812/29-03. Заявлено 16.01.85. Оpubл. 15.10.86. Бюл. №38. 4с.

19. А.с.1558509, МКИ В 07 В 1/22. Сепаратор / В.М. Чернобаев, В.Н. Бредихин, А.И. Шевелев и др. (СССР).-№4464901/31-03. Заявлено 22.07.88. Оpubл. 23.04.90. Бюл. №15. 4с.

20. А.с.1536829, МКИ С 22 В 7/00. Способ подготовки лома и отходов цветных металлов к металлургическому переделу. В.Н. Бредихин, А.И. Шевелев, С.С. Апоначенко и Е.Ш. Уразолин (СССР).-№4392536/23-02. Заявлено 19.01.88. Без публ. 4с.

21. А.с.1422459, МКИ В 03 С 1/24. Способ электродинамической

сепарации дробленого лома цветных металлов. В.М. Чернобаев, В.Н. Бредихин, А.И. Шевелев и В.А. Булкин (СССР).-№4173078/22-03. Заявлено 27.11.86. Без публ. 2с.

22. 22А.с.1487995, МКИ В 03 С 1/00, В 02 С 1/10. Магнитная система электродинамического сепаратора. Л.А. Барский, И.М. Бондарь, В.Н. Бредихин и А.И. Шевелев (СССР).-№4311596/23-03. Заявлено 30.09.87. Оpubл. 23.06.89. Бюл. №23. 2 с.

23. А.с.1370863, МКИ В 03 С 1/24. Способ электродинамической сепарации лома вторичных цветных металлов. А.И. Шевелев, В.Н. Бредихин, О.М. Черепнин и В.А. Булкин (СССР).-№3994608/22-03. Заявлено 17.12.85. Без публ. 2с.

24. А.с.1704861, МКИ В 07 С 5/34. Устройство для сепарации кусковых материалов. Л.П. Старчик, А.И. Шевелев, А.Е. Маслов и др. (СССР).-№4798720/12. Заявлено 05.03.90. Оpubл. 15.01.92. Бюл.№2. 4с.

25. А.с.1750731, МКИ В 03 С 1/24. Электродинамический сепаратор / Л.А. Барский, А.И. Шевелев, В.Н. Бредихин и др. (СССР).-№4838628/03. Заявлено 13.06.90. Оpubл. 30.07.92. Бюл. №28. 5с.

26. А.с.1438838, МКИ В 03 С 1/24. Электродинамический сепаратор / В.Н. Бредихин, А.И. Шевелев и В.А. Булкин (СССР).-№4049741/22-03. Заявлено 03.04.86. Оpubл. 23.11.88. Бюл. №43. 3с.

27. А.с.1662048, МКИ В 03 С 1/00. Способ обогащения смеси магнитных и немагнитных материалов. В.М. Чернобаев, В.Н. Бредихин, А.И. Шевелев и др. (СССР).-№4600227/03. Заявлено 31.10.88. Без публ. 3с.

28. А.с.1741910, МКИ В 03 С 1/24. Электродинамический сепаратор /Л.А. Барский, А.И. Шевелев, В.Н. Бредихин и А.Н. Резниченко (СССР).-№4798664/03. Заявлено 05.03.90. Оpubл. 23.06.92. Бюл. №23.-3с.

29. А.с.1704861, МКИ В 07 С 5/34. Устройство, для сепарации кусковых материалов. Л.П. Старчик, А.И. Шевелев, А.Е. Маслов, В.Н. и др. (СССР).-№4798720/12. Заявлено 05.03.90. Оpubл. 05.01.92. Бюл. №2. 4с.

30. А.с.1798020, МКИ В 07 С 5/34. Исполнительный механизм устройства для сепарации кусковых материалов. А.И. Шевелев, В.Н. Бредихин, Л.П. Старчик и С.В. Руденко (СССР). №4870292/12. Заявлено 01.10.90. Оpubл. 28.02.93. Бюл. №8. 3с.

31. А.с.1724392, МКИ В 07 С 5/34. Устройство для радиометрического разделения кусковых материалов. В.Н. Бредихин, А.И. Шевелев, Л.П. Старчик и др. (СССР). №4792776/12. Заявлено 20.02.90. Оpubл. 07.04.92. Бюл. №13. 5с.

32. Шевелев А.И. Рентгенорадиометрическая сепарация кусковых отходов из медных сплавов // Вопросы экологии и ресурсосбережения в переработке отходов цветной металлургии. Сб. научн. трудов Всесоюзного научно - исследовательского и проектного института Титана.-Запорожье, 1990. с.9÷95.

33. Шевелев А.И., Бредихин В.Н., Старчик Л.П. Комплекс оборудования радиометрической сепарации низкокачественных кусковых отходов медных сплавов. Цветные металлы. 1993.-№7. с.56÷59.

34. Бредихин В.Н., Шевелев А.И., Старчик Л.П. Автоматизированная

сортировка отходов цветных металлов. Цветная металлургия.-1990.-№8.- С.77÷79.

35. Галевский Г.В., Кулагин Н.М., Минцис М.Я. Металлургия вторичного алюминия. - Новосибирск: Наука. Сибирское предприятие РАН, 1988. 289с.

36. Худяков И.Ф., Дорошкевич А.П., Карелов С.В. Металлургия вторичных цветных металлов. - М.: Металлургия, 1987. 528с.

37. Технология вторичных цветных металлов. И.Ф. Худяков, А.П. Дорошкевич, С.Э. Клейн и др.-М.: Металлургия, 1981. 280с.

38. Койбаш В.А., Резняков А.А. Оборудование предприятий вторичной цветной металлургии. - М.: Металлургия, 1980. 408с.

39. Целиков А.И. Металлургические машины и агрегаты: настоящее и будущее. - М.: Металлургия, 1979. 144с.

40. Сивак Б.А., Майоров А.И. Литейно-прокатные агрегаты. Тяжелое машиностроение. 1997. №5. с.6÷9.

41. Лисин В.С. Скороходов А.Н. Оптимизация совмещенных литейно-прокатных процессов. - М: Высшая школа, 1996. 280с.

42. Чеботарев В.А., Самсонов А.В. Агрегат бесслитковой прокатки алюминиевой полосы АБП-1600. Тяжелое машиностроение.1997. №5. с.14÷15.

43. Литейно-прокатные агрегаты для производства алюминиевой и медной катанки. А.Ю. Шевченко, В.А. Чеботарев, А.В. Самсонов и др. Тяжелое машиностроение. 1997.№5. с.12÷13.

44. Чеботарев В.А., Шевченко А.Ю., Самсонов А.В. Полосовые литейно-прокатные агрегаты для производства полос из цветных металлов. Тяжелое машиностроение. 1997. №5. с.10÷11.

45. Бадаев В.Г. Эйдук Н.Ю. О расширении использования сплавов из вторичного сырья для изготовления деформированных полуфабрикатов – М.: Цветные металлы. 1985. №6. с.59÷63.

46. Ананьев С.Н., Бывалов А.А., Ефремов Н.Л., Гаранович В.А. Производство прутков и профилей из сплавов АКМ и АКЦМ. – М.: Цветные металлы.1974.№11. с.68÷70.

47. Трифонов В.Г., Нечаев С.С., Шалай А.Н., Шерман Я.И. Опыт штамповки поршней двигателей внутреннего сгорания из сложнолегированных силуминов. Кузнечно-штамповочное производство. 1990. №6. с.33÷34.

48. Артес А.Э., Аюпов Т.Х., Бенедиктов И.А. Точная объемная штамповка деталей в мелкосерийном производстве. Кузнечно-штамповочное производство.1997.№11. с.21÷22.

49. Гафуров Р.М., Михаленко Ф.П. Прогрессивные технологии холодной объемной штамповки в ОАО «ГАЗ» // Кузнечно-штамповочное производство.2000.№4. с. 12÷14.

50. Артес А.Э., Серов С.Э., Сцепура В.И., Зивзивадзе Б.Л. Холодная объемная штамповка поковок из малопластичных алюминиевых материалов. Кузнечно-штамповочное производство. 1997. №4. с.13÷15.

51. Бережной В.Л. Возможности и проблемы технологии прессования профилей из высоколегированных алюминиевых сплавов. - М.: Цветные металлы. 1993. №8. с.42÷44.

52. Бережной В.Л. Управляемые процессы скоростного прессования труднодеформируемых алюминиевых сплавов на базе реконструированных прессов. Кузнечно-штамповочное производство. 2001. №4. с.42÷43.
53. Бережной В.Л. Проекты переоборудования традиционных процессов под скоростное прессование с активно действующим трением. Кузнечно - штамповочное производство 2001. №10. с.44÷46.
54. Охрименко Я.М., Бережной В.Л., Щерба В.Л., Шариков Г.С. Новый процесс скоростного прессования малопластичных сплавов. Кузнечно - штамповочное производство. 1972. №1. с.6÷9.
55. Бережной В.Л. Условия разработки и оптимального проектирования технологии прессования с активным действием сил трения. Кузнечно - штамповочное производство. 2001. №7. с.11÷18.
56. Кирдеев Ю.П., Зимин Ю.В., Гримин А.В. Оценка внешнего давления на заготовку при штамповке изделий из кристаллизующегося алюминия. Кузнечно-штамповочное производство. 2000. №11. с.11÷13.
57. Батышев А.И. Штамповка жидкого металла: традиционные и нетрадиционные процессы. Кузнечно-штамповочное производство. 1998. №4. с.7÷11.
58. Тимофеев Г.И., Светов В.В., Чувагин Н.В. и др. Использование вторичных сплавов при жидкой штамповке. – М.: Цветная металлургия. 1989. №10. с.42÷43.
59. Евстифеев В.В., Кокоулин В.П., Лобас В.Н. Изотермическая штамповка корпусных деталей из алюминиевых сплава АК8. Кузнечно-штамповочное производство. 1990. №9. с.6÷7.
60. Соколов Л.Н., Солоха А.Н. Профили из недеформируемых алюминиевых сплавов. Кузнечно-штамповочное производство. 1991. №4. с.6÷7.
61. Шиняев Л.Я., Литвинцев А.И., Пивкина О.Г. Исследование структуры и свойств сплавов системы $Al-Si$ при кристаллизации под высоким давлением. ФТВД. 1982. №8. с.86÷89.
62. Золотаревский В.С., Бычков Р.Б. О перспективах использования литейных алюминиевых сплавов из вторичного сырья взамен сплавов из первичных металлов. Цветные металлы. 1986. №6. с.7÷10.
63. Шевелев А.И., Сынков С.Г., Крымов В.Н. Холодное гидропрессование вторичных алюминиевых сплавов. Металл и литье Украины. 2002. №7÷8. с.61÷64.
64. Пластичность и прочность твердых тел при высоких давлениях. Б.И. Береснев, Е.Д. Мартынов, К.П. Родионов и др. М.: «Наука», 1970. 160с.
65. Колмогоров В.Л. Напряжения, деформации, разрушения. - М.: Металлургия, 1970. 230с.
66. Бейгельзимер Я.Е., Палант Ю.А. О пластическом изменении объема. Известия ВУЗов. Черная металлургия. 1987. №11. с.54÷57.
67. Continuum model of the structural-inhomogeneous porous body and its application for the study of stability and viscous fracture of materials deformed under pressure. Ya.E. Beygelzimer, B.M. Efros, V.N. Varukchin, A.V. Khokhlov. Eng. Fract. Mech. 1994. V.48. №5. P.629÷640.

68. Бейгельзимер Я.Е., Варюхин В.Н. Эфрос Б.М. Физическая механика гидростатической обработки материалов. -Донецк: ДонФТИ НАНУ, 2000. 196с.
69. Елагин В.И., Захаров В.В., Кукушкин Ю.Н. Некоторые металловедческие вопросы прессования алюминиевых сплавов. Цветные металлы. 1981. №8. с.72÷74.
70. Бейгельзимер Я.Е., Шевелев А.И. К вопросу о развитии моделей разрушения при обработке металлов давлением. Металлы. 2003. №5. с.81÷86.
71. Шевелев А.И. Методы обработки давлением в переработке вторичных цветных металлов. Удосконалення процесів і обладнання обробки тиском в металургії і машинобудуванні: Темат. зб. наук. праць.- Краматорськ, 2006. с.395÷398.
72. Бейгельзимер Я.Е., Шевелев А.И., Сынков С.Г. Возможности уплотнения образцов из алюминиевой стружки методом винтовой экструзии. Порошковая металлургия. 2004. №11÷12. с.1÷5.
- 73.]Шевелев А.И., Сынков С.Г. Особенности прессования оловянно - свинцовых сплавов с высокими степенями вытяжки. Наукові праці Донецького національного технічного університету: Серія «Металургія».-Донецьк, 2004. Вип.73. с.100÷105.
- 74.Шевелев А.И., Бейгельзимер Я.Е. Технологическая пластичность вторичных алюминиевых сплавов при обработке давлением. Металлургическая и горнорудная промышленность. 2003. №3. с.45÷48.
75. Береснев Б.И., Езерский К.И., Трушин Е.В., Каменецкий Б.И. Высокие давления в современных технологиях обработки материалов - М.: Наука, 1988. 245с.
76. Механические свойства материалов под высоким давлением. Под ред Х.И. Пью. - М.: Мир, 1973 (Пер.). Вып.2.: Применение высоких давлений в технологических процессах. 370с.
77. Мочалов Г.А., Мартынов Е.Д., Береснев Б.И. Механические свойства молибдена после гидроэкструзии. Физика металлов и металловедение. 1968. 25 Вып.2. с.357÷360.
78. Шевелев А.И. Создание комплекса по переработке лома и отходов цветных металлов. Металл и литье Украины. 2004. №3÷4. с.45÷46.
79. Шевелев А.И. Участок для прессования вторичных цветных металлов. Удосконалення процесів і обладнання обробки тиском в металургії і машинобудуванні: Темат. зб. наук. праць.-Краматорськ, 2005. с.618÷623.
80. Шевелев А.И., Крымов В.Н. Гидропрессование вторичных алюминиевых сплавов. Физика и техника высоких давлений. 2002. Т.12. №4. с.106÷109.
81. Шевелев А.И.,Сынков С.Г., Бейгельзимер Я.Е. Гидропрессование высокоточной трубной заготовки конструкционного назначения из вторичных алюминиевых сплавов. Металл и литье Украины. 2005. №12. с.38÷42.
82. Бейгельзимер Я.Е., Шевелев А.И., Сынков С.Г., Прессование вторичных алюминиевых сплавов полунепрерывным методом. Металл и литье Украины. 2006. №3÷4. с.51÷53.
83. Шевелев А.И., Сынков С.Г. Вторичные алюминиевые сплавы

- электротехнического назначения. Металл и литьё Украины. 2003. №6. с.44÷46.
84. Винтовая экструзия – процесс накопления информации. Я.Е. Бейгельзимер, В.Н. Варюхин, Д.В. Орлов, С.Г. Сынков.-Донецк: Фирма «ТЕАН», 2003. 87с.
85. Шевелев А.И., Бейгельзимер Я.Е., Сынков С.Г.Обработка литых вторичных алюминиевых сплавов методом винтовой экструзии. Известия Вузов. Цветная металлургия. 2004. №4. с.54÷57.
86. Новые пути практического применения винтовой экструзии. Я.Е. Бейгельзимер, А.В. Решетов, С.Г. Сынков и др. Совершенствование процессов и оборудования обработки давлением в металлургии и машиностроении: Тематич. сб. научн. трудов. -Краматорск, 2004. с.358÷363.
87. Сынков С.Г., Бейгельзимер Я.Е., Шевелев А.И. Прессование прутков из стружки алюминиевых сплавов. Металл и литье Украины. 2003. №9÷10. с.48÷50.
88. Шевелев А.И. Брикетирование порошковых отходов предприятий по переработке вторичных алюминиевых сплавов. Удосконалення процесів і обладнання обробки тиском в металургії і машинобудуванні: Темат. зб. наук. праць. -Краматорськ, 2003. с.324÷327.
89. Шевелев А.И. Технологическая схема брикетирования порошковых отходов предприятий по переработке вторичных алюминиевых сплавов. Металлургическая и горнорудная промышленность. 2004. №8. с.225÷228.
90. Шевелев А.И., Сынков С.Г. Стабильность теплового прессования цинка с высокими степенями вытяжки. Металл и литьё Украины.-2003.-№1-2. - с.30÷32.
91. Шевелев А.И., Сынков С.Г. Исследование процесса деформации цинка Ц0 методом гидропрессования с последующим волочением. Металл и литьё Украины. 2004. №12. с.40÷41.
92. Шевелев А.И., Сынков С.Г. Технология получения специальных профилей из сплавов свинца. Металлург. 2005. №1. с.43÷44.
93. Шевелев А.И. Новые технологии получения изделий из вторичных цветных металлов. Металл и литьё Украины. 2004. №6 с.32÷36.
94. Шевелев А.И. Разработка и реализация технологии извлечения алюминия из шлака, образующегося при переработке алюминиевого лома. Металл и литье Украины. 2005. №11÷12 с.42÷47.
95. Шевелев А.И. Совершенствование технологии изготовления оловянно-свинцовых прутков малого диаметра. Металлургическая и горнорудная промышленность. 2005. №1. с.54÷57.

К ГЛАВЕ 7

1. Кайнарский И.С. Процессы технологии огнеупоров. Изд. Металлургия, 1969. 352 с.
2. Кащеев И.Д. Оксидоуглеродистые огнеупоры. – М.: «Интернет Инжиниринг», 2000. 266 с.

3. Польшкин С.И., Адамов Э.В. Обогащение руд цветных и редких металлов. – М.: «Недра». 1975. 461 с.

4. Вайсберг А.А., Зарогатский Л.П., Туркин В.Я. Вибрационные дробилки. Основы расчёта, проектирования и технического применения. – СПб.: «Недра». 1980. 278 с.

5. Андреев С.Е., Зверевич В.В., Перов В.А. Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых. – М.: «Недра». 1980 379 с.

К ГЛАВЕ 8

1. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. – М.: Металлургия. 1968. 520 с.

ДЛЯ ЗАПИСЕЙ

ДЛЯ ЗАПИСЕЙ

ДЛЯ ЗАПИСЕЙ

ДЛЯ ЗАПИСЕЙ

ДЛЯ ЗАПИСЕЙ

ДЛЯ ЗАПИСЕЙ

ДЛЯ ЗАПИСЕЙ

Г.А. Колобов, В.Н. Бредихин
Н.А. Маняк, А.И. Шевелев

МЕТАЛЛУРГИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Редакция авторская
Дизайн обложки Ю. Мичетин
Компьютерная верстка Е. Тышкевич

Подписано в печать08.2007.
Формат 60х84 ¹/₁₆. Печать офсетная.
Гарнитура «Times New Roman»
Уч.-изд. л. 13,75. Усл.-печ. л. 12,79. Тираж 400.
Заказ №...

Издательский дом «Кальмиус»
83000, г. Донецк, пл. Конституции, 1
Свидетельство о регистрации ДК №1238 от 18.02.2003 г.
тел./факс: (062) 385-37-81, 385-37-82
E-mail: kalmius@dn.farlep.net