

Министерство образования и науки Украины  
Национальный горный университет

Конспект лекций

по дисциплине «Технология использования полезных ископаемых»  
для студентов специальности 090301 «Обогащение полезных ископаемых»

Составила:  
доц. Цыбулько Л.А.

г.Днепропетровск  
2006г

## Оглавление

### Введение

#### 1. Окускование

##### 1.1. Общие сведения

##### 1.2. Процесс агломерации

###### 1.2.1. Подготовка шихты

###### 1.2.2. Физико-химические процессы при спекании агломерата

###### 1.2.3. Технология производства агломерата, оборудование

###### 1.2.4. Расчет агломерационной шихты

###### 1.2.5. Требования к качеству агломерата

##### 1.3. Производство окатышей

###### 1.3.1. Общие сведения

###### 1.3.2. Технология получения сырых окатышей. Оборудование.

###### 1.3.3. Технология обжига окатышей.

###### 1.3.4. Расчет химического состава железорудных окатышей

##### 1.4. Брикетирование полезных ископаемых

###### 1.4.1. Общие сведения

###### 1.4.2. Технология брикетирования бурых углей

###### 1.4.3. Технология брикетирования каменных углей

###### 1.4.4. Оборудование для прессования углей

#### 2. Основы металлургии

##### 2.1. Общие сведения

##### 2.2. Производство чугуна

###### 2.2.1. Технология доменного производства

###### 2.2.2. Сырые материалы доменной плавки

###### 2.2.3. Доменная печь и основные реакции доменного процесса

##### 2.3. Технология производства стали

###### 2.3.1. Общие сведения

###### 2.3.2. Характеристика шихтовых материалов

###### 2.3.3. Основные реакции сталеплавильных процессов

- 2.3.4. Основные процессы производства стали
- 2.4. Технология производства цветных металлов
  - 2.4.1. Общие сведения
  - 2.4.2. Металлургия меди
  - 2.4.3. Технология выплавки никеля
  - 2.4.4. Металлургия олова
  - 2.4.5. Металлургия свинца
  - 2.4.6. Металлургия цинка
  - 2.4.7. Производство алюминия
  - 2.4.8. Производство магния
- 3. Методы термической переработки топлива
  - 3.1. Общие сведения
  - 3.2. Технология процесса коксования
    - 3.2.1. Характеристика сырья для коксования
    - 3.2.2. Технология процесса коксования. Коксовые печи.
    - 3.2.3. Технология получения формованного металлургического кокса
    - 3.2.4. Технология газификации углей
    - 3.2.5. Технология получения синтетических жидких топлив путем гидрогенизации твердых горючих ископаемых
- 4. Технология неметаллических полезных ископаемых
  - 4.1. Общие сведения
  - 4.2. Технология производства серы из серных руд
    - 4.2.1. Область применения
    - 4.2.2. Характеристика руд и технология их переработки
    - 4.2.3. Технология выплавки серы
  - 4.3. Технология переработки и использования агрономических руд
    - 4.3.1. Характеристика руд
    - 4.3.2. Технология производства фосфорных удобрений
    - 4.3.3. Технология производства удобрений из калийных руд

Введение.

Обогащенное минеральное сырье является источником многих отраслей промышленности, таких как металлургическая, химическая, коксохимическая, силикатного производства и других.

В этом разделе рассматриваются вопросы металлургической оценки углей, руд и концентратов, теоретические основы и технология окускования, металлургии, термические методы переработки каменных углей, использование горно-химического сырья, и технология производства удобрений из руд.

## 1. Окускование

### 1.1. Общие сведения.

Подготовка сырья, в частности окускование углей, руд и концентратов, имеет важное значение для металлургического производства, так как существенно улучшает работу доменных печей. Кроме того, необходимость окускования сырья обусловлена тем, что при механизированной добыче, дроблении и глубоком его обогащении образуется много мелочи. Непосредственное использование тонкоизмельченных продуктов в промышленности затрудняет нормальную эксплуатацию агрегатов. Так использование в доменной печи тонкоизмельченных концентратов или пылеватых руд приводит к большому выносу пыли, уменьшению газопроницаемости столба шихты, увеличению давления дутья на фурмы. Для более эффективного использования тонкодисперсного сырья применяют процессы окускования: агломерация, окомкование, грануляция и брикетирование. Процессы окускования обеспечивают экономию ресурсов сортового топлива, рост производительности металлургических агрегатов, расширение сырьевой базы металлургии, энергетики и углехимии, дают возможность утилизировать различные отходы промышленности.

## 1.2. Процесс агломерации.

### 1.2.1. Подготовка шихты.

Основные компоненты шихты: железная руда крупностью 10 – 0 мм, железорудный концентрат, колошниковая пыль, известняк и кокс. В агломерационную шихту иногда добавляют марганцевую руду, доломитизированный известняк и железосодержащие материалы (пиритные огарки, окалина, металлическая стружка).

Технологический процесс аглофабрики начинается с подготовки шихты к спеканию. Подготовка шихты включает следующие операции: усреднение шихтовых материалов, подготовка материалов по крупности, дозирование компонентов шихты в заданном соотношении, смешивание и окомкование шихты. Усреднение производится обычными методами на рудном дворе доменного цеха, складах концентрата обогатительной фабрики, в бункерах аглофабрики и т.д. Дробление крупных руд необходимо выполнять потому, что руды крупнее 10мм спекаются плохо и дают легко разрушающийся агломерат. Кокс поступает на аглофабрику крупностью 3 – 0 мм, так как в случае применения более крупного кокса прогрев шихты получается неравномерным и спекание плохим. Известняк должен реагировать с рудными материалами, поэтому, чем он мельче, тем более однородным получается агломерат. В связи с этим его также дробят до крупности 3 – 0мм. Точность дозирования компонентов шихты определяет как состав агломерата, так и его стабильность. Наиболее высокая точность необходима при подаче топлива и известняка, так как от их содержания зависит тепловой уровень процесса и основность агломерата.

Смешивание шихты является важной операцией, обеспечивающей однородность состава агломерата. Смешивание происходит при перегрузках шихты с ленты на ленту, в течках и в специальных смесительных барабанах. Поступающая в барабан шихта продвигается от загрузочного конца к разгрузочному, пересыпается и смешивается.

Окомкование шихты является основным процессом подготовки, так как определяет газопроницаемость шихты при спекании агломерата. Задачей окомкования является создание гранул (комков) сырой шихты с возможно большим диаметром. Верхний размер гранул определяется процессами горения, оно сильно замедляется, если частицы топлива находятся в крупных гранулах. Окомкование аглошихты осуществляется в барабане. Сущность процесса состоит в физико-химическом взаимодействии твердых частиц шихты и жидкости, вводимой в шихту. Окомкование происходит за счет появления молекулярных сил, возникающих при введении жидкости или коллоидных растворов. Для увлажнения шихты и обеспечения оптимальных условий окомкования вода в окомкователь подается по перфорированной трубе или через форсунки на участке  $1/3$  длины барабана со стороны загрузки. При тонком распылении воды достигается значительно лучший эффект окомкования. Большое влияние на процесс окомкования оказывает количество подаваемой воды, то есть влажность шихты. Существует оптимальная величина влажности, при которой окомкование протекает наиболее интенсивно. Для красных железняков и магнетитов – 6-8%, для бурых железняков – 14-16%.

### 1.2.2. Физико-химические процессы при спекании агломерата.

Сущность процесса спекания агломерата наиболее удобно рассмотреть по разрезу лабораторной чаши (рис 1.1).

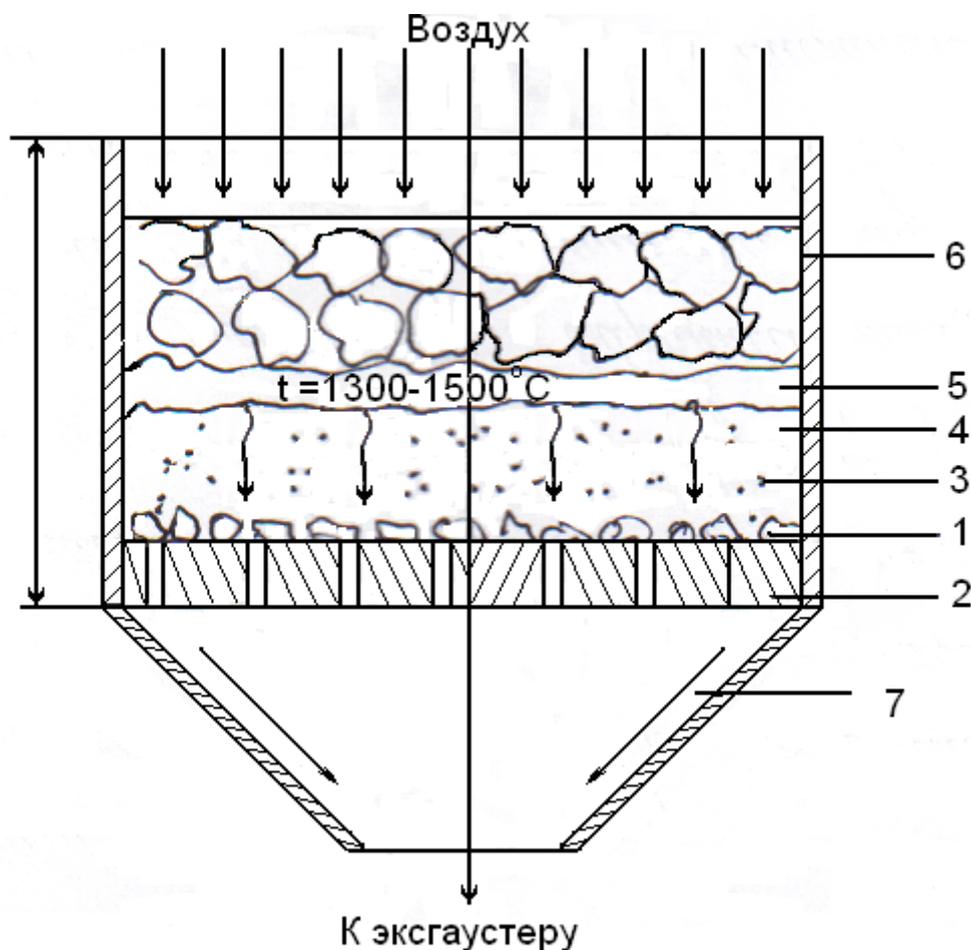


Рис 1.1. Разрез лабораторной агломерационной чаши.

1 – постель; 2 – колосниковая решетка; 3 – зона переувлажнения; 4 – зона подогрева шихты; 5 – зона горения и спекания; 6 – зона подогрева воздуха и охлаждения агломерата.

Процесс спекания протекает следующим образом: на колосниковую решетку загружается тонкий слой постели (агломерат крупностью 10-20мм), затем засыпается шихта слоем высотой 200-350мм, включают эксгаустер, который создает разрежение в  $8000-10000\text{Н/м}^2$ . Благодаря разрежению сверху чаши из атмосферы постоянно просасывается воздух через слой шихты. Если теперь над чашей поместить на короткое время газовую горелку, то частицы топлива в шихте загорятся, и слой высотой 15-30мм горит и передвигается сверху вниз. Процесс заканчивается, когда зона горения

достигнет постели. На рис.1 показан момент, когда зона горения находится приблизительно в середине слоя шихты. Спексающийся слой шихты можно разбить на несколько зон, характеризующихся определенными процессами. В верхней зоне 6, представляющей уже спеченный агломерат, идет подогрев непрерывно просасываемого сверху вниз воздуха, который, подогреваясь, охлаждает агломерат. Под зоной 6 находится зона 5 горения и спекания, в ней достигается температура 1300-1600<sup>0</sup>С, при этом частично расплавляется руда и флюс, что приводит к спеканию и образованию агломерата. Выходящие из зоны спекания газы попадают в сырую шихту и нагревают ее, т.е. происходит процесс теплообмена между газом и шихтой, поэтому зону 4 называют зоной подогрева шихты. При нагреве шихты влага испаряется, и водяные пары вместе с газами перемещаются в нижние слои. А так как температура в этих слоях ниже, то здесь пары конденсируются, и шихта переувлажняется, поэтому зона 3 называется зоной переувлажнения. Пары и газы из зоны 3 удаляются с температурой 60-70<sup>0</sup>С.

Физико-химические процессы, протекающие при агломерации:

1. Горение углерода в спексаемом слое;
2. Разложение карбонатов и удаление летучих веществ;
3. Диссоциация и восстановление окислов железа;
4. Взаимодействие вредных примесей с газом и шихтой;
5. Формирование структуры агломерата.

Наличие углерода обусловлено присутствием в агломерационной шихте кокса.

Горение углерода протекает по реакциям :



Процесс горения топлива в слое шихты сопровождается протеканием реакций окисления и восстановления окислов железа, разложением карбонатов, образованием жидкой фазы и поэтому существенно отличается от обычного процесса горения топлива в топке. Если в обычной топке

углерод полностью сгорает до  $\text{CO}_2$ , то при агломерации в продуктах горения содержится 3-5%  $\text{CO}$ , а также  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ .

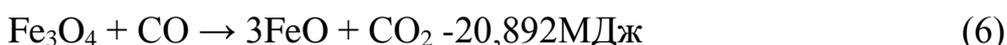
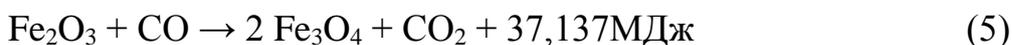
Имеющиеся в шихте карбонаты ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{FeCO}_3$  и  $\text{MnCO}_3$ ) при нагревании диссоциирует по схеме:



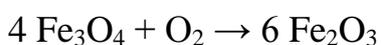
При спекании гематитовых руд окись железа в зоне горения может превращаться в магнитную окись, в результате термической диссоциации, которая возможна лишь при  $t > 1450^\circ\text{C}$



В основном в условиях агломерационного процесса восстановление железа осуществляется за счет оксида углерода по реакциям:

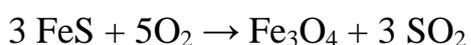
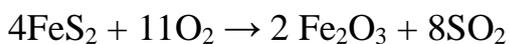


При охлаждении агломерата  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  частично окисляется до  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  под действием кислорода просасываемого воздуха:



Поэтому на поверхности кусков агломерата появляется гематит вторичного происхождения.

В ходе спекания из шихты почти полностью (на 25-90%) удаляется сера, переходя в газообразную фазу по реакциям:



Обессеривание шихты протекает в зонах подогрева шихты и гоения топлива. При спекании руд, содержащих сульфатную серу, для успешного удаления ее необходимы более высокий расход топлива и хорошая газопроницаемость шихты.

Фосфор при агломерации не удаляется. Мышьяк удаляется на 10-20%. Цинк может удаляться в значительных количествах в восстановительной среде с добавкой хлорирующих веществ.

Процесс формирования структуры агломерата определяет его прочность и восстановимость. Этот процесс начинается в зоне подогрева шихты при взаимодействии окислов  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и др., находящихся в твердых фазах. При спекании нефлюсованного агломерата в образовании жидкой фазы главную роль играет взаимодействие окислов железа с кремнеземом руды. При этом образуется легкоплавкое соединение этих окислов -  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  – фаялит. При спекании офлюсованного агломерата значительную роль в образовании жидкой фазы играют окислы кальция  $\text{CaO}$ , образуется соединение  $\text{CaO} \cdot 3\text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$  – кальциевый оливин, который плавится при температуре  $t = 1130^\circ\text{C}$ . Жидкая фаза пропитывает твердые частицы шихты и способствует созданию более плотной и прочной структуры агломерата.

Очень важное значение имеет завершающий этап формирования структуры агломерата – охлаждение. При охлаждении жидкой фазы в процессе кристаллизации различных минералов образуются стекловидные вещества, которые обладают повышенной хрупкостью и снижают прочность агломерата. Количество стекловидных веществ определяется скоростью охлаждения расплава. Чем медленнее охлаждается агломерат, тем в меньших количествах образуются стекловидные вещества и тем прочнее агломерат.

### 1.2.3. Технология производства агломерата, оборудование.

В промышленных условиях производство агломерата осуществляется на агломерационных фабриках. Принципиальная технологическая схема агломерационной фабрики приведена на рис.1.2.

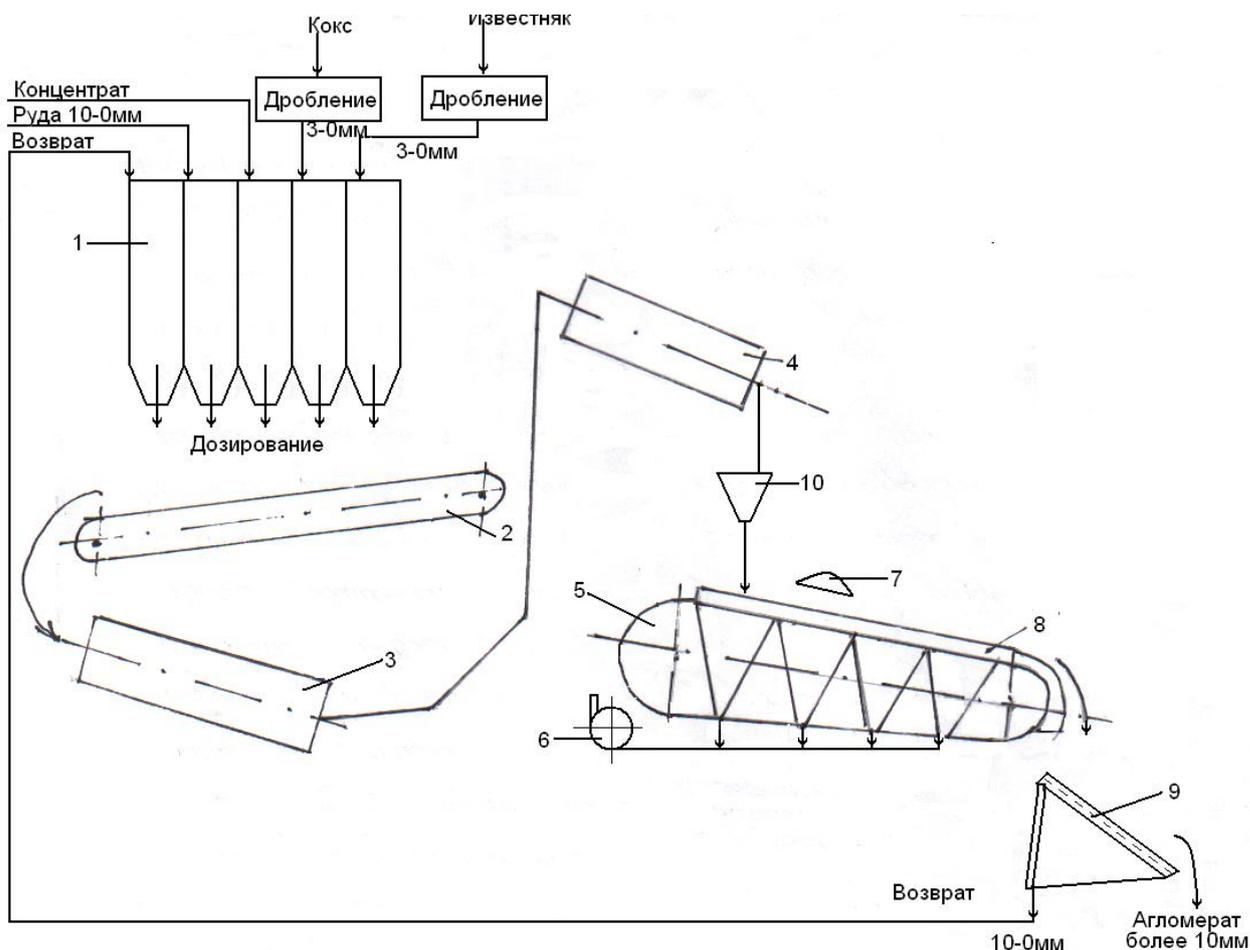


Рис.1.2.Схема технологического процесса агломерационной фабрики.

1 – шихтовые бункера; 2 – конвейер; 3 – барабанный смеситель; 4 – барабанный окомкователь; 5 – ленточная агломерационная машина; 6 – эксгаустер; 7 – зажигательный горн; 8 – слой спекаемой шихты; 9 – грохот; 10 – бункер.

Железная руда, концентрат и возврат крупностью не более 8-10мм поступают в шихтовые бункера 1 смесительного отделения аглофабрики. Коксовую мелочь и известняк перед загрузкой в шихтовые бункера дробят до крупности 3-0мм.

Из бункеров компоненты шихты в строгом массовом соотношении направляются транспортером 2 в барабанный смеситель 3, где частично увлажняются и тщательно перемешиваются. Из барабанного смесителя шихта поступает на окончательное увлажнение и окомкование в барабанный окомкователь 4, а затем равномерным слоем 8 укладывается на движущуюся ленту агломерационной машины 5. Движущаяся шихта, проходя под

зажигательным горном 7, зажигается и спекается вследствие горения топлива за счет кислорода воздуха, просасываемого через слой шихты эксгаустера 6. Готовый агломерат разгружается на стационарный колосниковый грохот 9, где разделяется на фракцию более 10мм, поступающую в доменный цех, и возврат крупности 10-0мм.

На аглофабриках широко применяются ленточные агломерационные машины (рис.1.3).

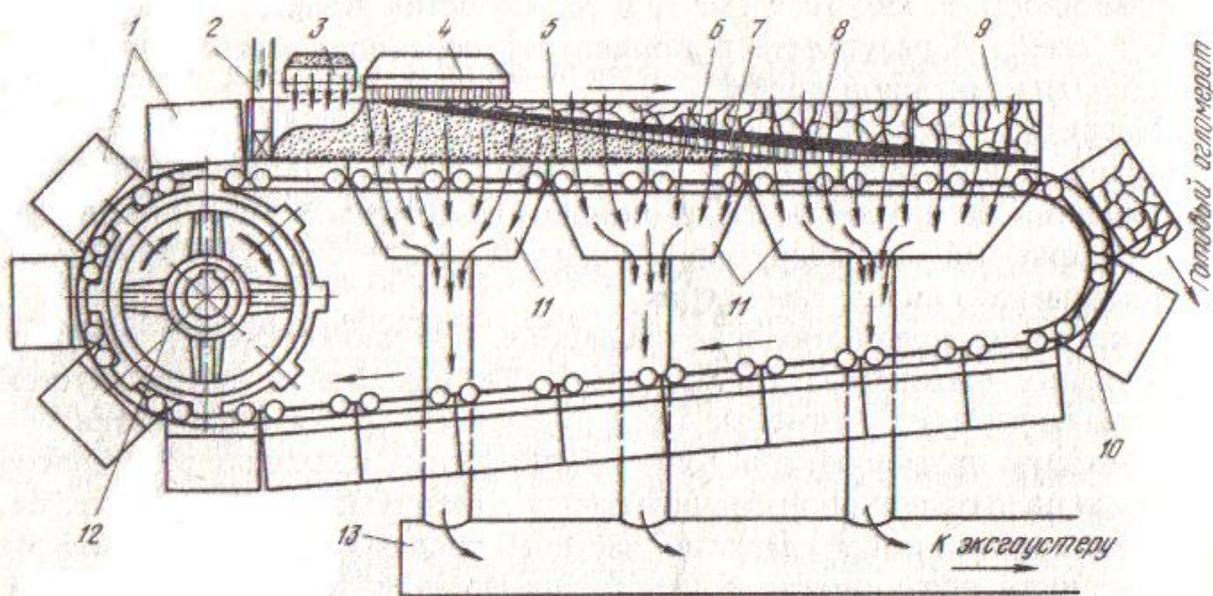


Рис.1.3. Ленточная агломерационная машина.

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

Такая машина представляет собой непрерывно движущийся желоб, образуемый спекательными тележками (паллетами) 1, движущимися по направляющим рельсам. Паллеты приводятся в движение вращением приводного колеса (звездочки) 12, соединенного с электромотором через редуктор. С помощью питателя 3 равномерно подают шихту на колосниковую решетку с таким расчетом, чтобы высота слоя шихты

составляла 250-400мм. Затем в зажигательном горне и горелкой, работающей на газовом жидком топливе, нагревают верхний слой шихты и зажигают его при температуре 750-850<sup>0</sup>С. Под колосниковой решеткой расположены вакуум-камеры 11, находящиеся под разрежением ~ 7-10кПа. Воздух просасывается сверху вниз через весь слой шихты. Горение, начавшееся в верхнем слое, постепенно распространяется вниз к колосниковой решетке. В слое горения температура достигает 1300-1500<sup>0</sup>С. Отходящие из спекаемого слоя газы попадают в вакуум-камеры, очищаются от пыли в пылеуловителях, попадают в эксгаустер и выбрасываются в дымовую трубу.

Производительность агломерационной машины определяется площадью спекания и составляет 1,3-1,5т/(м<sup>3</sup>\*ч). Продолжительность цикла спекания ~ 15-20мин. Выпускаются машины с площадью спекания 50-600м<sup>2</sup>. Расход топлива на 1т агломерата составляет 60-80кг.

#### 1.2.4. Расчет агломерационной шихты.

Расчет заключается в определении соотношения компонентов шихты, обеспечивающего производство агломерата заданной основности. Необходимо определить расход рудной смеси и известняка при заданных расходах коксовой мелочи и колошниковой пыли.

Возможно, два варианта расчета в зависимости от типа железной руды.

Если спекается гематитовая шихта, содержание FeO в которой не превышает обычно 3-5%, значительное развитие получают процессы восстановления и термической диссоциации. В этом случае содержание закиси железа в агломерате будет значительно больше (10-15%), чем в шихте, т.е. в ходе спекания такой руды количество кислорода, связанного с железом, уменьшается, что необходимо учитывать при расчете, делая поправку на уменьшение массы агломерата.

Наоборот, при спекании магнетитовой шихты, когда агломерат содержит FeO меньше, чем шихта (15-16% против 18-20%), некоторое развитие получают окислительные процессы.

Следовательно, при спекании магнетитовых шихт количество кислорода, связанного с железом, возрастает, т.е. масса агломерата несколько возрастает, что также необходимо учитывать в расчете.

Рассмотрим на примере порядок расчета агломерационной шихты для случая спекания гематитовых руд и концентратов. Расчет ведем по методу Ф.М.Базанова и И.Л.Малкина (1).

Примерный расчет гематитовой шихты при заданной основности агломерата.

Принимаем основность агломерата, т.е.  $(CaO + MgO)/(SiO_2 + Al_2O_3) = 1.2$ ; расход коксовой мелочи - 6% и расход колошниковой пыли - 1% на 100кг агломерата.

В таблице 1 приведен химический состав компонентов шихты.

Расчет ведется на сухую шихту, поэтому указана только гидратная влага компонентов шихты. Сумма последних двенадцати колонок в каждой строчке этой таблицы обязательно должна быть равна 100%. Если это условие не соблюдается, то точный расчет шихты становится невозможным.

Общее количество железа, марганца, фосфора и серы находят исходя из количества соответствующих окислов в компонентах шихты (эти величины в сумму 100% не входят). Пересчет ведется по следующим формулам:

$$Fe_{общ} = \frac{112}{160} Fe_2O_3 + \frac{56}{72} FeO + \frac{56}{88} FeS + \frac{56}{120} FeS_2 = 0,7 Fe_2O_3 + 0,0778 FeO + 0,636 FeS + 0,467 FeS_2; \quad (1)$$

$$Mn_{общ} = \frac{55}{71} MnO + \frac{55}{87} MnO_2 = 0.774 MnO + 0.632 MnO_2; \quad (2)$$

$$P_{общ} = 0.437P_2O_5; \quad (3)$$

$$S_{общ} = S_{орг} + 0,533 FeS_2 + 0,364 FeS + 0,45SO_3 \quad (4)$$

Состав рудной смеси задается на основании сведений о запасах сырья на складе и плана поставки руды разных сортов на агломерационную фабрику. Состав смеси вычисляется в соответствии с содержанием ее составляющих.

В данном случае содержание FeO в рудной смеси, состоящей из 90% криворожской гематитовой руды и 10% магнетитового концентрата, находят следующим образом:

$$\text{FeO}_{\text{p.c.}} = 0,1 * 0,9 + 21,46 * 0,1 = 2,24, \quad (5)$$

где 0,1% и 21,64% - содержание FeO в руде и концентрате;

0,9 и 0,1 – доля соответственно руды и концентрата в рудной части шихты.

Таблица 1.1. Химический состав компонентов агломерационной шихты

Компоненты шихты	Fe <sub>общ</sub>		Mn <sub>общ</sub>		P <sub>общ</sub>		S <sub>общ</sub>		FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>гидр.</sub>	C <sub>нелет.</sub>
	Криворожская руда	Концентрат																		
Криворожская руда	-	-	-	-	-	-	-	-	0,10	80,0	0,10	16,66	2,40	0,30	0,18	0,10	0,16	-	-	-
Концентрат	-	-	-	-	-	-	-	-	21,46	64,55	0,08	11,65	1,27	0,86	-	0,05	0,08	-	-	-
Рудная смесь (90% руды + 10% концентрата)	56,658	0,077	0,065	0,036	2,24	78,45	0,10	16,16	2,29	0,36	0,16	0,09	0,15	-	-	-	-	-	-	-
Колошниковая пыль	45,094	0,07	0,074	0,052	12,24	50,82	0,09	9,68	3,23	13,09	2,28	0,13	0,17	0,72	0,1	7,45	-	-	-	-
Известняк	0,266	-	0,008	0,016	-	0,38	-	2,10	0,8	43,8	8,9	0,04	0,02	43,96	-	-	-	-	-	-
Коксовая мелочь	5,742	0,287	0,008	1,858	-	7,70	0,37	5,42	2,17	0,44	0,26	2,55 <sup>x</sup>	0,02	2,28 <sup>xx</sup>	-	-	-	-	-	78,79

Примечание: x – 0,4% SO<sub>3</sub> + 0,71% FeS + 1,44 S<sub>орг</sub>;

xx – летучие коксовой мелочи V = 2.28%/

По данным химического состава шихты вычислены потери массы каждого компонента при спекании, которые приведены в табл.1.2.

Таблица 1.2.

Потери массы компонентов шихты при спекании (без учета окислительно-восстановительных процессов),%.

Потери массы	Рудная смесь	Колошниковая пыль	Известняк	Коксовая мелочь
$0,95(S_{\text{орг}}+SO_3+S_{\text{FeS}}+S_{\text{FeS}_2})$	0,085	0,123	0,038	1,993
CO <sub>2</sub>	-	0,720	43,960	-
(H <sub>2</sub> O) <sub>гидр</sub>	-	0,100	-	-
Летучие коксовой мелочи	-	-	-	2,280
C <sub>нелет</sub>	-	7,450	-	78,790
Суммарная потеря массы	0,085=a <sub>x</sub>	8,393=a <sub>п</sub>	43,998=a <sub>y</sub>	83,063=a <sub>к.м.</sub>

Учитывается полное выгорание углерода и удаление в отходящие газы летучих коксовой мелочи, полное разложение карбонатов с переходом CO<sub>2</sub> в отходящие газы, а также удаление (H<sub>2</sub>O)<sub>гидр</sub> и 95% всей серы шихты. Изменение массы шихты в результате окислительно-восстановительных процессов в табл.1.2 не учитывается.

Составим теперь уравнение материального баланса процесса, проведя расчет на получение 100кг агломерата. Из табл.1.2 видно, что далеко не все компоненты шихты полностью входят в состав готового агломерата. Так, колошниковая пыль теряет при спекании около 8% массы, известняк 44%, а коксовая мелочь – до 83% от первоначальной массы.

Обозначим потери массы руды, известняка, колошниковой пыли и коксовой мелочи при спекании соответственно a<sub>x</sub>, a<sub>y</sub>, a<sub>п</sub>, a<sub>к.м.</sub>. Тогда

переходящая в агломерат часть шихты в расчете на 100кг каждого компонента составит, кг:

- рудная смесь -  $(100 - a_x)$ ;
- известняк -  $(100 - a_y)$ ;
- колошниковая пыль -  $(100 - a_{п})$ ;
- коксовая мелочь -  $(100 - a_{к.м.})$ .

При расчете на 1кг компонента шихты находим, какая часть килограмма каждого компонента шихты входит при спекании в состав агломерата, кг:

- рудная смесь -  $(100 - a_x)/100$ ;
- известняк -  $(100 - a_y)/100$ ;
- колошниковая пыль -  $(100 - a_{п})/100$ ;
- коксовая мелочь -  $(100 - a_{к.м.})/100$ .

Обозначим через  $x$  расход рудной смеси (кг/100кг агломерата), а через  $y$  – расход известняка (кг/100кг агломерата). Тогда выражение

$$[(100 - a_x)/100]*x$$

покажет, какая часть всей рудной смеси войдет в состав агломерата. Такую операцию сделаем для каждого компонента шихты. Тогда общее уравнение будет выглядеть следующим образом:

$$A = [(100 - a_x)/100]x + [(100 - a_y)/100]y + [(100 - a_{п})/100]1 + [(100 - a_{к.м.})/100]6, \quad (6)$$

где  $A$  – количество шихты для получения 100кг агломерата, кг;

$1$  и  $6$  – заданные расходы колошниковой пыли и коксовой мелочи, кг на 100кг агломерата.

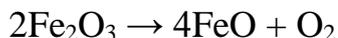
Таким образом, если взять  $x$  кг рудной смеси,  $y$  кг известняка,  $1$  кг колошниковой пыли и  $6$  кг коксовой мелочи, то с учетом потерь их массы при спекании должно быть получено 100кг агломерата. В действительности агломерата будет несколько больше, т.к. еще не учтены потери кислорода  $a_{O_2}$  при восстановлении и термической диссоциации шихты. Таким образом, чтобы получить 100кг агломерата, надо взять не  $A$  кг шихты, а  $(A - a_{O_2})$ , т.е.

$$A - a_{O_2} = 100 \text{ кг}$$

или 
$$a_{O_2} = A - 100 \quad (7)$$

Итак, для составления уравнения материального баланса необходимо вычислить потери кислорода, для чего зададимся содержанием закиси железа в готовом агломерате (12%).

По реакции



имеем соотношение  $4 \cdot 72 - 32$  или  $288-32$ , т.е. при образовании 288кг FeO выделяется (или захватывается восстановителем) 32кг кислорода. Следовательно, зная содержание FeO в агломерате, можно определить и количество выделившегося кислорода – оно в девять раз меньше массы закиси железа ( $288/32 = 9$ ).

Кроме того, необходимо вычесть то количество FeO, которое содержалось в исходной шихте. Тогда потери кислорода составят:

$$a_{\text{O}_2} = \frac{1}{9} [\text{FeO}_{\text{агл.}} - x\text{FeO}_x/100 - y\text{FeO}_y/100 - 1\text{FeO}_п/100 - 6\text{FeO}_{\text{к.м.}}/100], \quad (8)$$

Уравнение материального баланса спекания в окончательном виде выглядит следующим образом:

$$0,01[(100 - a_x)/x + (100 - a_y)/y + (100 - a_п)/1 + (100 - a_{\text{к.м.}})/6] - 100 = \frac{1}{9} (\text{FeO}_{\text{агл.}} - x\text{FeO}_x/100 - y\text{FeO}_y/100 - 1\text{FeO}_п/100 - 6\text{FeO}_{\text{к.м.}}/100), \quad (9)$$

Подставим теперь в это уравнение данные о величине потерь массы при спекании из табл.1.2 и содержаниях FeO в компонентах шихты их табл.1.1.

$$0,01[(100-0,085)x + (100-43,998)y + (100-8,393)*1 + (100-83,063)*6]-100 = \frac{1}{9} (12 - 0,022*x - 0,122*1).$$

После преобразования имеем

$$0,999*x + 0,56*y + 0,916 + 1,016 - 100 = 1,320 - 0,002*x.$$

В окончательном виде получаем уравнение материального баланса:

$$1,001x + 0,560y = 99,358, \quad (10)$$

а с учетом основности агломерата, которая равна

$$(\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 1.2$$

составляем второе уравнение



а фосфор – пятиокиси

$$P_2O_{5\text{агл}} = 0,56 \frac{142}{62} = 0,128 \text{ кг/100 кг агломерата.}$$

Зная содержание серы в составе FeS и общее количество троилита, определим содержание железа в составе этого соединения:

$$Fe_{FeO} = 12 \frac{56}{72} = 9,336 \text{ кг/100 кг агломерата.}$$

$$Fe_{FeS} = 0,02 - 0,0073 = 0,0127 \text{ кг/100 кг агломерата.}$$

Так как заданный агломерат должен содержать 12% FeO, то количество железа в этом окисле составит:  $Fe_{FeO} = 12 \frac{56}{72} = 9,336 \text{ кг/100 кг агломерата}$ . Зная общее количество железа в агломерате (45,785 кг), а также количество железа в FeS и FeO, находим

$$Fe_2O_{3\text{агл}} = (45,785 - 0,0127 - 9,336) * \frac{160}{112} = 52,049 \text{ кг/100 кг агломерата.}$$

Из табл.1.3, где приведен полный состав и количество готового агломерата, видно, что полученное количество агломерата (100,03 кг) мало отличается от заданного (100 кг) (допустимая ошибка равна 0,5%).

Теперь проверим расчет, определив основность полученного агломерата

$$B = \frac{16,138 + 3,354}{13,987 + 2,262} = 1,206$$

По основности полученного агломерата можно заключить, что точность примененного метода и расчета вполне удовлетворительна.

Таблица 1.3.

Компоненты шихты	Расход компонента, кг/100кг агломерата	Состав, кг					
		FeO+ +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + +FeS+ +MnO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Всего
Рудная смесь	79,238		12,804	1,814	0,285	0,127	
Известняк	35,84		0,752	0,286	15,697	3,189	
Колошниковая пыль	1		0,097	0,032	0,130	0,023	
Коксовая мелочь	6		0,325	0,130	0,026	0,015	
Всего	-	64,298	13,978	2,262	16,138	3,354	100,03

#### 1.2.5. Требования к качеству агломерата.

Требования к качеству окускованных материалов для доменного производства:

- а) по физическим свойствам: высокая механическая прочность, малая дробимость и истираемость, высокая пористость;
- б) по физико-химическим свойствам: высокая восстановимость, высокая температура начала размягчения и малый температурный интервал его;
- в) по химическому составу: максимальное содержание железа, высокая основность, обеспечивающая вывод сырого известняка из шихты, стабильность химического состава.

Химический состав агломерата является важнейшей его характеристикой, поэтому строго и непрерывно контролируется. Обычно контроль ведется по двум показателям: содержание Fe и основности.

Отношение содержания железа в агломерате от заданного не должно превышать  $\pm 0,5\%$ , содержание FeO может отклоняться от заданного не более чем на  $\pm 1,5\%$ , а допустимые отклонения основности агломерата от заданной составляют  $\pm 0,05$  абсолютной единицы (например, при заданной основности 1,2 допустимой является основность от 1,15 до 1,25).

Доменный агломерат должен содержать 48-58% Fe, 10-17 FeO и иметь основность 1-1,4. Мартеновский агломерат имеет повышенное до 62-65% Fe и с целью получения высокой прочности пониженную до 0,4 основность.

Восстановимость агломерата является важнейшей характеристикой его качества. Она определяется, прежде всего, минералогическим составом, структурой и пористостью агломерата.

Температура размягчения агломерата характеризует поведение его в доменной печи. Определяется она главным образом его минералогическим составом. Неофлюсованный агломерат начинает размягчаться при температуре около  $1200^{\circ}\text{C}$ , что соответствует температуре плавления фаялита ( $1205^{\circ}\text{C}$ ). Повышение основности приводит к появлению оливинов с увеличенным содержанием CaO, что вызывает снижение температуры размягчения до  $1130-1180^{\circ}\text{C}$ .

### 1.3. Производство окатышей.

#### 1.3.1. Общие сведения.

Использование бедных железных руд в доменной плавке стало возможным лишь после глубокого их обогащения. Окускование же тонкоизмельченных концентратов методом агломерации невыгодно вследствие снижения производительности агломерационных машин и ухудшения качества агломерата. Поэтому в последние годы получил

значительное развитие новый метод окатывания тонкоизмельченных концентратов называемый окатыванием. Об интенсивности развития производства окатышей говорят цифры: с 1980 по 2000г производство окатышей в мире возросло в 8 раз, а агломерата – только на 20%.

Процесс производства окатышей сводится к получению сырых шаров диаметром 10-25мм и последующего их упрочняющего обжига при температуре 1200-1350<sup>0</sup>С.

### 1.3.2. Технология получения сырых окатышей. Оборудование.

Шихта для получения сырых окатышей состоит из железорудного концентрата, упрочняющих и флюсующих добавок.

Важными условиями подготовки шихты являются: усреднение, измельчение компонентов шихты и соблюдение оптимальной влажности. Для успешного окомкования содержание фракции <0,074мм в этих концентратах должно быть >90%, а их удельная поверхность 1400-2000см<sup>2</sup>/г. Оптимальная влажность концентратов зависит от многих факторов и составляет обычно 9-10%. Для получения сырых окатышей высокого качества колебание влажности не должно превышать ±0,2% от оптимального значения.

При получении офлюсованных окатышей в шихту вводят флюсы, предназначенные для полного ошлакования пустой породы руд и золы кокса. Кроме того, флюсы снижают температуру плавления этих продуктов и корректируют состав доменных шлаков. Известняк поступает на фабрику окомкования крупностью 80-0мм, перед подачей в шихту его дробят и измельчают до крупности 90% класса -0,05мм, а затем подсушивают до влажности 1%.

Бентониты на фабрику поступают в измельченном или кусковом виде. Кусковые бентониты дробят и измельчаются по технологическим схемам, аналогичным операциям при подготовке известняка.

Технологическая операция составления шихты заключается в точном дозировании ее компонентов и тщательном перемешивании.

Для получения сырых окатышей на промышленных предприятиях применяются барабанные и тарельчатые (чашевые) окомкователи. Механизм образования сырых окатышей заключается в том, что масса шихты, увлажненная до оптимального содержания влаги, пересыпаясь при вращении окомкователя, образует небольшие комочки шихты округлой формы. В начальный период они не прочны, так как их влажность и пористость велики. В дальнейшем при движении материала в окомкователе избыточная влага выдавливается на поверхность, и прочность комочков увеличивается, и они постепенно превращаются в окатыши необходимой крупности (10-25мм). На рис.1.4 представлен общий вид барабанного окомкователя.

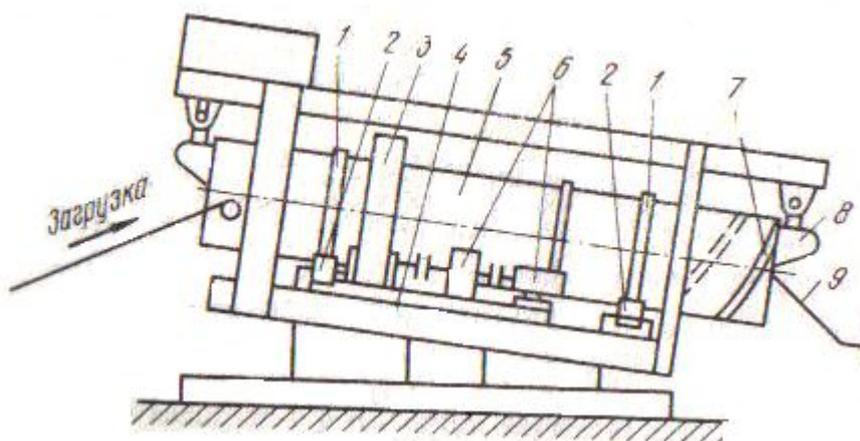


Рис.1.4.Схема барабанного окомкователя.

1 – бандаж; 2- опорные ролики; 3 – зубчатый венец; 4 – рама; 5 – барабан; 6- привод; 7 – спиральные прорези; 8 – очистное устройство; 9 – водопровод.

Длина барабанов достигает 10-11м, диаметр – 3м. Барабан устанавливают с уклоном 2-8°, что обеспечивает медленное перемещение материалов от загрузочного конца к концевому грохоту.

Число оборотов барабана подбирается для каждой шихты опытным путем. Оно меняется от 8 до 12 об/мин, что соответствует окружной скорости барабана от 30 до 80 м/мин. Существенным недостатком барабанных окомкователей является необходимость обязательного грохочения готовых

окатышей, так как образуется значительное количество нестандартных по крупности окатышей и лома.

Барабанные окомкователи ОБ2-2,8×11 (длина 11м, внутренний диаметр 2,8м) имеют производительность 40т/сут.

Для получения сырых окатышей используют также тарельчатые окомкователи (рис.1.5)

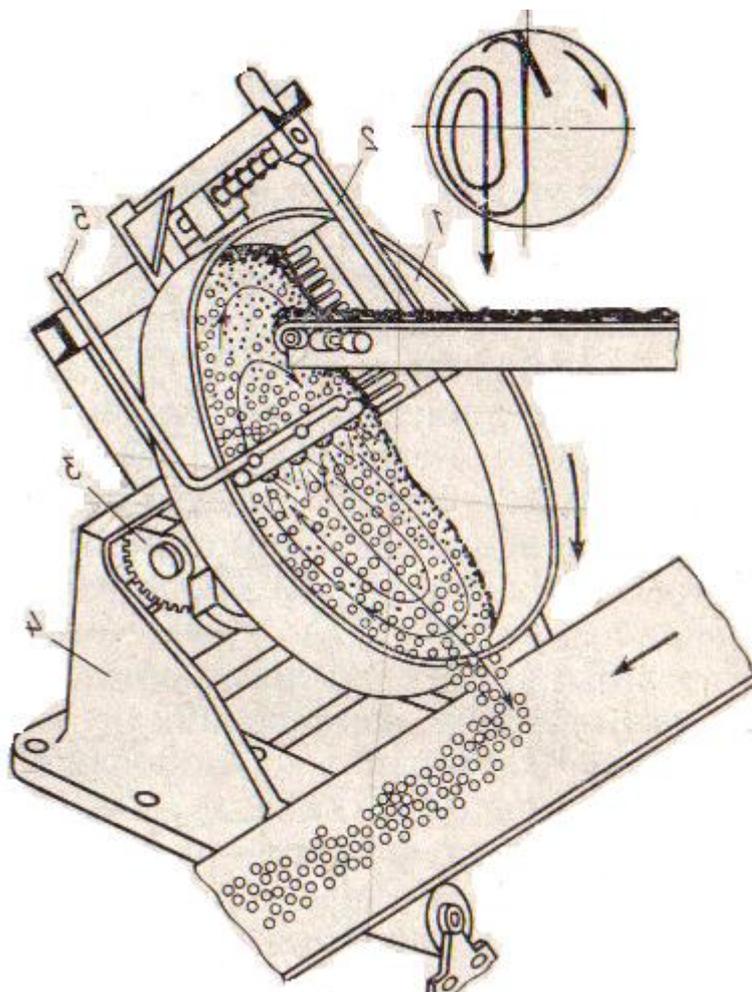


Рис.1.5.Схема тарельчатого гранулятора.

1 – тарельчатый гранулятор; 2 – скребок» 3 – механизм изменения угла наклона тарели; 4 – рама гранулятора; 5 – водопровод.

Тарельчатые окомкователи представляют собой плоскую чашу диаметром 5,5-8м с бортом, наклоненную к вертикали на 30-60<sup>0</sup>. Скорость вращения чаши 5-15об/мин. Размер получаемых окатышей зависит от высоты борта чаши.

Процесс окомкования осуществляется следующим образом. Слегка увлажненная шихта подается конвейером на поверхность чаши окомкователя, где непрерывно обрызгивается тонкодисперсной водой из специальных форсунок-брызгал. Материалы движутся по рабочей поверхности окомкователя по замкнутому контуру. Частицы концентрата налипают на влажную поверхность окатышей, укрупняя их. Достигнув определенного размера, окатыш переваливается через борт чаши окомкователя. Мелкие окатыши, концентрат и разрушившиеся окатыши не могут перевалиться через борт и остаются на поверхности чаши до тех пор, пока не достигнут заданных размеров и формы.

Из этого следует, что тарельчатый окомкователь позволяет получать окатыши строго заданного размера, т.е. нет необходимости устанавливать грохот для классификации окатышей. Производительность тарельчатых окомкователей достигает  $40\text{т}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$

### 1.3.2. Технология обжига окатышей.

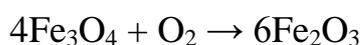
Сырые окатыши подвергаются сушке и высокотемпературному обжигу. Обжиг предназначен для упрочнения окатышей с целью предохранения их от разрушения при транспортировках, хранении и плавках в доменных печах. В результате обжига прочность окатыша на сжатие повышается до 1,96-2,94кН/окатыш. Сушка окатыша должна проводиться медленно, чтобы предотвратить возможное появление трещин или полное его разрушение («шок») под действием выделяющегося внутри окатыша водяного пара. Как показали опыты, упрочнение окатышей в ходе обжига при температурах 1300-1500<sup>0</sup>С связано с процессами, происходящими с твердыми частицами концентрата, и с появлением жидкой фазы, после охлаждения которой образуется некоторое количество связки, скрепляющей зерна концентрата в окатыше. Тонкодисперсные концентраты имеют огромную суммарную поверхность и, следовательно, обладают большим запасом поверхностной

энергии. Мелкие частицы стремятся, поэтому слиться в более крупные, чтобы уменьшить поверхность частиц и их поверхностную энергию.

Сущность физико-химических превращений, протекающих при обжиге, представляется следующей последовательностью процессов по мере повышения температуры нагрева.

#### 1. Окисление магнетита до гематита.

Поскольку окатываются в основном магнетитовые концентраты, то магнетит является основной составляющей сырых окатышей. Он окисляется в зоне охлаждения по реакции:



Скорость зависит от температуры и содержания кислорода в газах. Этот процесс протекает при температуре до 1000<sup>0</sup>С.

#### 2. Рекристаллизация гематита.

При температуре выше 1000-1050<sup>0</sup>С начинается рекристаллизация гематита – мелкие зерна его объединяются в крупные за счет диффузии в твердом состоянии. Это приводит к упрочнению окатышей.

#### 3. Термическая диссоциация гематита.

При нагреве до 1300-1380<sup>0</sup>С начинается процесс термической диссоциации гематита по реакции:



Прочность окатышей при этом уменьшается, т.к. этот процесс совпадает с началом образования жидкой фазы.

#### 4. Образование жидкой фазы (шлаковой связки).

В нефлюсованных окатышах основой жидкой фазы является SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. В этом случае жидкая фаза резко уменьшает прочность окатышей. Поэтому упрочнение нефлюсованных окатышей должно основываться на рекристаллизации связи, т.е. без получения жидкой фазы.

#### 5. Охлаждение окатышей.

Этот процесс необходим для нормальных условий транспортировки окатышей и использования их физического тепла. Условия охлаждения

окатышей оказывает большое влияние на их качество. При высокой интенсивности охлаждения в результате возникновения термических напряжений в окатышах снижается их прочность. Поэтому режим охлаждения выбирается на основании специальных исследований.

Упрочняющий обжиг сырых окатышей осуществляется на конвейерных обжиговых машинах ОЕ -108, ОК-306, ОК -520.

Проектируется выпуск обжиговой машины типа ОК-780 с общей рабочей площадью  $810\text{м}^2$ . На рис.1.6 приведена принципиальная схема обжиговой машины ОК-108, рабочая площадь машины  $108\text{м}^2$ , из которых зона обжига составляет  $48\text{м}^2$ . Производительность машины –  $100\text{т/ч}$ .

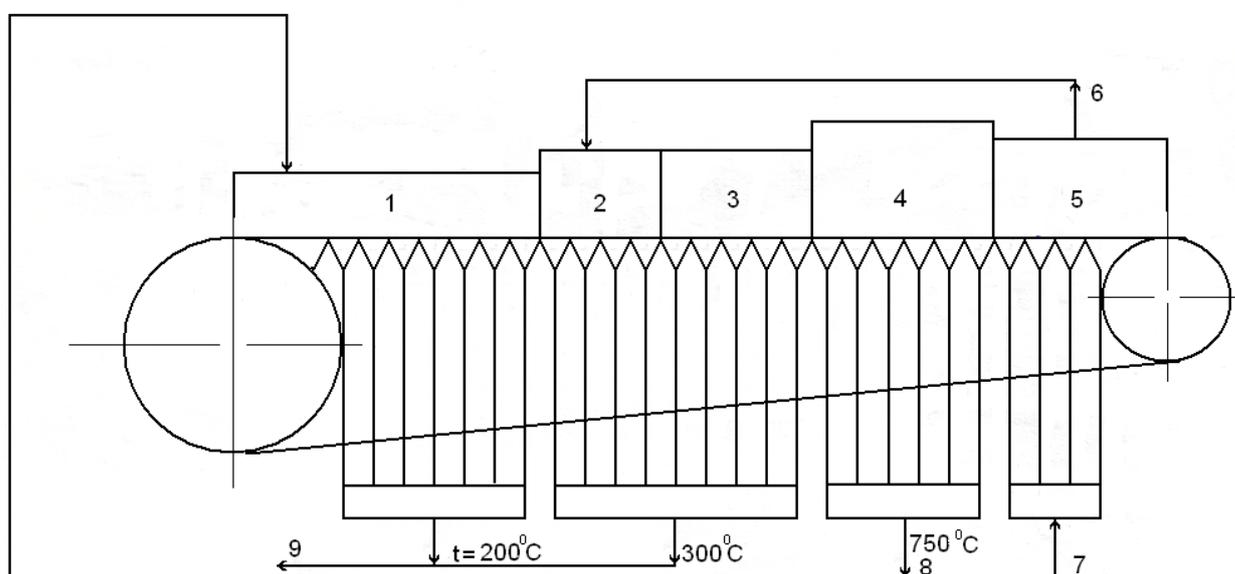


Рис.1.6.Схема конвейерной машины.

1 – зона подсушки; 2 – зона подогрева; 3 – первая зона обжига; 4 – вторая зона обжига; 5 – зона охлаждения; 6 – отходящие газы в камеру подогрева; 7 – подсос холодного воздуха из атмосферы; 8 – отходящие газы в зону подсушки; 9 – отходящие газы в дымовую трубу.

Качество окатышей определяется гранулометрическим составом, прочностью и химическим составом. По данным зарубежной практики в окатышах содержится класс 6-0мм 3-5%, а после разрушения в барабане – до 10%.

Прочность окатышей измеряется усилием, необходимым для раздавливания их. Оно составляет 120-250кг на окатыш.

Химический состав окатышей определяется качеством концентрата и характеризуется высоким содержанием железа (62-65%) и низкой основностью, т.к. высокоофлюсованные окатыши имеют малую прочность.

#### 1.3.4. Расчет химического состава железорудных окатышей.

Исходные данные

1.Основность по  $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0,6$ .

2.Содержание  $\text{FeO}$  в окатышах – 3,25%.

3.Расход бентонита составляет – 1% от веса концентрата.

4.Химический состав компонентов шихты приведен в таблице.

Расчет вести на 100 кг концентрата.

Компонент	Содержание, %									
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{MnO}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	S	n.n.
Концентрат	66,0	28,0	4,8	0,3	0,3	0,3	0,1	0,02	0,04	0,14
Бентонит	7,77	-	57,37	22,45	0,77	0,53	-	-	0,7	-
Известняк	0,27	-	2,01	0,39	53,7	0,9	-	0,09	0,01	42,65

## Решение

Из концентрата и бентонита перейдут в окатыши:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 66,0 * 1,0 + 7,77 * 0,01 = 66,077 \text{ кг};$$

$$\text{FeO} = 28,0 * 1,0 = 28,0 \text{ кг};$$

$$\text{SiO}_2 = 4,8 * 1,0 + 57,37 * 0,01 = 5,3737 \text{ кг};$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,3 * 1,0 + 22,45 * 0,01 = 0,5245 \text{ кг};$$

$$\text{CaO} = 0,3 * 1,0 + 0,77 * 0,01 = 0,3077 \text{ кг};$$

$$\text{MgO} = 0,3 * 0,1 + 0,53 * 0,01 = 0,3053 \text{ кг};$$

$$\text{MnO} = 0,1 * 1,0 = 0,1 \text{ кг};$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 = 0,02 * 1,0 = 0,02 \text{ кг};$$

$$\underline{\text{S} = (0,27 * 0,01 + 0,04 * 1,0) * 32 / 82 = 0,0027 \text{ кг}}$$

$$\text{E} = 100,7116 \text{ кг}$$

Количество известняка находится из уравнения:

$$[(\text{CaO}_{\text{изв}} - \text{B} * \text{SiO}_{2\text{изв}}) * \text{X} + \text{CaO}_{\text{ок}}] / \text{SiO}_{2\text{ок}} = \text{B},$$

где – основность окатышей.

$$[(0,537 - 0,60 * 0,0201) * \text{X} + 0,3077] / 5,3737 = 0,6$$

$$\text{X} = 5,556 \text{ кг}$$

Из известняка перейдет в окатыши:

$$\text{CaO} = 5,556 * 0,537 = 2,984 \text{ кг};$$

$$\text{SiO}_2 = 5,556 * 0,201 = 0,112 \text{ кг};$$

$$\text{MgO} = 5,556 * 0,009 = 0,05 \text{ кг};$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,556 * 0,0039 = 0,022 \text{ кг};$$

$$\underline{\text{Fe}_2\text{O}_3 = 5,556 * 0,002 = 0,015 \text{ кг}}$$

$$\text{E} = 3,183 \text{ кг}$$

Из шихты на каждые 100 кг перейдет в окатыши:

$$100,7116 + 3,183 = 103,8950 \text{ кг}$$

По расчету в окатышах содержится  $28,0 * 100 / 103,895 = 26,951\%$  FeO, поэтому  $(26,951 - 3,25) = 23,701\%$  FeO необходимо пересчитать на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

28 кг FeO соответствует 26,951% FeO

x кг FeO соответствует 23,701% FeO

$$X = \frac{28,0 * 23,701}{26,951} = 24,623 \text{ кг FeO}$$

Пересчитаем FeO на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

160кг Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соответствует 144кг FeO

x кг Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соответствует 24,623кг FeO

$$X = \frac{24,623 * 160}{140} = 27,359 \text{ кг Fe}_2\text{O}_3,$$

т.е. 24,623 кг FeO соответствует 27,359кг Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Химический состав окатышей

	кг	%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =66,0777+0,015+27,359	93,452	87,642
FeO=28,0-24,623	3,377	3,166
SiO <sub>2</sub> =5,3737+0,112	5,485	5,144
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =0,5245+0,022	0,546	0,512
CaO=0,3077+2,984	3,291	3,087
MgO=0,3057+0,050	0,355	0,333
MnO	0,1	0,094
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02	0,019
S	0,0027	0,003
	E = 106,629кг	100,0%

Основность окатышей:

$$B = \frac{3,087}{5,144} = 0,60$$

Содержание железа в окатышах:

$$\% \text{ Fe} = \frac{87,642 * 112}{1600} + \frac{3,166 * 56}{72} = 63,812\%$$

## 1.4. Брикетирование полезных ископаемых.

### 1.4.1. Общие сведения.

Брикетированием называется процесс механической переработки мелкого, пылеватого и слабоструктурного сыпучего материала с целью получения из него путем прессования брикетов, т.е. кусков геометрически правильной формы.

Брикетированию подвергают бурые угли, торф, каменные угли и антрациты, коксовую и полукоксовую мелочь и другие углеродистые материалы. Брикетирование применяется также для окускования руд и рудных концентратов различного типа.

Брикеты используют в угольной, коксохимической, металлургической, химической и других отраслях промышленности и как бытовое топливо.

Брикетирование углей осуществляется двумя способами: со связующими веществами и без связующих.

По назначению угольные брикеты бывают бытовые и промышленные. Основным потребителем бытовых брикетов является население. Промышленные брикеты используют как сырье для полукоксования (бурые угли) и коксования (каменные и бурые угли). Каменноугольные брикеты могут выполнять функцию теплоизоляционного материала и основного сырья для получения различных видов электродов.

Перспективные планы развития народного хозяйства ставят задачи совершенствования брикетного производства. В первую очередь это изыскание простых и эффективных методов повышения доли и качества выпускаемых торфяных и буроугольных брикетов. Брикетирование руд, их концентратов позволяет значительно расширить сырьевые ресурсы в цветной и черной металлургии. Особо велика роль брикетирования в электрометаллургии, где окускование позволяет не только резко улучшить качества металла, но и значительно сократить расход электроэнергии.

Таким образом, брикетирование – одно из перспективных производств, обеспечивающих высокий потенциал топливно-энергетического комплекса, металлургии черных и цветных металлов.

#### 1.4.2. Технология брикетирования бурых углей.

Сущность технологии брикетирования бурых углей без связующих веществ состоит в том, что уголь измельчается до определенной крупности, подсушивается до требуемой влажности и прессуется.

Так как нет способа оценки брикетируемости угля с помощью одного какого-либо показателя, то для определения брикетируемости угля производится комплексное исследование его химических, физических, физико-химических и петрографических свойств, а затем проводятся лабораторные исследования на брикетируемость и испытание качества получаемых брикетов.

Оценка брикетируемости угля по результатам лабораторного брикетирования сводится к определению зависимости механической прочности получаемых брикетов от условий прессования, а также к определению влагостойкости и термической стойкости при горении. На основании полученных зависимостей устанавливаются оптимальные условия брикетирования угля, при которых получают брикеты, удовлетворяющие требования по качеству.

Основные технологические параметры брикетирования угля без связующей добавки – влажность, крупность, давление прессования, температура и продолжительность прессования. Эти параметры находятся в определенной зависимости. Для получения заданной прочности брикетов при изменении одного из параметров необходимо производить изменение другого или нескольких параметров.

##### Влажность и давление прессования.

Влага сушонки оказывает влияние на интенсивность молекулярных сил сцепления частиц. Повышение содержания влаги выше оптимального

значения отрицательно влияет на прочность брикетов, особенно, если она достигает 20% и более. При утолщении водных пленок сцепления между зернами не достигается из-за вынужденного снижения давления прессования. При снижении влаги до 8-10% поверхность частиц недостаточно покрывается водными пленками, молекулярные силы при этом слабые. Для брикетирования такого угля необходимо увеличивать давление прессования, что приводит к интенсивному выжиму влаги из капилляров и нежелательной «перепрессовке» угля. Брикеты получаются непрочными, легко разрушаются.

Оптимальная влажность сушонки, соответствующая наибольшей прочности брикетов, не является постоянной и зависит от давления прессования, крупности сушонки и природы угля.

Крупность угля влияет на оптимальную влажность главным образом при высоких давлениях прессования. При малых давлениях разница в оптимальной влажности для сушонки различной крупности незначительна. При уменьшении крупности сушонки и повышении давления прессования оптимальная влажность возрастает, так как увеличивается суммарная поверхность более мелких угольных частиц.

#### Крупность и гранулометрический состав.

При уменьшении крупности брикетируемого материала увеличивается суммарная поверхность частиц и, следовательно, возрастает общая сила сцепления. Кроме того, уменьшение крупности угля способствует более плотной укладке частиц перед прессованием и образованию монолитного брикета, уменьшаются время и расход энергии на хрупкие и упругие деформации материала при прессовании, и увеличивается доля энергии и времени на полезные пластические деформации.

Важное значение имеет равномерное распределение классов крупности в брикетной смеси. Брикеты обладают максимальной прочностью при следующем соотношении классов брикетируемой смеси: 0-1мм около 50%, 1-2мм – 40-45% и 2-4мм – 5-10%. На брикетируемость отрицательно влияют

пылевидные частицы (менее 0,2мм). Их содержание не должно превышать 8-10%.

Крупность угля определяется целевым назначением брикетов. Для брикетов, используемых в быту, верхний предел крупности частиц составляет 4-6мм, для технологических брикетов – до 2мм. В первом случае это обусловлено условиями воспламеняемости, во втором – повышенной плотностью структуры, связанной с условиями термической переработки.

#### Давление и температура прессования.

Давление прессования – основной параметр, влияющий на прочность брикетов. Особенно велико его значение при брикетировании молодых бурых углей. Увеличение давления прессования с 60 до 220МПа позволяет при прочих равных условиях повысить прочность брикетов в 3 раза. Для разных бурых углей существует свой предел давления прессования, выше которого прочность брикетов падает.

На процесс прессования также влияют длительность воздействия давления и равномерное его распределение в объеме брикетируемого материала. Уплотнение происходит не мгновенно, а во времени. Это позволяет передавать усилия прессования последовательно от периферийных слоев к глубинным. Продолжительность прессования оказывает значительное влияние на соотношение и характер пластических и упругих деформаций. При малых скоростях нарастания давления и длительном его воздействии увеличивается доля упругих деформаций. При очень быстром приложении давления отмечаются чрезмерные упругие деформации. Быстрое наложение давления приводит к весьма нежелательному явлению – запрессовке воздуха в пустотах между зёрнами угля, что ведет к снижению прочности брикета. При медленном возрастании давления прессования воздух из пустот структурного каркаса удаляется почти полностью. Прочность брикетов сохраняется. Высокая скорость приложения давления приводит к

уменьшению динамического коэффициента трения брикетов о стенки пресс-форм. Снижаются прочность брикетов и производительность прессов.

Оптимальное время прессования определяется экспериментально и рассчитывается по следующей формуле:

$$T = 60(L - l)/(Hn),$$

где  $L$  – рабочая длина матричного канала, см;

$l$  – глубина захода штемпеля в матричный канал, см;

$H$  – толщина брикета, см;

$n$  – число ходов штемпеля.

Развитие давления прессования зависит от температуры сухого угля. Нагрев угля улучшает вытеснение влаги из капилляров и перемещение ее внутри брикета. Существует оптимальная температура, до которой может быть нагрет уголь. Высокие температуры нагрева угля усиливают действие упругих деформаций в брикетах, выходящих из пресса. В результате уменьшается прочность брикетов.

Для достижения оптимальной температуры уголь перед прессованием охлаждают. Охлаждение должно быть кратковременным, чтобы не допустить увеличения разницы в температуре крупных и мелких зерен. Чем меньше разность температур зерен, тем меньше трещин на поверхности брикетов.

Технологические схемы буроугольных брикетных фабрик разрабатываются в зависимости от физико-химических свойств угля, его гранулометрического состава и назначения брикетов.

Технологический процесс брикетирования включает в себя следующие операции: подготовку угля по крупности, сушку угля, охлаждение угля перед прессованием, прессование, охлаждение и погрузку брикетов.

Технологические схемы производства буроугольных брикетов приведены на рис.1.7 и 1.8.

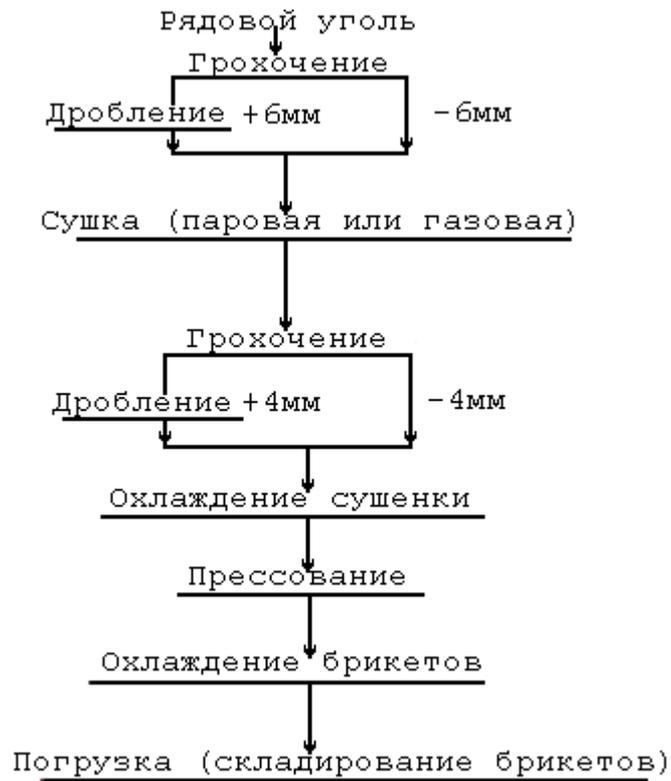


Рис.1.7. Технологическая схема производства энергетических брикетов из бурых углей.

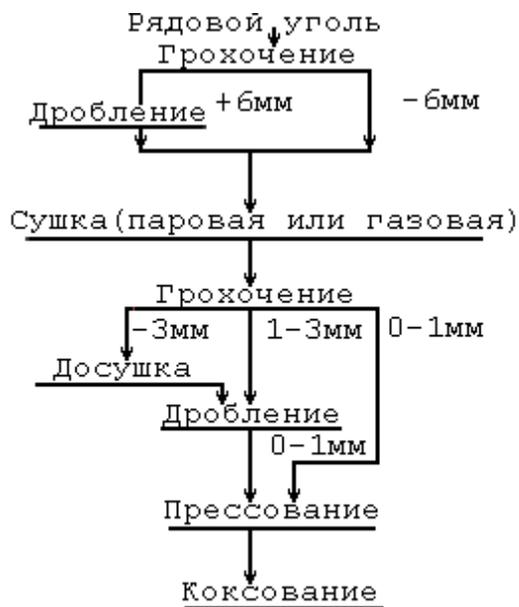


Рис.1.8. Технологическая схема процесса производства буроугольных брикетов для получения металлургического кокса.

### 1.4.3. Технология брикетирования каменных углей.

Каменные угли по своим физико-механическим свойствам отличаются от бурых и обладают более плотной структурой, характеризуются повышенной упругостью и низкой пластичностью. Поэтому при окусковании необходимо применять связующие вещества, которые вводятся в уголь в твердом или жидком виде.

Связующие вещества должны обладать высокой связующей способностью и скоростью цементирования брикетов, обеспечивать достаточную механическую прочность, водо- и термоустойчивость брикетов, иметь стабильный химический состав, быть дешевыми и нетоксичными.

Наиболее широкое применение в качестве связующих нашли нефтебитумы и каменноугольный пек.

Технологическая схема производства каменноугольных брикетов включает операции подготовки угля к брикетированию – дробление и сушку брикетной шихты, смешивание ее со связующим, прессование шихты, охлаждение и отгрузку брикетов.

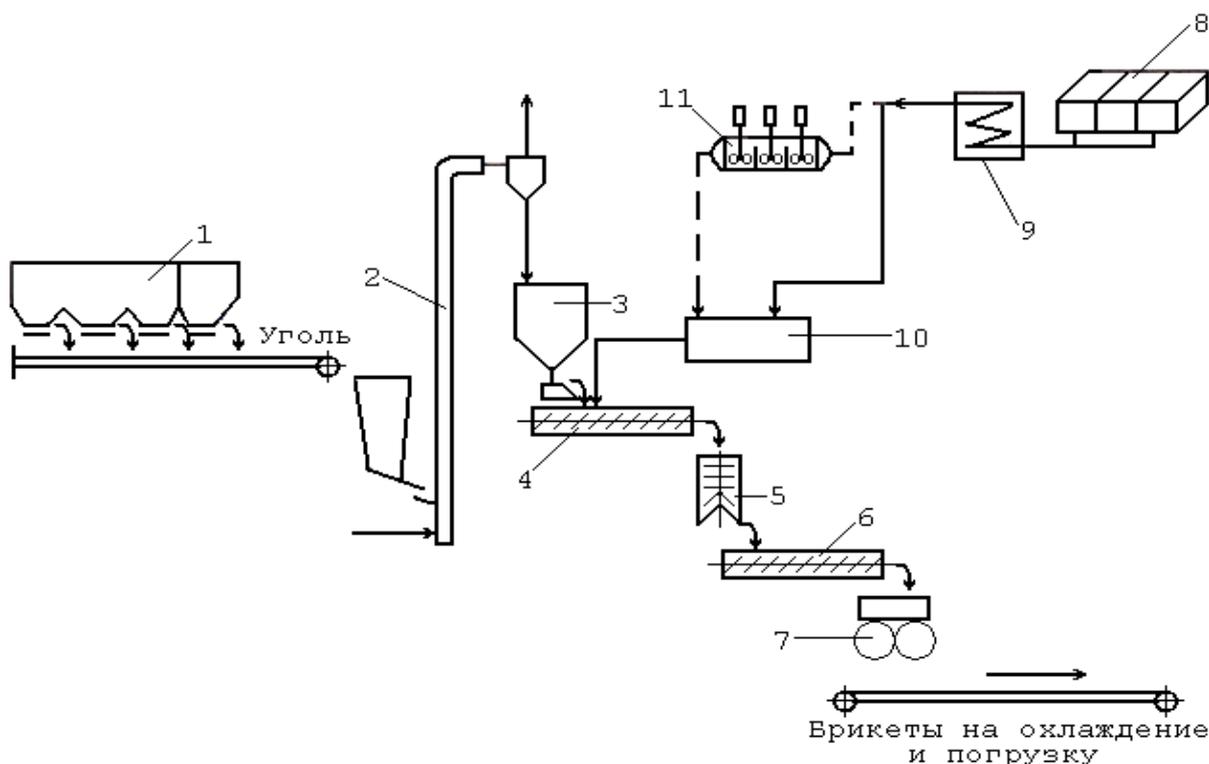


Рис.1.9.Схема цепи аппаратов брикетирования каменных углей с нефтебитумом.

1 – приемные бункера; 2- труба-сушилка; 3 – бункер; 4 – лопастный смеситель; 5 – малаксер (нагреватель); 6 – охладитель; 7 – пресс; 8 – битумохранилище; 9 – трубчатая печь; 10 – промежуточная емкость; 11 – окислительный реактор.

Поступающая на фабрику угольная мелочь (рис.1.9.) подается в сушильное отделение фабрики, где подсушивается в трубах сушилках 2 до влажности 2-3%. Затем сушенка вместе с подогретым нефтебитумом поступает в двухвалковый лопастный смеситель 4, затем шихта нагревается до 80-90<sup>0</sup>С в малаксере 5 и после охлаждения в охладителе 6 до температуры 60-65<sup>0</sup> брикетуется на валковом прессе 7. Брикетты после охлаждения на ленточных конвейерах до 40-45<sup>0</sup>С грузятся в вагоны.

#### 1.4.4.Оборудование для прессования углей.

Процесс прессования является основной операцией в технологическом процессе производства брикеттов. Для брикетирования применяются штемпельные, кольцевые и вальцовые прессы.

Для брикетирования бурых углей применяются главным образом штемпельные прессы. Процесс образования брикета в штемпельном прессе является периодическим (рис.1.10) и заключается в быстром сжатии движущимся штемпелем порции сушонки в горизонтальном матричном (формовочном) канале, подвижным упором в котором служит торцевая поверхность предыдущего брикета. Давление прессования, развиваемое в штемпельном прессе, зависит от свойств прессуемого материала и условий работы прессы и составляет от 80 до 120МПа.

Для брикетирования каменноугольной и антрацитовой мелочи, ряда руд, концентратов и отходов черной и цветной металлургии применяются вальцовые и кольцевые прессы.

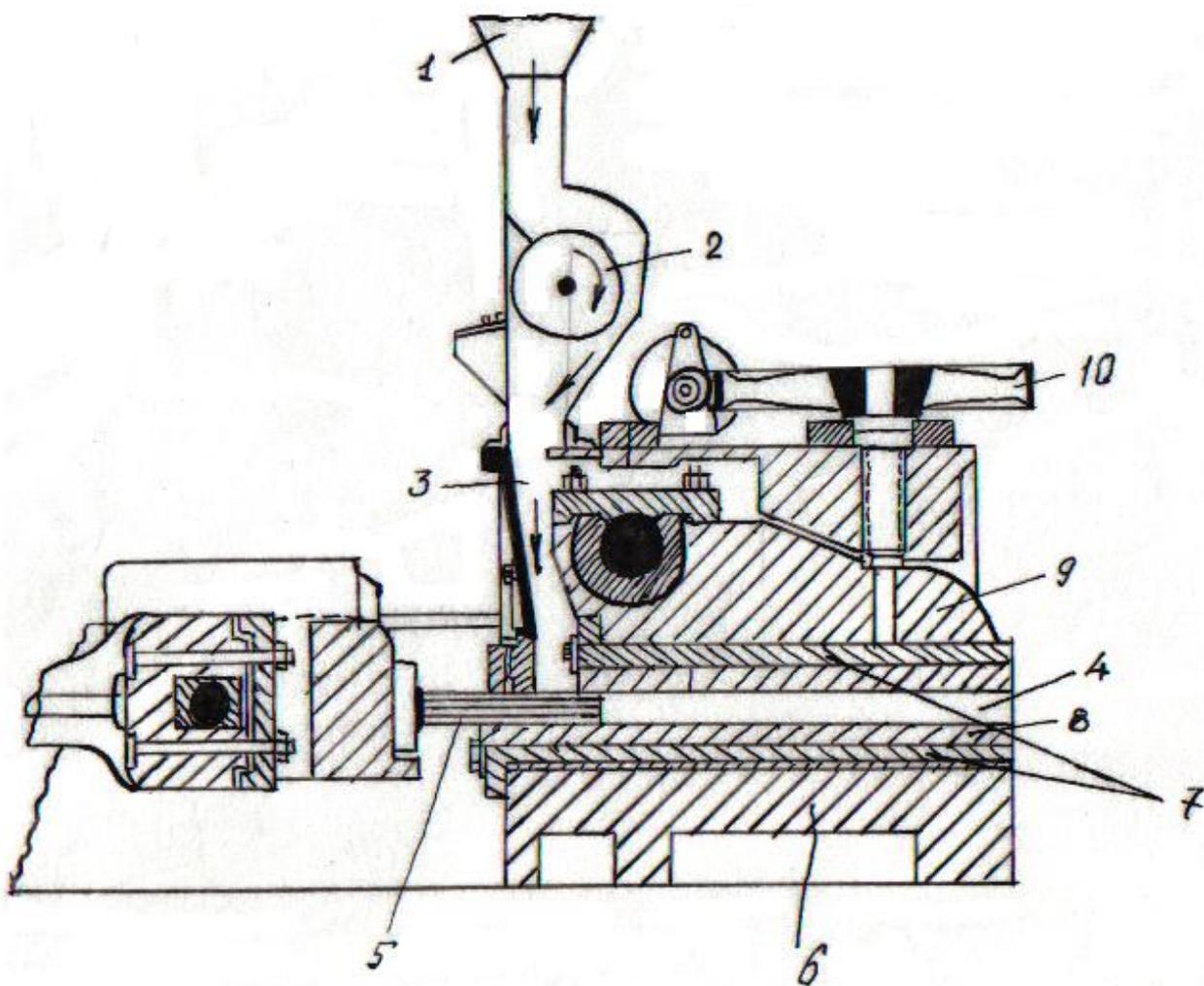


Рис.1.10.Штемпельный пресс.

1 – загрузочная воронка; 2 – питатель; 3 – загрузочный канал; 4 – букель; 5 – штемпель; 6 – фундамент; 7 – верхняя и нижняя плиты; 8 – матрица; 9 – нажимный «язык»; 10 – штурвал.

Вальцовый пресс (рис.1.11) состоит из малаксеры (смесителя) 1, охлаждающего конвейера (шнека) 2, распределительной чаши 3, самого пресса 5 и приводов смесителя и вальцов.

Брикетирование на вальцовых прессах является непрерывным процессом. Подготовленная шихта непрерывным потоком поступает в верхнюю часть смесителя, в котором пропаривается и перемешивается. Выходящая из смесителя горячая шихта охлаждается и дополнительно перемешивается в шнековом охлаждающем конвейере, затем поступает в распределительную чашу и на прессование в валки пресса. Прессование шихты происходит в пространстве между вращающимися навстречу друг другу валками. При

средней окружной скорости валцов  $0,35-0,70\text{ м/с}$  продолжительность прессования брикетов составляет  $0,4-0,5\text{ с}$ . Различают вальцовые прессы с низким ( $20-60\text{ кН/см}$ ), средним ( $60-120\text{ кН/см}$ ) и высоким ( $120-250\text{ кН/см}$ ) удельными давлениями. Производительность прессов составляет в пределах  $50-100\text{ т/ч}$ .

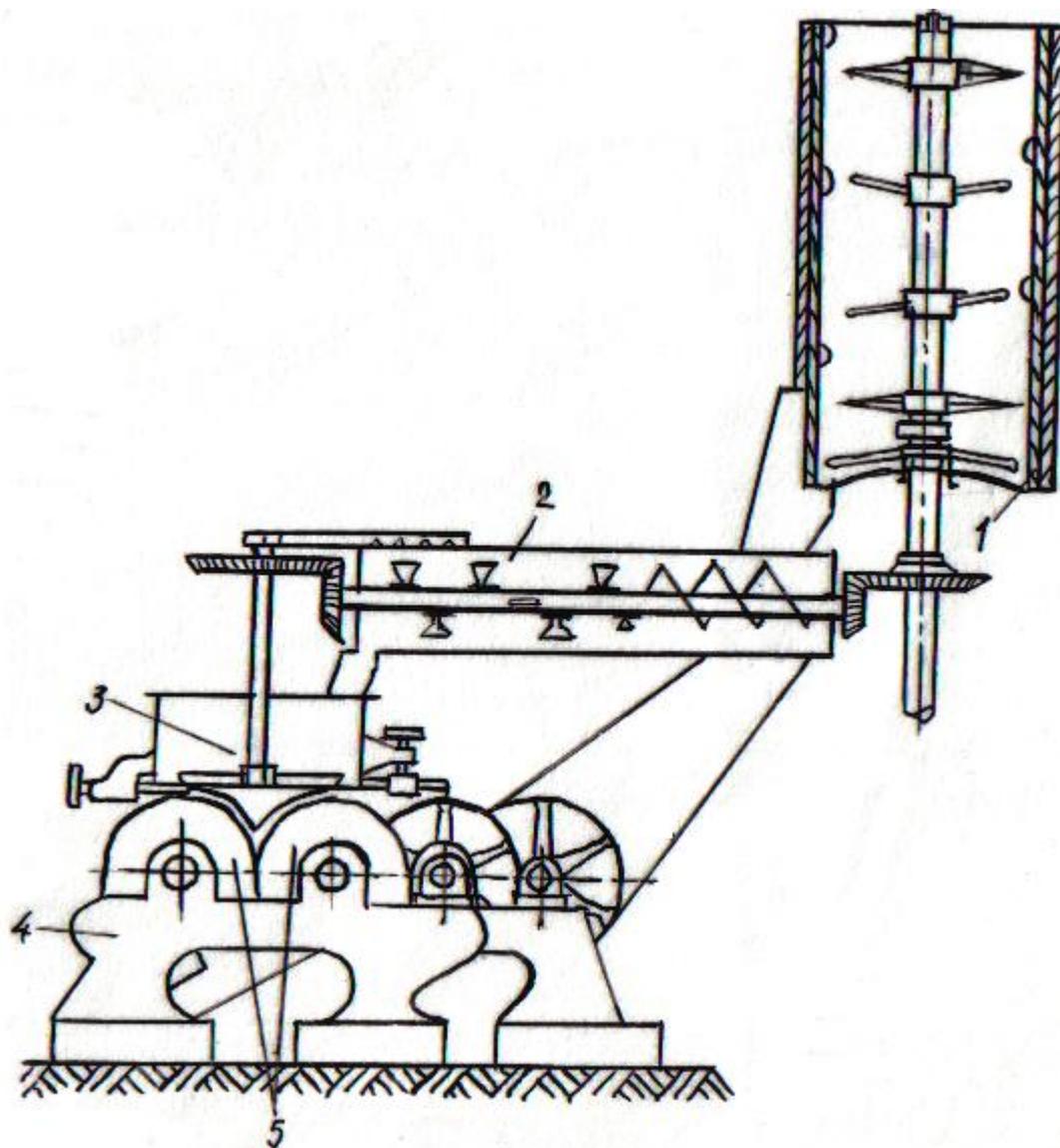


Рис.1.11.Агрегат вальцового прессы.

1 – мелаксер; 2 – шнек; 3 – распределительная чаша; 4 – станина; 5 – вальцовый пресс.

Особенность кольцевых прессов состоит в том, что процесс прессования в них производится внутри кольца эксцентрично расположенным прессующим диском, а давление прессования (до  $500\text{ МПа}$ ) самое высокое из всех

брикетных прессов. Производительность двухленточных кольцевых прессов составляет 10-15т/ч (рис.1.12).

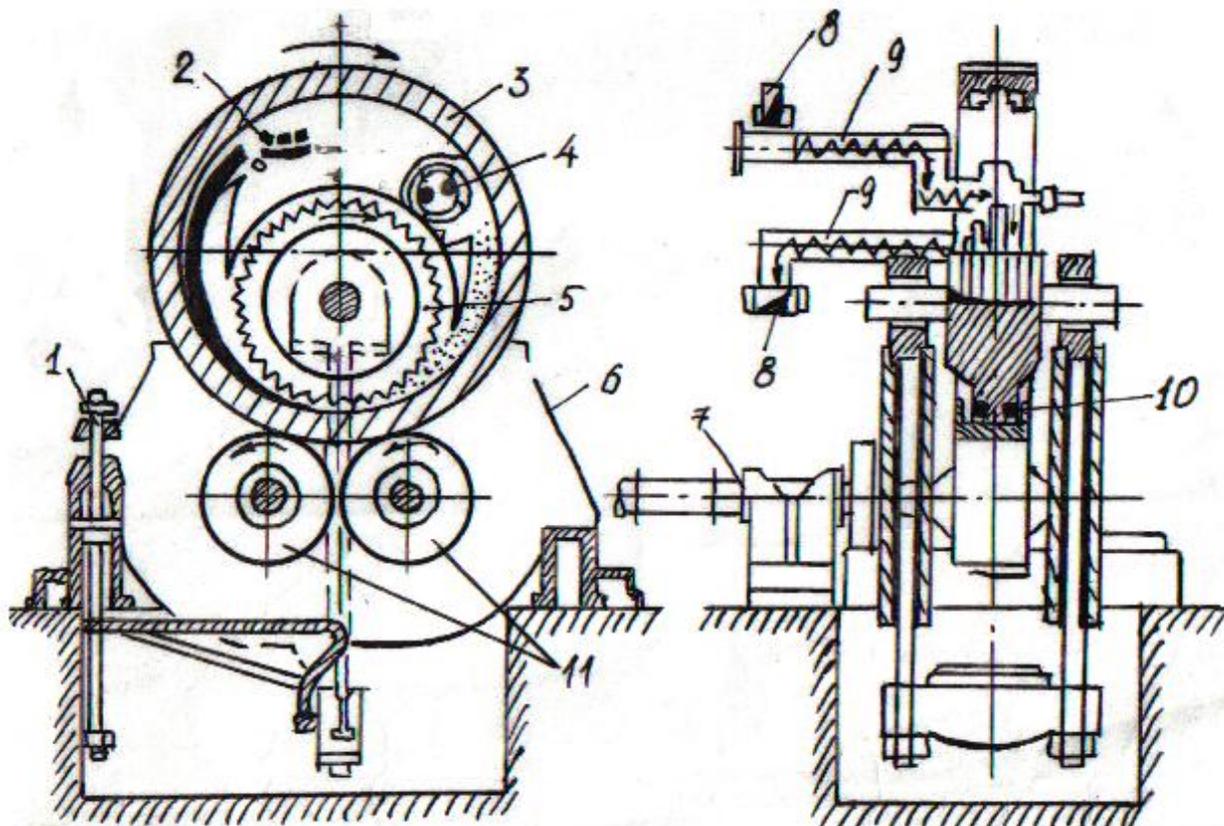


Рис.1.12.Кольцевой брикетный пресс.

1 – гидравлический пресс; 2 – желоб для отвода брикетов; 3 – внешнее кольцо; 4 – центробежный питатель; 5 – прессовый диск с гребнем; 6 – станина; 7 – приводное устройство; 8 – цепные кон-ры; 9 – винтовые кон-ры; 10 – каналы внешнего кольца; 11 – ролики.

## 2. Основы металлургии.

### 2.1. Общие сведения.

Современная металлургия – наиболее крупная и энергоемкая отрасль промышленности, требующая механизации и автоматизации производства и использования развитой топливно-энергетической базы.

Развитие металлургии идет по пути дальнейшего совершенствования методов подготовки сырья, технологии выплавки металлов и внедрения более совершенных методов производства, обеспечивающих улучшение технико-экономических показателей и качества готовой продукции.

Основные процессы извлечения металлов из руд и концентратов – пирометаллургический и гидрометаллургический. В металлургии железа можно выделить ряд переделов: подготовка сырья, восстановление железорудных окатышей (агломерата) в доменных печах; окислительное рафинирование чугуна в сталеплавильных агрегатах; выплавка ферросплавов. Технология выплавки цветных металлов основана на применении комплекса пиро- и гидрометаллургических методов (обжиг, плавка, возгонка, выщелачивание, электролиз, дисцилляция и др.)

Металлы делятся на две основные группы – черные и цветные. К черным металлам относятся: железо, марганец и хром, остальные металлы условно называются цветными. Черным металлам принадлежит особая роль, так как они находят широкое применение в современной технике в виде чугуна, стали и сплавов. Цветные металлы используются в меньших объемах как в чистом виде, так и в виде различных сплавов.

### 2.2. Производство чугуна.

#### 2.2.1. Технология доменного производства.

Поступающие на металлургический завод руда, концентрат и флюс направляются на фабрику окускования, где из них производятся агломерат или окатыши (рис.2.1.). Отсеянный от мелочи агломерат направляется в доменный цех. Одновременно туда подается кокс и флюс. Агломерат, кокс и

флюс загружаются в доменную печь. Дутье, подаваемое воздуходувкой, подогревается в воздухонагревателе и с температурой 1000-1200<sup>0</sup>С поступает в печь. Одновременно с дутьем может также подаваться технический кислород, который выделяется из воздуха на специальных установках. С целью снижения расхода кокса в печь могут вводиться другие виды топлива: природный газ, мазут, пылевидное топливо.

Сырыми материалами доменной плавки являются: руда, агломерат, окатыши, флюс и топливо.

Продуктами доменной плавки являются: жидкий чугун, жидкий шлак и колошниковый газ.

### 2.2.2. Сырые материалы доменной плавки.

#### Топливо доменной печи.

Основные процессы в доменной печи – восстановление окислов и плавление чугуна и шлака – могут проходить только при достаточно высоких температурах. Достигаются такие температуры сжиганием топлива. Однако значение топлива этим не ограничивается – углерод и водород топлива являются восстановителями, а твердое топливо – разрыхлителем столба шихты в печи, обеспечивающим высокую газопроницаемость ее. Объясняется это тем, что прочный и кусковатый кокс более газопроницаемый, чем руда или агломерат. Таким образом, доменное топливо является источником тепла, восстановителем окислов, а кокс – и разрыхлителем шихты.

В современных доменных печах на выплавку 1т чугуна затрачивается 400-600кг кокса, т.е. приблизительно половина массы конечного продукта плавки. Стоимость кокса составляет 40-50% себестоимости чугуна, т.е. около половины всех затрат, в то время как другую половину составляют стоимость руды и агломерата, флюса, энергетические затраты на дутье и загрузку материалов, заработная плата и др. Поэтому даже незначительное снижение

расхода кокса или замена его более дешевыми видами топлива является экономически весьма эффективными.

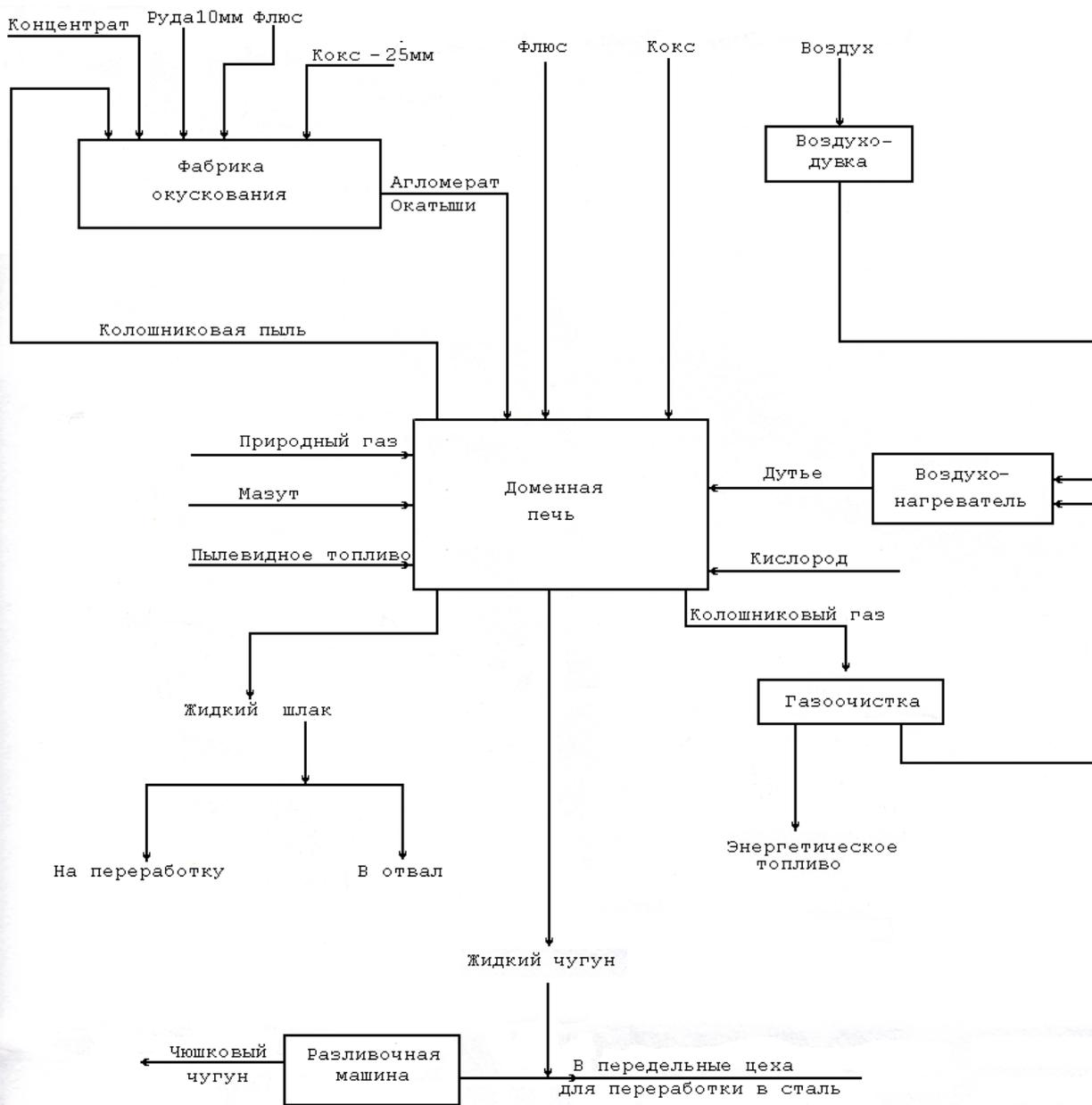


Рис.2.1. Принципиальная технологическая схема доменного производства.

К доменному коксу предъявляются следующие требования:

- высокая механическая прочность, сохраняющаяся при нагреве до высоких температур. Разрушение кокса в доменной печи недопустимо, т.к. оно будет снижать газопроницаемость столба шихтовых материалов;
- отсутствие мелких и, тем более, пылеватых фракций, которые, заполняя межкусковое пространство в печи, также будут снижать газопроницаемость ШИХТЫ;

- в) высокая пористость, обеспечивающая интенсивное горение в горне печи;
- г) высокая теплота сгорания, обеспечивающая достижение нужной температуры;
- д) низкое содержание вредных примесей (S, P), которые могут существенно ухудшить качество чугуна или повышать относительный расход горючего;
- е) низкое содержание золы, которая, переходя в шлак, увеличивает относительный расход кокса;
- ж) низкое содержание летучих веществ;
- з) невысокая стоимость.

В качестве заменителей кокса используются: природный газ, коксовый газ, мазут и пылевидный уголь.

Природный газ содержит 92-98%  $\text{CH}_4$ , 0,5-5% тяжелых углеводородов типа  $\text{C}_m\text{H}_n$ . Кроме этих горючих компонентов имеются углекислый газ, азот и другие газы. Особенностью использования природного газа, который подаются через воздушные фурмы, является разложение его с образованием водорода – активного восстановителя.

Коксовый газ содержит 55-60%  $\text{H}_2$ , 24-28%  $\text{CH}_4$ , 6-8%  $\text{CO}$ , 3-7%  $\text{N}_2$ , 2-4%  $\text{C}_m\text{H}_n$  и 2-4%  $\text{CO}_2$ . Полезными компонентами в доменной печи являются:  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_m\text{H}_n$  и  $\text{CO}$ , сумма которых составляет 85-96%.

Мазут представляет собой тяжелый остаток прямой перегонки и крекинга нефти. Горючая масса мазута содержит 84-88% C, 10-11%  $\text{H}_2$ , 0,7-4% S и 0,8% ( $\text{O}_2 + \text{N}_2$ ).

В качестве пылевидного топлива используется тонкоизмельченный уголь, который подается в доменную печь пневмотранспортом.

#### Руды.

По минеральному составу рудной части железные руды подразделяются на следующие типы: магнетитовые, гематитовые, бурожелезняковые и сидеритовые. В доменной плавке без обогащения используются лишь богатые мартитовые и гематитовые руды с содержанием железа 50-65%. Однако запасы таких руд невелики, поэтому бедные руды с содержанием

железа 28-39% подвергаются тонкому измельчению и глубокому обогащению с целью получения концентратов, содержащих 64-67% железа. Такие концентраты окомковываются и в виде агломерата или окатышей подаются в доменную печь.

Марганцевые руды используются при выплавке специальных чугунов с содержанием марганца от 10 до 80%. Содержание марганца в рудах колеблется в пределах 14-28%, они также подвергаются обогащению перед использованием их в металлургии.

В шихту доменных печей вводят также железосодержащие отходы. К этим материалам относятся: колошниковая пыль, окалина, мартеновские шлаки, пиритные огарки и др.

#### ФЛЮСЫ.

Флюсами называются материалы, добавляемые в доменную печь для понижения температуры плавления пустой породы, ошлакования золы, кокса и получения жидкоподвижного шлака высокой серопоглотительной способностью. В качестве флюса выбирают материал с химическими свойствами противоположными химическим свойствам пустой породы. Так как пустая порода руд преимущественно кремнеземистая (кислая), то роль флюса выполняют основные окислы  $\text{CaO}$  и частично  $\text{MgO}$ . Иногда в зависимости от состава пустой породы флюсы могут быть кислыми или глиноземистыми.

Кроме известняка в качестве флюса используют доломитизированный известняк, состоящий из смеси кальцита  $\text{CaCO}_3$  и доломита  $\text{MgCO}_3$ . Доломитизированный известняк применяют для улучшения подвижности шлака, доводя содержание  $\text{MgO}$  в шлаке до 6-8%.

Важнейшим требованием, предъявляемым к основным флюсам, является низкое содержание в них кремнезема и глинозема, и S, P.  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которые нежелательны в основном флюсе, т.к. снижают в нем содержание свободных  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ , а кремнезем требует дополнительного расхода  $\text{CaO}$  на свое ошлакование.

Выраженное в процентах количество свободных CaO и MgO флюса, получающееся после вычита оснований на ошлакование кремнезема флюса и используемое для ошлакования пустой породы руды и золы кокса, называется флюсующей способностью.

При расчете исходят из содержания в основном флюсе CaO, MgO и SiO<sub>2</sub> и заданной основности шлака.

Пример. Определить флюсующую способность Ф известняка, содержащего 52,3% CaO, 1,7% MgO и 1,8% SiO<sub>2</sub> при основности шлака 1,2.

$$\underline{\Phi = \text{CaO} + \text{MgO} - 1,2 \text{ SiO}_2 = 52,3 + 1,7 - 1,2 * 1,8 = 51,84\%}$$

Сера в основном флюсе содержится в незначительном количестве и ее обычно не учитывают. P не должно быть более 0,01%.

Обычно флюс – прочный кусковой материал. В зависимости от того, вводят ли флюс в руду при окусковании или загружают в доменную печь в сыром виде, к его качеству по физическим свойствам (прочность, кусковатость) предъявляют различные требования. Флюс для агломерации желателен иметь непрочный, мелкий, а для доменных печей, наоборот, он должен быть в виде кусков (25-80мм), обладающих высокой прочностью. Флюсы для агломерационного производства измельчают до крупности 3-0мм.

#### Принципы металлургической оценки сырья.

Под металлургической ценностью сырья понимают совокупность его металлургических свойств и качеств, которая определяет технико-экономические показатели плавки. Например, при оценке железной руды нужно учитывать ее богатство, состав породы, наличие вредных и полезных примесей, гранулометрический состав, прочность и т.д. Под экономической ценностью понимают стоимость поставляемой руды, которая определяется издержками по ее добыче. Эти оценки не совпадают. Например, если богатая, чистая, кусковая руда добывается открытым способом с минимальными затратами, то при высокой металлургической ценности стоимость ее может быть очень низкой. И наоборот, если бедная кремнистая и сернистая руда добывается шахтным способом на большой глубине, то металлургическая

ценность руды низкая, а затраты на добычу велики. Поэтому необходима оценка плавки различных руд, поставляемых по разным ценам. Впервые вопрос об оценке руды разработал академик Павлов М.А.. При решении этой задачи он исходил из стоимости чугуна, которая определяется по формуле

$$Ц_{ч} = \frac{Fe_{ч}}{Fe_{р}} Ц_{р} + KЦ_{к} + \Phi Ц_{ф} + H,$$

где  $Ц_{ч}$ ,  $Ц_{р}$ ,  $Ц_{к}$ ,  $Ц_{ф}$  – цена чугуна, руды, кокса и флюса соответственно;

$Fe_{ч}$ ,  $Fe_{р}$  – содержание железа в чугуне и руде;

$K$ ,  $\Phi$  – относительные расходы кокса и флюса на единицу чугуна (расходы по переделу) и накладные расходы.

Отсюда цена руды

$$Ц_{р} = \frac{Fe_{р}}{Fe_{ч}} (Ц_{ч} - KЦ_{к} - \Phi Ц_{ф} - H)$$

### 2.2.3. Доменная печь и основные реакции доменного процесса.

Доменный процесс представляет собой совокупность механических, физических и физико-химических явлений, протекающих в работающей доменной печи. Загружаемые в доменную печь шихтовые материалы – кокс, железосодержащие компоненты и флюс – в результате доменного процесса превращаются в чугун, шлак и доменный газ.

В химическом отношении доменный процесс является восстановительно-окислительным: из окислов восстанавливается железо, а окисляются восстановители. Однако доменный процесс принято называть восстановительным, т.к. цель его состоит в восстановлении окислов железа до металла.

Агрегатом для осуществления доменного процесса служит печь шахтного типа (рис.2.2.)

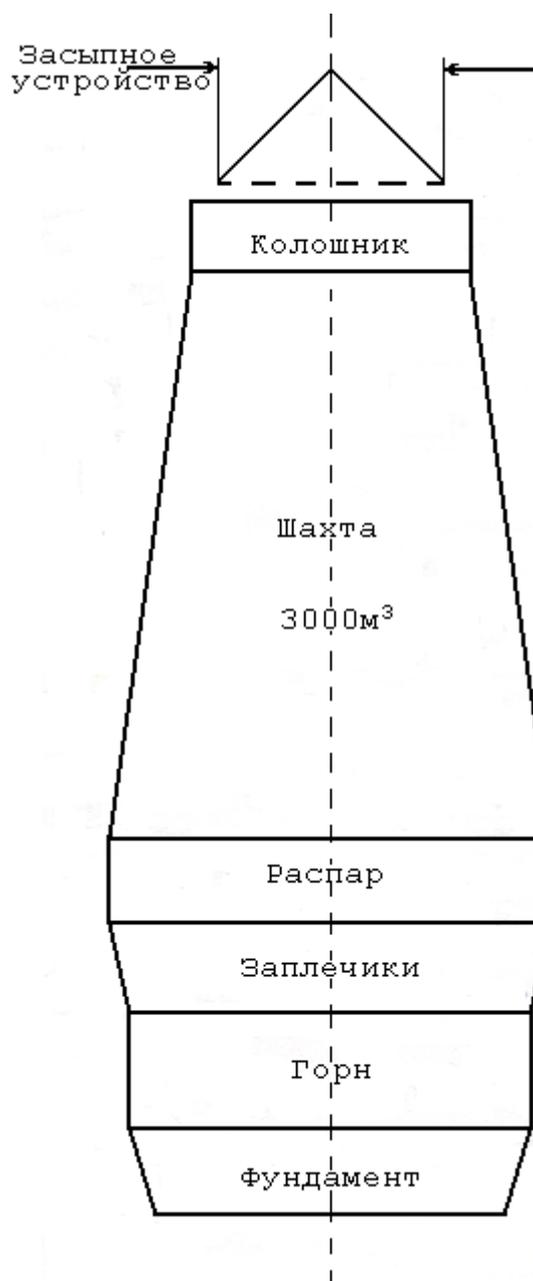


Рис.2.2.Профиль доменной печи.

Рабочее пространство доменной печи в горизонтальных сечениях имеет круглую форму, а в вертикальном разрезе – своеобразное сечение, называемое профилем. Профиль печи состоит из элементов: горна, заплечиков, распара, шахты и колошника. Форма профиля и размеры его элементов определены сущностью процессов, протекающих в доменной печи. Доменная печь снаружи заключена в металлический кожух толщиной 20-25мм в верхней части и 35-40мм а нижней, состоящей из ряда цилиндрических и конических поясов. Кожух выполняют цельносварным. С внутренней стороны кожуха находится огнеупорная футеровка, охлаждаемая

холодильниками. Верхняя часть печи – от распара до колошника опирается на так называемое мораторное кольцо, которое лежит на колоннах, а нижняя часть на фундаменте. Материал на колошник подают либо при помощи двух скипов, движущихся по наклонному мосту либо транспортером. Основной частью колошникового устройства является засыпной аппарат, состоящий из большого и малого конусов с приемной воронкой. Скип опрокидывается на колошнике и шихта сначала выгружается в приемную воронку, затем при опускании малого конуса в межконусное пространство и при отпуске большого конуса – в доменную печь (малый конус и его воронка вращается вокруг своей оси).

Наибольшая по высоте, имеющая форму усеченного конуса, часть печи называют шахтой. Шахту обычно охлаждают на  $2/3$  высоты снизу. Цилиндрическая часть, расположенная непосредственно под шахтой, называется распаром. Форма заплечиков соответствует резкому сокращению объема шихтовых материалов в результате образования жидких продуктов плавки. Нижняя цилиндрическая часть печи, в верхней части которой сгорает кокс, а в нижней собираются продукты плавки – чугун и шлак называют горном. Нижняя часть горна служит для накопления чугуна и шлака. В этой части расположены чугунная и шлаковая летки для выпуска продуктов плавки.

Полученные от сжигания топлива газы проходят снизу вверх через столб шихты и отдают ей свою химическую и тепловую энергии. Опускающаяся шихта нагревается, восстанавливается и плавится.

Процессы в печи и подача шихты происходят непрерывно, а выпуск чугуна и шлака – периодически. Время пребывания шихтовых материалов в печи составляет 4-6 часов, а газов – 1-3сек.

Наиболее важными в доменной печи являются процессы горения топлива, восстановления оксидов железа, кремния, марганца и фосфора, процессы науглероживания металла углеродом кокса и превращение его в чугун, а также процесс шлакообразования.

### Процессы горения кокса.

Основные процессы в доменной печи – восстановление окислов и плавление чугуна и шлака могут проходить только при достаточно высоких температурах 1500-1850<sup>0</sup>С. Достигаются такие температуры сжиганием топлива. Основным топливом доменной печи является кокс. Однако, значение кокса этим не ограничивается – углерод и водород кокса являются восстановителями, а сам кокс – разрыхлителем столба шихты в печи, обеспечивающим высокую ее газопроницаемость.

Горение кокса происходит возле фурм за счет кислорода, вдуваемого воздуха, нагретого до температуры 1000-1200<sup>0</sup>С. Непосредственно у фурм создается окислительная атмосфера, т.к. углерод кокса сгорает здесь преимущественно по реакции:



По мере продвижения газов к оси и уменьшения содержания в них кислорода углекислый газ реагирует с кусками раскаленного кокса по реакции, протекающей с поглощением тепла, при этом образуется восстановительный газ СО:



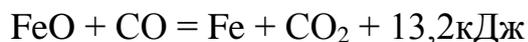
При воздушном дутье в горне образуется восстановительный газ следующего состава: 34% СО, 65,3% N<sub>2</sub> и менее 1% Н<sub>2</sub>. Газ распространяется к оси печи и вверх, взаимодействуя с шихтовыми материалами, как восстановитель и теплоноситель процесса.

### Восстановление оксидов.

В соответствии с основными закономерностями процесс восстановления окислов железа, высший окисел Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> превращается в железо последовательно через промежуточные окислы:



При температуре выше 570<sup>0</sup>С восстановление окиси железа до железа осуществляется тремя ступенями по следующим реакциям:



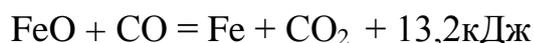
Термодинамическая неустойчивость закиси железа (вюстит) при t ниже 570<sup>0</sup>С обуславливает двухступенчатую схему восстановления



с восстановлением магнитной закиси по реакции



Восстановление окислов в домне возможно также за счет твердого углерода. Такое восстановление называется прямым и рассматривается как суммарный процесс восстановления окисью углерода и взаимодействия углерода с двуокисью углерода по следующим реакциям:

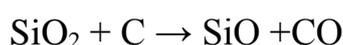


При высоких температурах скорость регенерации СО выше, чем скорость расхода СО на реакции косвенного восстановления, поэтому с повышением температуры до 900<sup>0</sup> и выше развивается прямое восстановление.

При выплавке передельного чугуна около 40-60%, а при производстве ферромарганца до 80% железа восстанавливается прямым путем.

#### Восстановление кремния и выплавка кремнистых чугунов.

Кремний присутствует в рудах главным образом в виде кремнезема, а в агломерате – в виде силикатов. Сродство кремния к кислороду очень велико, поэтому он может восстанавливаться в печи только прямым путем по следующей реакции:





Опытные данные показали, что для протекания этой реакции нужна высокая температура – около 1500<sup>0</sup>С. Вместе с тем установлено, что в доменной печи кремний восстанавливается при более низкой температуре, что связано с присутствием железа и образованием силицидов FeSi, Fe<sub>3</sub>Si, FeSi<sub>2</sub>. Условно реакцию восстановления кремния можно представить в таком виде:



Такая реакция протекает при t = 1050-1150<sup>0</sup>С. При высоких температурах кремний восстанавливается также углеродом карбида железа из жидкого шлака по реакции:



Для разных чугунов требования по содержанию кремния неодинаковы. В передельных чугунах содержание кремния должно быть пониженным 0,3-0,8%. В литейных чугунах разных марок содержится – 1,75-3,75% Si. При выплавке бедного ферросилиция содержание Si 9-18%. На каждый процент кремния в чугуне расход кокса повышается на 5-15%. Поэтому отказались от выплавки ферросилиция в доменной печи.

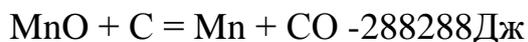
#### Восстановление марганца и выплавка марганцовистых чугунов.

Марганец в рудах находится главным образом в виде MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, а в агломерате – в виде силикатов марганца MnO·SiO<sub>2</sub> и (MnO)<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub>.

Высшие окислы Mn характеризуются большой упругостью диссоциации и восстанавливаются до закиси марганца MnO газами при умеренных температурах (200-500<sup>0</sup>С), например, окисью углерода по следующим реакциям:



Таким образом, восстановление  $MnO_2$  до  $MnO$ , протекающее по экзотермическим реакциям связано с выделением большого количества тепла – около 2870кДж. Восстановление же Mn из закиси требует значительного расхода тепла, что следует из реакции



Поскольку закись марганца восстанавливается при высоких температурах, значительная часть  $MnO$  переходит в силикаты. Восстановление Mn из  $MnO$  связано с большой затратой тепла. Не весь Mn переходит в чугун, часть его остается в виде окислов в шлаке, а часть улетучивается через колошник. Степень восстановления Mn при выплавке чугунов составляет 55-65%, а при выплавке ферромарганца – 90%. Передельный чугун содержит 0,5-0,9% Mn, литейный – 0,25-1,75% Mn, ферромарганец – 75% Mn, зеркальный чугун – 15-25%.

#### Восстановление других элементов.

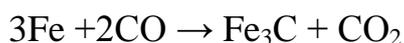
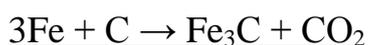
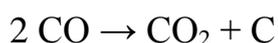
Представление о возможности восстановления элементов, входящих в состав доменной шихты, может быть получено на основании термодинамических характеристик их окислов. Элементы доменной шихты по возрастанию сродства к кислороду располагаются в следующем порядке: Cu, As, Ni, Fe, P, Zn, Mn, V, Cr, Si, Ti, Al, Mg, Ca. Поведение этих элементов в доменной печи соответствует расположению их в приведенном ряду. Такие элементы, как медь, мышьяк, фосфор, подобны Fe, почти целиком восстанавливаются в печи и переходят в чугун. Полностью восстанавливается и цинк, но он возгоняется, переходит в газы и отлагается в порах и швах, кладки шахты, вызывая ее рост и разрывы кожуха печи. Ванадий и хром восстанавливаются аналогично Mn – соответственно на 70-80 и на 80-90%, а титан – аналогично кремнию. Степень восстановления титана ниже, чем кремния, Al, Mg и Ca в доменной печи не восстанавливаются.

### Науглероживание железа и образование чугуна.

Железо, восстановленное в доменной печи, поглощает углерод и др. элементы, образуя чугун. Процесс науглероживания начинается еще в твердом состоянии, что подтверждается анализами проб, извлекаемых из средней и верхней частей шахты домны, в которых содержится до 1,0-1,2%С. В этом процессе большую роль играет свежавосстановленное железо, которое служит катализатором для распада окиси углерода на сажистый углерод и двуокись углерода по реакции:



Эта реакция протекает на поверхности губчатого железа. Обладая повышенной химической активностью, сажистый углерод взаимодействует с атомами Fe и образует карбиды железа по реакциям:



Этот процесс заметно развивается при  $t = 450-600^\circ\text{C}$ . Если науглероживания железо плавится при  $t = 1539^\circ\text{C}$ , то сплав железа с углеродом, содержащий 4,3%С, плавится при  $t = 1135^\circ\text{C}$ . Таким образом, углерод понижает температуру плавления железа и примерно при  $t = 1250^\circ\text{C}$  происходит оплавление частиц железа и образование капель чугуна. Более интенсивное науглероживание железа протекает после перехода металла в жидкое состояние. Капли металла контактируют с раскаленным коксом и науглероживаются по реакции:



В чугун в небольших количествах переходят на разных горизонтах печи другие восстановленные элементы (Si, Mn, P и в некоторых случаях мышьяк, хром, никель, медь), а также сера. Окончательное содержание углерода в чугуне не поддается регулированию и зависит от температуры чугуна и его состава.

### Образование шлака и его физические свойства.

Помимо чугуна, в доменной печи образуется шлак, в который переходят невосстановившиеся окислы элементов, т.е. CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> и небольшое количество FeO и MnO. По мере опускания первичного шлака и нагревания изменяются его состав и количество. В нем растворяются все большие количества SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO и MgO, а содержание FeO и MnO уменьшается вследствие восстановления Fe и Mn и, когда шлак приближается к горну, почти все содержащееся в шлаке Fe и значительное количество Mn успевают восстановиться. На горизонте фурм к шлаку присоединяется зола сгоревшего кокса. Сера переходит в шлак постепенно, вступая во взаимодействие с окисью кальция и частично с окисью магния. Окончательное ее содержание в шлаке устанавливается в горне при контакте чугуна со шлаком. Конечный шлак на 85-95% состоит из SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaO и, кроме того содержит 2-10% MgO; 0,2-0,6% FeO, 0,3-3% MnO и 1,5-2,5% S в основном в виде CaS. Для оценки свойств шлака пользуются показателем основности CaO/ SiO<sub>2</sub> или (CaO + MgO)/ SiO<sub>2</sub>. Отношение (CaO + MgO)/ SiO<sub>2</sub> для разных условий плавки колеблется в пределах 1,05-1,45.

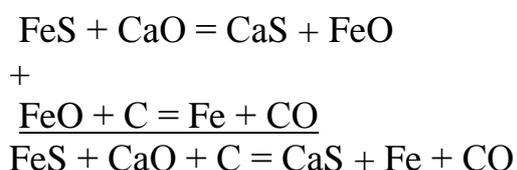
Для оценки качества шлаков большое значение имеют их физические свойства, к числу которых относят вязкость и температуру плавления.

### Поведение в доменной печи серы и борьба с ней.

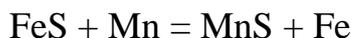
Сера – вредный элемент, понижающий качество металла. В чугуне может растворяться до 0,9%S, тогда как в стали и литейном чугуне ее не должно быть больше сотых долей процента. Следует учитывать, что серу легче удалить из руд и чугуна, чем из стали. Поэтому, особое внимание уделяют удалению серы при подготовке руд и в доменном производстве. Значительное количество серы выгорает при агломерации и обжиге окатышей. Основная масса серы вносится в доменную печь коксом в виде органических соединений и часть ее – железорудными материалами в виде сернистого железа, а в рудах – в виде пирита FeS<sub>2</sub>, барита BaSO<sub>4</sub> и гипса

$\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Некоторое количество серы в виде паров переходит в газы ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и др.).

Процесс улетучивания серы усиливается с увеличением температуры. При выплавке предельного чугуна с газами выносятся 10-15% S, литейного чугуна – 15-20% S и ферросплавов – до 40-50% S. Значительная часть серы остается в шихте в виде  $\text{FeS}$ , растворяющегося в чугуне, и  $\text{CaS}$ . Для удаления серы из чугуна необходимо перевести ее в соединения, нерастворимые в чугуне, например в  $\text{CaS}$ . Поэтому в печи необходим жидкий и хорошо нагретый шлак повышенной основности и тогда протекают следующие реакции:



Сера частично удаляется после выпуска чугуна в ковш, т.к. протекает реакция:



#### Продукты доменной плавки.

Конечными продуктами доменной плавки являются чугун и шлак, выпускаемые из доменной печи в огненно-жидком виде, и доменный газ.

Все доменные чугуны по своему дальнейшему назначению подразделяются на 3 основных вида: передельный, предназначенный для дальнейшего передела в сталь; литейный, используемый после переплава в чугуно-плавильных печах для отливки чугунных изделий; доменные ферросплавы, используемые в качестве раскислителей или присадки в сталеплавильном или чугунолитейном производстве.

На долю передельного чугуна приходится около 90% общего производства чугуна. Он предназначен для производства стали в конверторах или мартеновских печах и содержит обычно 0,3-1,2% Si; 0,2-1,2% Mn; 0,15-0,2% P и 0,02-0,07% S.

## 2.3. Технология производства стали.

### 2.3.1. Общие сведения.

Сталь является основным конструктивным материалом для машиностроения, промышленного строительства, транспортных сооружений и т.д. Быстрое развитие промышленности и сельского хозяйства было бы невозможно без удовлетворения их потребностей в современной машинной технике и металлических материалах.

Сталью называется сплав железа с углеродом и другими элементами. В сталях всех марок, кроме углерода, содержатся кремний, марганец, фосфор, сера. Но углерод можно считать главным элементом, определяющим свойства, стали. Сталью считаются сплавы, содержащие от 0,02 до 1,7%С. С увеличением содержания углерода повышается твердость и прочность стали и одновременно понижается ее пластичность.

Марганец содержится в любой стали в количестве от 0,2 до 1,0% и выше в специальных марганцовистых сталях. Марганец повышает способность стали закаливаться, увеличивает ее твердость, предел прочности, предел текучести и понижает пластические свойства стали – относительное сжатие, удлинение и вязкость. Кремний в распространенных марках стали содержится не более 0,4%, а в специальных кремнистых – более 0,5%. Кремний повышает способность стали к закалке и увеличивает ее предел прочности.

Вредными примесями в стали являются: сера, фосфор и растворенные газы. Сера вызывает красноломкость стали, неоднородность слитка по структуре, ухудшает механические и пластические свойства стали. Поэтому содержание серы должно быть не более 0,02-0,05%. Фосфор повышает хрупкость стали в холодном состоянии (хладноломкость) и понижает ее ударную ломкость. Максимальное содержание фосфора в стали не должно превышать 0,02-0,03%.

### 2.4.2. Характеристика шихтовых материалов.

Материалы, используемые при выплавке стали, можно условно разделить на шихтовые и огнеупорные, к ним относятся также топливо и промышленные газы.

#### Металлическая шихта.

Для производства стали применяют чугун (жидкий или твердый), полупродукт, металлизированные материалы, стальной лом (скрап), а также сплавы для раскисления и легирования (например, ферросплавы, комплексные раскислители).

Неметаллическая часть шихты включает в себя твердые окислители и шлакообразующие. К твердым окислителям относятся: железные руды (лимонит, мартит крупностью 40-100мм), агломерат, окатыши и окалина.

Главными шлакообразующими материалами являются известняк и известь.

#### Флюсы.

Флюсами в металлургии называют материалы, снижающие температуру плавления, увеличивающие жидкоподвижность шлака. Сюда относятся: боксит – осадочные горные породы, содержащие значительные количества глинозема и оксидов железа и плавиковый шпат, содержащий 75-95% флюорита ( $\text{CaF}_2$ ), остальное  $\text{SiO}_2$  и другие примеси.

#### 2.4.3. Основные реакции сталеплавильных процессов.

Важнейшие сталеплавильные процессы: мартеновский, кислородно-конверторный, процессы выплавки стали в дуговых и индукционных печах и производства стали путем прямого восстановления рудных окатышей и последующей плавки стали в электропечах, производство стали методом порошковой металлургии.

Сущность сталеплавильных процессов заключается в окислении примесей чугуна и стального лома (таких как С, Si, Mn, P и др.) окислами железа шлака, железной рудой, чистым кислородом или кислородом воздуха и доведении состава металла до состава марочной стали и последующем ее раскислении и легировании.

При окислительной плавке передача кислорода металлу осуществляется через шлак, который образуется из окислов выгорающих примесей металла ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  и др.), флюсующих добавок ( $\text{CaO}$ ) и огнеупорной футеровки печи ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  и др.). Поэтому химический состав и физическое состояние шлака оказывают решающее влияние на полноту и скорость реакций окисления растворенных в металле углерода, кремния, марганца и фосфора, а также на удаление серы.

Сталеплавильные шлаки в зависимости от химического состава могут быть основными или кислыми. Основными шлаками называются такие, у которых отношение  $\% \text{CaO} / \% \text{SiO}_2 = 1,3-3$  и выше. Кислые шлаки имеют основность  $\leq 1$ .

Основность шлака определяет тип сталеплавильного процесса – основной или кислый, т.е. его технологическую сущность, а также состав и вид материалов футеровки сталеплавильного агрегата. Основные шлаки позволяют удалять из металла вредные примеси – серу и фосфор, поэтому основной металлургический процесс получил наибольшее распространение.

Важнейшей характеристикой шлака является также его окисленность, т.е. содержание в нем окислов железа, в частности  $\text{FeO}$ , которая является основным источником окисления примесей металла – кремния, марганца, фосфора и углерода.

Передача кислорода из газовой фазы в металл через шлак происходит следующим образом (рис.2.3.)

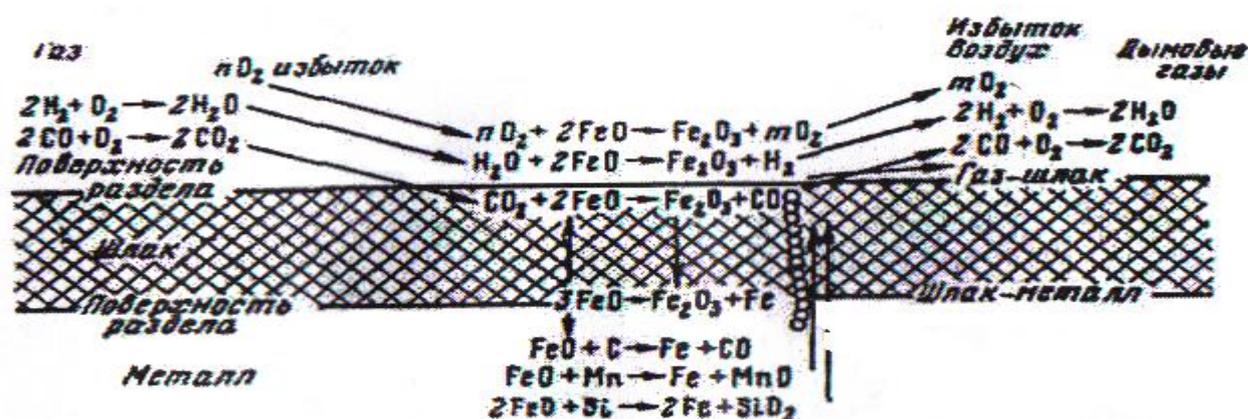
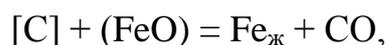


Рис.2.3.Схема передачи кислорода из газовой фазы в металл через шлак.

Содержащиеся в печных газах  $O_2$ ,  $H_2O_{(г)}$  и  $CO_2$ , вступая во взаимодействие со шлаком, окисляют на границе газ – шлак  $FeO$  до  $Fe_2O_3$ . На границе шлак – металл окись железа реагирует с жидким железом и восстанавливается до  $FeO$ , которая затем окисляет примеси металла. Окисление углерода является одной из основных реакций сталеплавильных процессов. Эта реакция может протекать на поверхности шлак-металл за счет кислорода закиси железа шлака, вызывая «поверхностное» кипение ванны

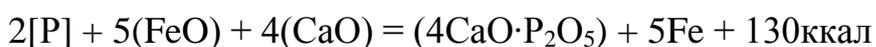


а также в объеме металла или на подине печи при взаимодействии растворенных в нем углерода и кислорода, вызывая «донное» кипение ванны



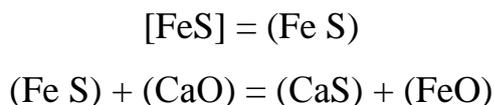
Пузыри окиси углерода, проходя через весь слой металла, совершают большую работу перемешивания ванны, ускоряют ее нагрев, способствуют удалению неметаллических включений из стали. Подовое кипение обеспечивает также энергичную дегазацию ванны – удаление из стали азота и водорода. Поэтому процесс окисления углерода оказывает большое влияние на качество выплавляемой стали.

Окисление кремния, марганца и фосфора, растворенных в металле, осуществляется на границе раздела шлак-металл за счет закиси железа шлака по реакциям, идущим с выделением тепла:



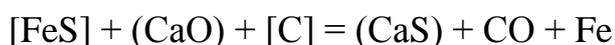
Продукты этих реакций – кремнезем, закись марганца и тетрафосфат кальция поступают в шлак, а восстановленное железо переходит в металл. Удаление серы из металла является одной из важнейших технологических операций сталеплавильных процессов и заключается в переводе серы из металла в шлак путем образования прочного сульфида, не растворимого в металле.

Процесс десульфурации металла основным шлаком осуществляется по следующей схеме:



Одновременно с этими реакциями протекает процесс обезуглероживания металла, что облегчает удаление серы за счет увеличения поверхности шлак-металл при кипении ванны и в результате частичного раскисления шлака.

Суммарная реакция десульфурации металла может быть представлена уравнением:



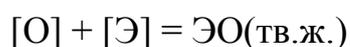
При основных сталеплавильных процессах удается довести содержание серы в стали до 0,02-0,03% и ниже.

Газы в стали – кислород, азот и водород являются вредными примесями, они способствуют старению стали, увеличивают ее хрупкость, вызывают красноломкость, приводят к образованию микротрещин и ряда других дефектов.

#### Раскисление и легирование стали.

Раскислением стали преследуют цель ее очистки от растворенного в ней кислорода. Раскисление осуществляется двумя методами – осаждающим и диффузионным.

Процесс осаждающего раскисления происходит по реакции:



Продукт реакции – нерастворимый в жидком металле окисел элемента – раскислителя. Наибольшее применение нашли элементы раскислители – кремний, марганец, алюминий и ферросплавы на их основе – ферросилиций (12-75%Si), ферромарганец (72% Mn) и др.

Легирование стали производится различными легирующими элементами – никелем, медью, алюминием, хромом, молибденом, ванадием, кобальтом.

Легирующие добавки вводятся в металл для повышения прокаливаемости, улучшения пластических и вязкостных свойств.

#### 2.4.4. Основные процессы производства стали.

##### Кислородно-конверторный процесс.

Сущность процесса заключается в продувке жидкого чугуна сверху технически чистым кислородом под давлением 0,8-1МПа в глухонном конверторе.

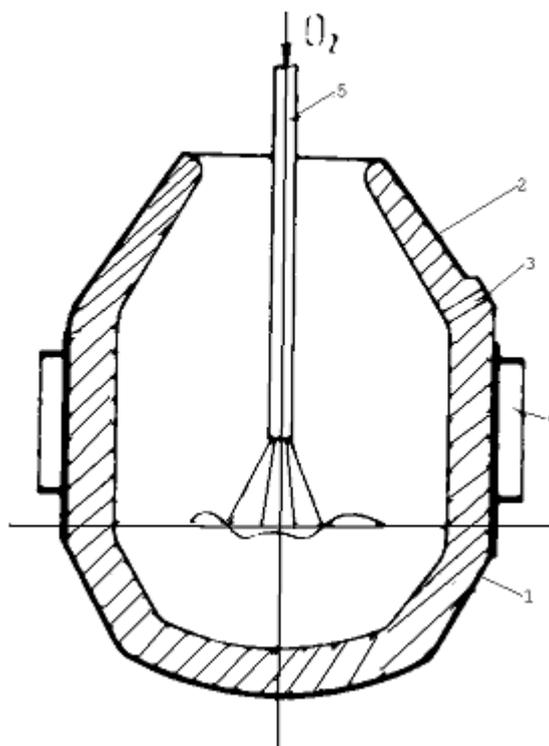


Рис.2.4.Схема устройства кислородного конвертора.

Сварной корпус конвертора 1 (рис.2.4) имеет среднюю цилиндрическую часть, глухое дно и симметричную горловину 2. У основания горловины сталевыпускное отверстие 3, футерованное магнезитовыми блоками. Конвертор имеет опорный пояс 4 с цапфами, расположенными в подшипниках опор. При помощи привода конвертор может поворачиваться в обе стороны на любой угол. Сверху через горловину в полость конвертора входит водоохлаждаемая кислородная фурма 5.

Шихтовыми материалами являются: жидкий чугун, скрап, известь, железная руда, боксит и плавиковый шпат.

Процесс плавки протекает следующим образом. После загрузки скрапа и заливки чугуна конвертор устанавливают в вертикальное положение. Затем в него опускают фурму и начинают подавать кислород. Одновременно в

конвертор загружают от половины до  $\frac{2}{3}$  шлакообразующих материалов. Остальное количество шлака вводят в середине операции продувки. С момента начала продувки интенсивно окисляются примеси чугуна и образуется шлак. Окисление всех примесей чугуна протекает одновременно, и поэтому отсутствуют четко выраженные периоды плавки. Окисление Si заканчивается в первые 3-7мин продувки, за это время окисляется 60-70% Mn. Окисление С и Р можно регулировать, что является отличительной особенностью данного процесса. По необходимости в конвертор по ходу плавки вводят охлаждающие добавки (скрап или руду). Продувку заканчивают при заданном содержании углерода, и затем металл выпускают в разливочный ковш. Раскислители подают в струю металла. При выплавке легированной стали легирующие элементы вводят в ковш. Сталь, выплавленная в кислородном конверторе, обычно содержит 0,002-0,007% азота, количество которого снижается с повышением чистоты технического кислорода. Общая длительность плавки в конверторах емкостью от 30 до 350т – 30-55мин.

#### Выплавка стали в мартеновских печах.

Мартеновским процессом называют получение жидкой стали в результате плавки шихты из стального лома и чугуна на поду пламенной отражательной регенеративной печи. Схема мартеновской печи представлена на рис. 2.5.

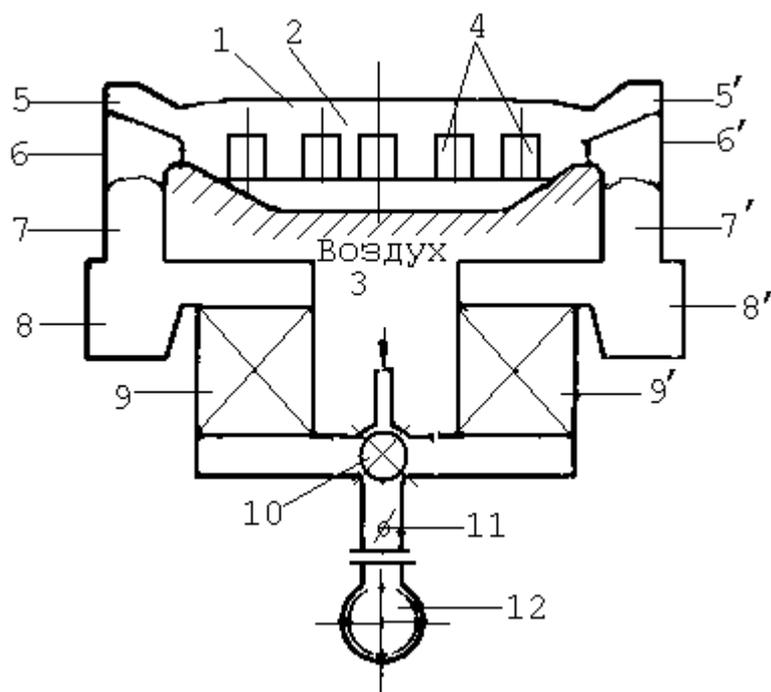


Рис.2.5.Схема устройства мартеновской печи.

1-рабочее пространство; 2-свод; 3-подина; 4-завалочные окна; 5,5'-левая и правая головки; 6,6'-левая и правая горелки (форсунки); 7,7'-левый и правый вертикальные каналы; 8,8'-левый и правый шлаковики; 9,9'-левый и правый регенераторы; 10-перекидной клапан; 11-шибер для регулирования ткани; 12-труба.

Процесс протекает в рабочем пространстве 1 на подине печи 3. Топливо подается через горелки (или форсунки, если топливо жидкое). Печь работает так, чтобы одна из головок служила для сжигания топлива, а вторая – для отвода продуктов сгорания. Воздух для горения (от мощного вентилятора) поступает в головку через перекидной клапан 10 и регенераторную камеру 9. За счет тепла насадки воздух нагревается до температуры 1100-1200<sup>0</sup>С и при смешении с топливом образует высокотемпературный факел, проходящий над ванной. В рабочем пространстве мартеновской печи может быть использована лишь часть тепла сгорания топлива и отходящие газы покидают его при  $t=1550-1650^0$ .

Все процессы в мартеновской печи протекают в тесном контакте трех рабочих фаз: металла, шлака и печной атмосферы. Основным источником

кислорода для окислительных процессов служит газовая фаза, заполняющая пространство над ванной печи.

Топливом в мартеновской печи служит обычно смешанный (доменный + коксовый газ) или природный газ. После расплавления жидкого чугуна ванна покрывается слоем шлака, т.е. образуется система газ-шлак-металл. Дальнейшее питание ванны кислородом происходит в результате переноса его из атмосферы печи в металл через шлак. Одновременно с переходом кислорода через шлаковый слой происходит передача тепла от факела в ванну. Интенсивность поступления тепла в глубь ванны зависит от ее подвижности, которое создается в результате протекания реакции окисления углерода и образования пузырьков оксида углерода CO. При отсутствии кипения металла мартеновский процесс был бы неосуществим, т.к. прогреть сверху неподвижную ванну практически невозможно.

В настоящее время 85% стали выплавляется в мартеновских печах скрап или скрап-рудным процессом, так как этот процесс легко управляем, дает возможность получения высококачественной стали многочисленных марок.

#### Выплавка стали в дуговых электропечах.

Дуговые электропечи служат для выплавки легированных и высококачественных сталей, которое затруднительно получать в конверторах и мартеновских печах.

Основные преимущества: возможность быстро нагреть металл, что позволяет вводить большое количество легирующих добавок; обеспечить в печи восстановительную атмосферу и безокислительные шлаки, что предопределяет малый угар легирующих элементов, плавно и точно регулировать температуру металла и т.д. Доля электростали – около 17% общего объема выплавки стали в мире. Выпускают дуговые печи емкостью 0,5; 1,5; 3,6; 12; 25; 50; 100 и 200т.

Дуговая электропечь включает рабочее пространство (собственно печь с электродами и токопроводами и механизмы, обеспечивающие наклон печи, удержание и перемещение электродов, и загрузку шихты)(рис.2.6).

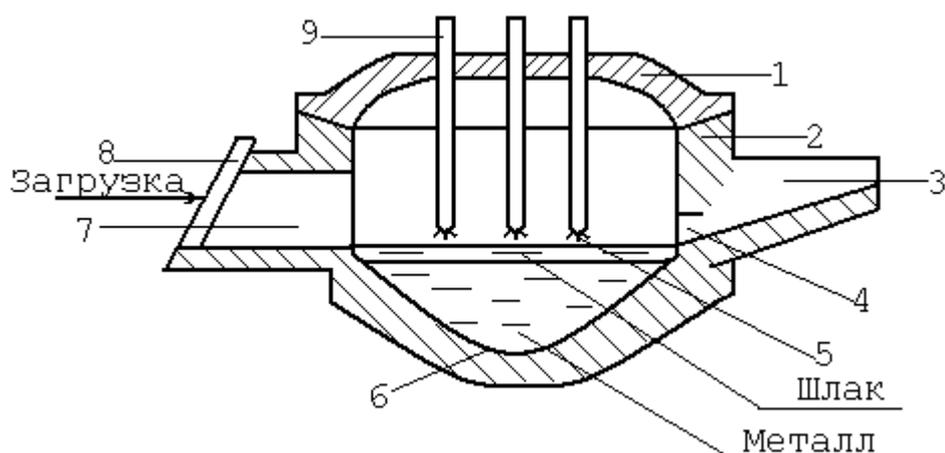


Рис.2.6.Схема дуговой электропечи.

1-съемный свод печи; 2-стенки печи; 3-желоб; 4-сталевыпускное отверстие; 5-электрическая дуга; 6-под печи; 7-рабочее окно; 8-заслонка; 9-электроды.

Шихтовые материалы загружают на под печи. После их расплавления в печи образуется слой металла и шлака. Плавление и нагрев осуществляются за счет тепла электрических дуг, возникающих между электродами и жидким металлом или металлической шихтой. Готовую сталь и шлак выпускают через сталевыпускное отверстие 4 и желоб 3, наклоняя печь. Рабочее окно 7 служит для контроля за ходом плавки, ремонта пода и загрузки материалов.

Основной составляющей шихты (75-100%) электроплавки является стальной лом, чугун – 10%, небольшое количество электродного боя или кокса. После окончания завалки шихты, электроды опускают и включают ток. Под действием высокой температуры шихта под электродами плавится, жидкий металл стекает вниз, накапливаясь в центральной части подины. По окончании плавки электроды поднимаются.

Окисление примесей происходит за счет кислорода воздуха, окалины и ржавчины, внесенных шихтой. Для ускорения плавки иногда пользуются газоокислородными горелками, применяют продувку кислородом. Длительность плавки 1,1-3 часа.

### Индукционные печи.

Для выплавки высококачественных сталей и сплавов с особыми свойствами применяют бессердечниковые индукционные печи, работающие по принципу трансформатора (рис.2.7). Переменный ток, подводимый к индуктору и являющийся первичной обмоткой, индуцирует ток в расплавленном металле, выполняющем роль вторичной обмотки. Емкость промышленных печей – 25-30т. Индуктор представляет собой спираль с несколькими витками из токопроводящего материала. Через индуктор пропускают переменный ток, создаваемый при этом внутри индуктора переменный магнитный поток наводит в металле вихревые токи, которые обеспечивают его нагрев и плавление.

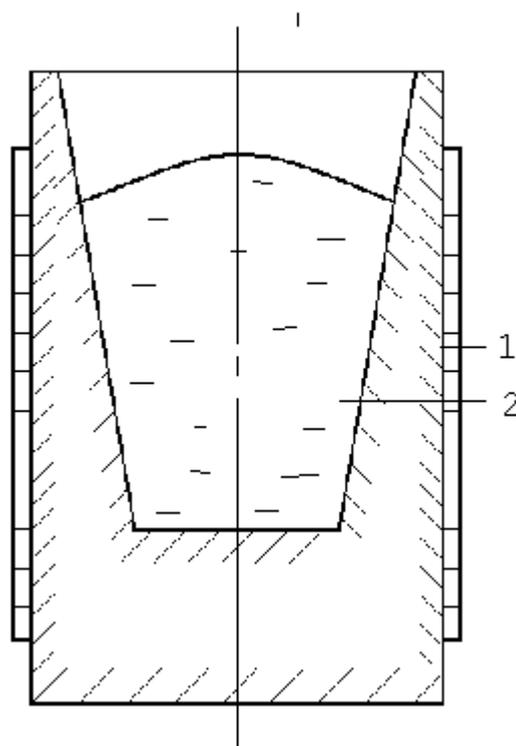


Рис.2.7.Схема лабораторной индукционной электропечи.

1 – индуктор; 2 – тигель.

### Методы прямого получения железа.

В последние годы получили развитие прогрессивные методы получения стали – это методы прямого получения железа, минуя доменный процесс. По такой технологии работает Оскольский электрометаллургический комбинат.



## 2.4. Технология производства цветных металлов.

### 2.4.1. Общие сведения.

Обычно к черным металлам относят железо, марганец и хром, а остальные металлы – к цветным. Термин «цветные металлы» не следует понимать буквально. Фактически существуют лишь два цветных металла: розовая медь и желтое золото, а остальные металлы имеют различные оттенки – чаще всего серебристо-серого или красноватого тонов.

Условно цветные металлы делятся на 4 группы:

- 1) тяжелые металлы – медь, никель, свинец, цинк, олово;
- 2) легкие металлы – алюминий, магний, кальций, калий, натрий, барий, бериллий, литий;
- 3) благородные металлы – золото, серебро, платина;
- 4) редкие металлы – молибден, вольфрам, ванадий, титан, ниобий, тантал, цирконий, уран и др.

Промышленное значение цветных металлов очень велико и особенно возросло с развитием новой техники, в том числе связанной с реактивной и атомной энергетикой, освоением космического пространства и расцветом радиоэлектроники.

### 2.4.2. Металлургия меди.

Медь находит широкое применение в промышленности. Она очень хорошо проводит электричество и тепло. Электропроводность меди примерно в 6 раз выше, чем у платины и железа. Она обладает ценными механическими свойствами – ковкостью и тягучестью. В присутствии воздуха, влаги и сернистого газа медь постепенно покрывается плотной зеленовато-серой пленкой основной серноокислой соли, предохраняющей металл от дальнейшего окисления. Поэтому медь и ее сплавы находят широкое применение при строительстве линий электропередач, в электромашиностроении и приборостроении, холодильной технике и

химическом машиностроении. Около 50% меди расходует электропромышленность.

### Характеристика руд и технология переработки.

Сырьем для получения меди являются медные руды, а также отходы меди и ее сплавов. Медные руды подразделяются на сульфидные, окисленные и смешанные. Сульфидные руды содержат медь в виде сернистых соединений (халькопирит  $\text{CuFeS}_2$ , халькозин  $\text{Cu}_2\text{S}$ , ковелин  $\text{CuS}$ ); окисленные руды содержат медь в виде окислов (куприт  $\text{Cu}_2\text{O}$ , мелакоцит  $\text{CuO}$ ). Пустая порода руд состоит из пирита  $\text{FeS}_2$ , кварца  $\text{SiO}_2$ , карбонатов магния и кальция ( $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ) а также из различных силикатов, содержащих  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  и окислы железа.

Содержание меди в промышленных рудах обычно составляет 1-6%. Руды с меньшим содержанием меди (0,6-0,8%) подвергают глубокому обогащению методом флотации при весьма тонком измельчении иногда – 0,044мм.

Известны 2 способа извлечения меди из руд и концентратов: гидрометаллургический и пирометаллургический. Сущность гидрометаллургического метода заключается в выщелачивании меди различными реагентами (т.е. в переводе ее в раствор), а затем восстановление ее электролизом. Однако, этот метод не нашел широкого применения, т.к. не позволяет извлекать попутно с медью драгоценные металлы. Его применяют при переработке бедных окисленных и самородных руд. 85% всей меди получают пирометаллургическим методом, который пригоден для переработки всех руд и особенно эффективен в том случае, когда руды подвергают обогащению.

На рис.2.9. приведена принципиальная технологическая схема производства меди пирометаллургическим методом. Из схемы видно, что плавке могут подвергаться сырые богатые кусковые руды без предварительного обогащения. Концентрат может сразу поступать на плавку

или предварительно обжигаться. Обжиг применяется с целью снижения содержания серы до оптимальных значений.

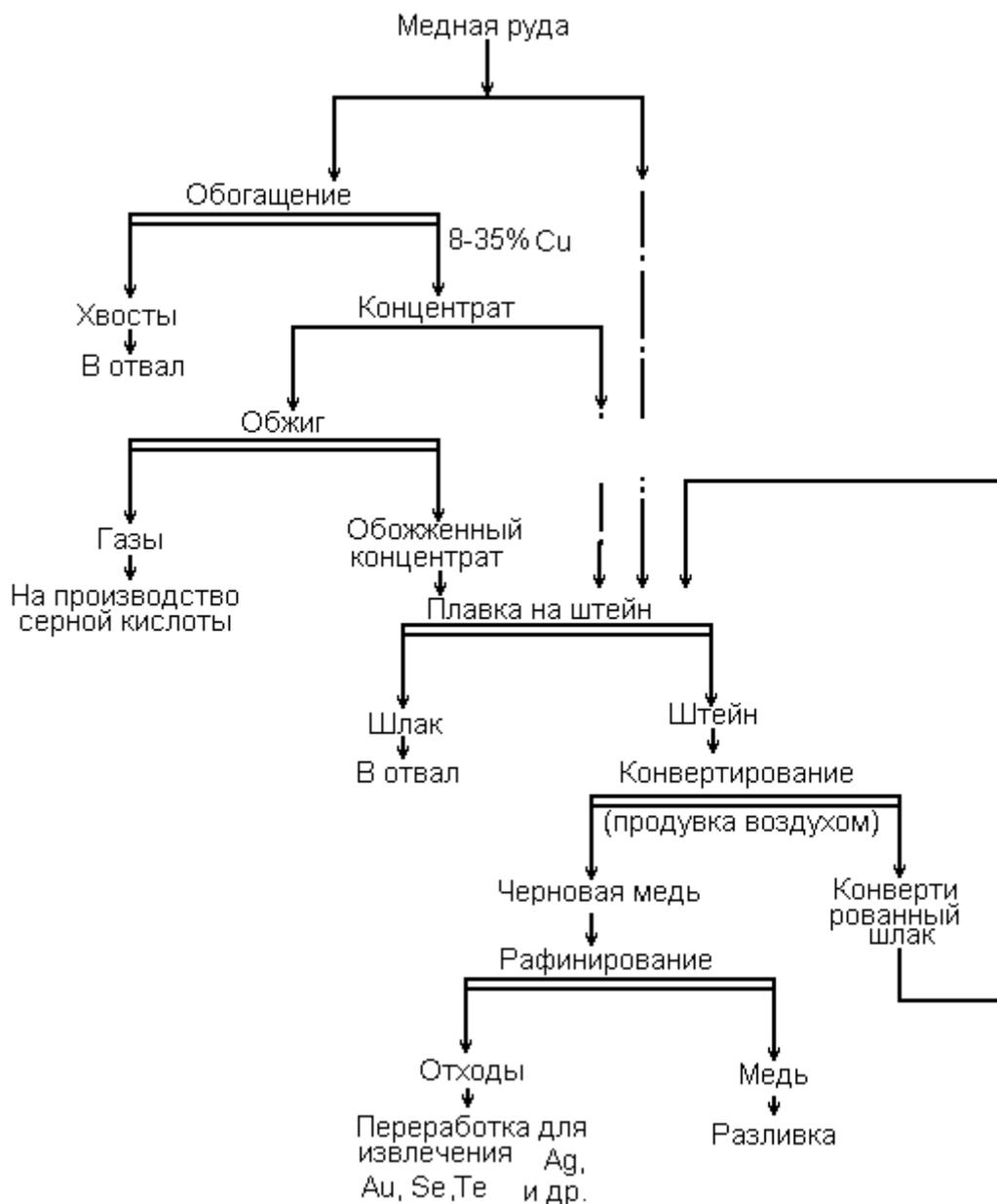


Рис.2.9.Принципиальная технологическая схема производства меди пирометаллургическим методом.

Обжиг обеспечивает хорошее смешение компонентов шихты и нагрев ее до 550-600<sup>0</sup>С, что обеспечивает снижение топлива при плавке в 2 раза. Однако при переплавке обожженной шихты возрастают потери меди в шлаке и унос пыли. Поэтому обычно богатые медные концентраты (25-35% Cu) подвергают обжигу. Для обжига концентратов применяют многоподовые

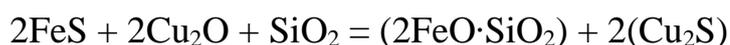
печи и печи с кипящим слоем. Сущность процесса обжига заключается в окислении сульфидов и выделении серы в виде  $SO_2$  по реакции:



Температуру обжига поддерживают не выше  $850^{\circ}C$  с тем, чтобы избежать спекания шихты. Для предупреждения спекания к концентрату при обжиге добавляют флюсы, необходимые при последующей плавке (известняк, кварц).

#### Технология выплавки меди.

Для переплавки обожженных медных концентратов применяют отражательные и электрические печи. Температура плавки поддерживается в пределах  $1550-1600^{\circ}C$ . В результате взаимодействия окислов меди с сернистым железом получается сульфид меди, образующий штейн



Штейн представляет собой полупродукт для последующего производства черновой меди, состоит в основном (на 80-90%) из сульфидов меди и железа.

Штейн содержит – 15-55% Cu, 15-50% Fe, 20-30% S, 2-3% Zn, незначительное количество Au, Ag. Извлечение меди и благородных металлов в штейн достигает 96-99%.

С целью получения черновой меди медный штейн продувают воздухом в конвертере с боковым дутьем (рис.2.4).

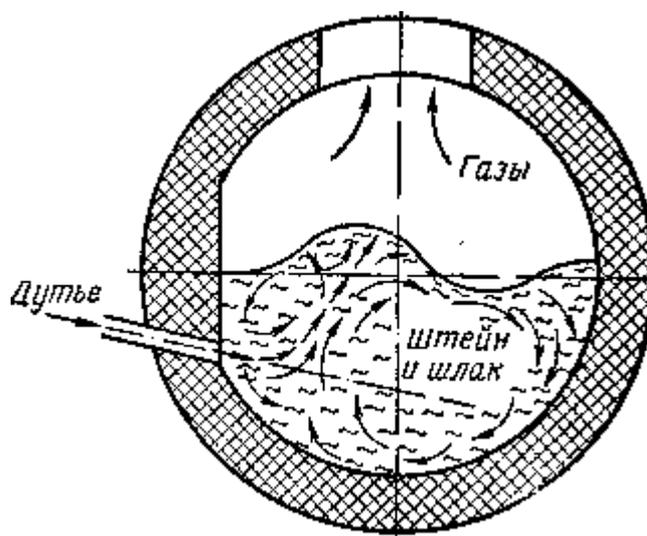
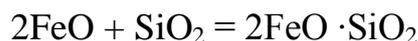
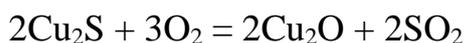
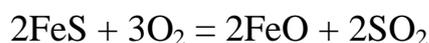


Рис.2.10.Конвертер для продувки медного штейна.

Заливка расплавленного штейна, подача кварцевого флюса, слив продуктов плавки осуществляется через горловину конвертора. Процесс продувки воздуха состоит из двух периодов. Первый период (получение белого штейна) характеризуется окислением сульфидов, шлакованием закиси железа кремнеземом и выделением сернистого газа по реакциям:

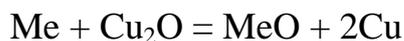


Во втором периоде из белого штейна образуется медь



Полученная в результате плавки черновая медь содержит, в %: Cu – 98.4-99.4; Fe – 0.01-0.04; S – 0.02-0.1 и небольшое количество Ni, Zn, As, Sb, Ag, Au.

Для очистки меди от примесей применяют два метода рафинирования – огневое и электролитическое. Сущность огневого рафинирования состоит в частичном окислении меди до оксида, который окисляет примеси (алюминий, железо, цинк, мышьяк, сурьму и др.) по реакции



Затем следует Раскисление меди, т.е. удаление из расплава газов, раскислителями служат углеводы



Затем расплав меди подвергают электролитическому рафинированию с целью удаления небольших количеств мышьяка, сурьмы, висмута, селена, теллура и выделения благородных металлов – золота и серебра.

#### 2.4.3. Технология выплавки никеля.

##### Характеристика сырья.

Для производства никеля используются сульфидные и окисленные руды. В окисленных рудах никель представлен смесью силикатов никеля и магния

–  $n\text{NiSiO}_3 \cdot \text{MgSiO}_3$ , содержание никеля колеблется в пределах 0,9-1,8%, пустая порода состоит из алюмосиликатов, оксидов железа, кварца и талька.

Сульфидные руды представлены смесью сульфидов  $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{S}$ , пустая порода состоит из силикатов железа и магния, пирротина  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  и других соединений. Содержание никеля составляет 0,5-6,0%. Бедные руды, как правило, обогащают методом флотации с получением медно-никелевого концентрата (3-4% Ni; 5-6% Cu), так как селективная флотация затруднена.

#### Технология переработки медно-никелевых руд.

Основной переработки является плавка на штейн. Кусковые богатые руды и агломерат плавят в шахтных, а концентраты и мелкие руды – в электрических печах.

Выплавленный медный штейн, содержащий, %: N – 8-12; Cu – 3-10; Fe – 48-56; S – 25 продувают в конвертере воздухом до образования фанштейна, который содержит, %: Ni – 20-60; Cu – 25-60; S – 10-20; Fe – 0.2-1.5.

Затем фанштейн подвергают медленному охлаждению в специальных котлах с длительным выдерживанием при температуре 1000-570°C. Эта операция позволяет разделить фанштейн на продукт, содержащий никель ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ) и  $\text{Cu}_2\text{S}$ . После охлаждения, измельчения и магнитной сепарации фанштейна выделяется магнитный медно-никелевый сплав, который затем перерабатывается на медь и никель.

#### Переработка окисленных никелевых руд.

Технологическая схема переработки (рис.2.11.) включает операции: плавка на штейн, продувка сплава в конвертере, обжиг фанштейна и восстановление.

Плавка на штейн основана на том, что железо обладает большим сродством к кислороду, чем никель. Поэтому добавка в шихту пирита и гипса сульфидирует железо и никель с получением сплава  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  и Fe S.

Продувка в конверторе позволяет окислить железо и перевести его в шлак по реакции

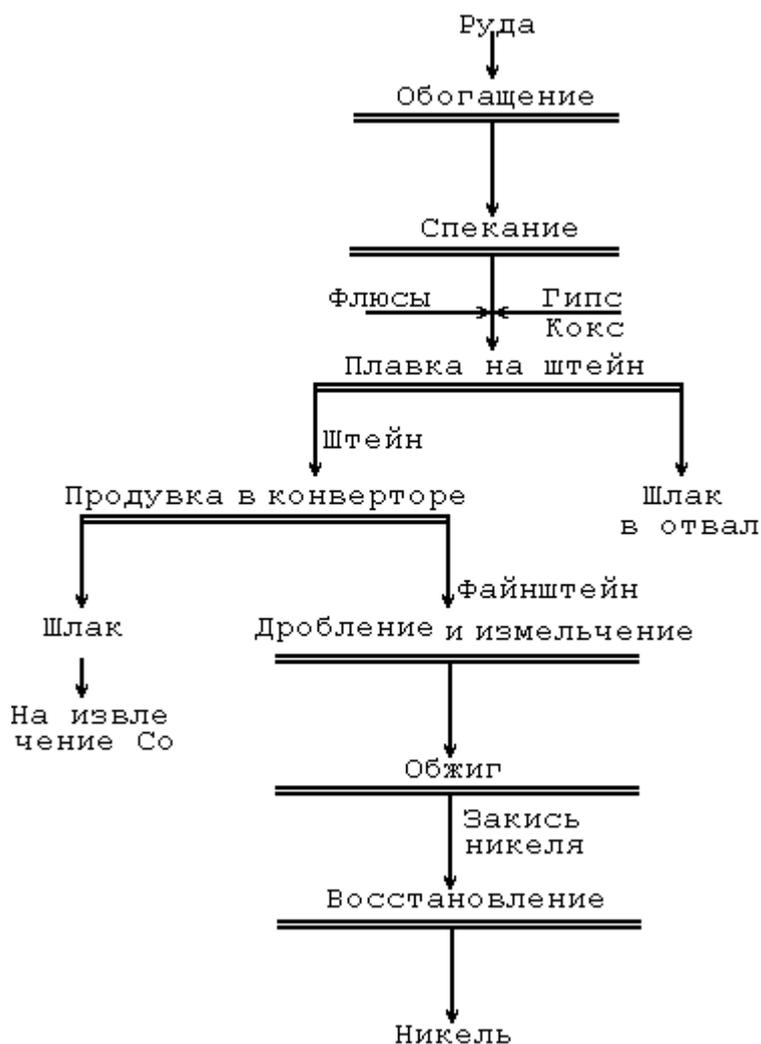
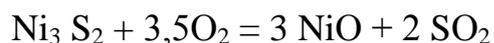


Рис.2.11. Технологическая схема переработки окисленных никелевых руд.

Продувка заканчивается получением файнштейна состава, %: Ni около 78, S – 20-24, Fe 0,15-0,30 и небольшое количество меди и кобальта.

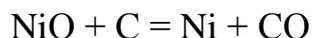
Обжиг файнштейна производится с целью полного удаления серы (менее 0,02%) по реакции:



Обжиг ведут в реакторах с кипящим слоем при температуре 1200-1300<sup>0</sup>C. В результате обжига получают оксид никеля, содержащий до 98% NiO и 0,01-0,02% S.

Восстановление оксида никеля ведут в дуговых электрических печах. В качестве восстановителя используется каменно-угольный коксик, древесный уголь.

Восстановление протекает по реакции:



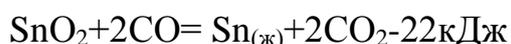
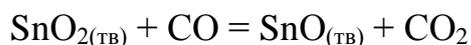
В результате плавки получают черновой никель следующего состава, %: Ni+Co – 99,2-99,5; Fe – 0,3-0,8; Si – до 0,02; C до 0,4 и Cu – 0,003-0,4. С целью получения чистого никеля, отвечающего требованиям стандартов по содержанию примесей и выделения кобальта черновой никель подвергают электролитическому рафинированию.

#### 2.4.4.Металлургия олова.

Сырьем для получения олова служат оловянные руды, которые содержат не более 1% Sn в основном в виде касситерита SnO<sub>2</sub>. Поэтому руды подвергаются глубокому обогащению по гравитационно-флотационной схеме. В результате получают концентраты, содержащие, %: Sn 40-60%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6-11; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3-5; Cu 0.5; Pb 0.4-1.2; S 3-6; SiO<sub>2</sub> 10-18.

Технология получения олова включает обжиг концентратов, восстановительную плавку и рафинирование олова. Обжиг концентратов осуществляется в трубчатых печах при температуре 600-700<sup>0</sup>С с целью удаления серы, мышьяка и сурьмы. Для очистки обожженного концентрата от железа и других примесей его обрабатывают соляной кислотой в автоклавах при температуре 130<sup>0</sup>С, при этом процесс удаляется 85-95% железа, мышьяка и других примесей.

Для восстановительной плавки применяют отражательные или электрические печи. Восстановление олова протекает по реакциям:



В результате плавки получают черновое олово, которое содержит примеси следующих элементов, %: As – 0.4; Cu 0.4; Fe 1.3; P 0.5; Bi 0.3. С целью удаления этих примесей олово подвергают рафинированию огневым способом или электролизом. Рафинирование от железа и меди, а также частично от мышьяка и сурьмы основано на понижении их растворимости при охлаждении расплава олова (ликвидационное рафинирование). Ликвидация с углем проводится при температуре 550<sup>0</sup>С; в олове остается около 0,2% железа. Рафинирование от мышьяка и сурьмы основано на образовании нерастворимых в олове тугоплавких соединений AlAs и AlSb. Рафинирование от свинца осуществляется методом хлорирования.

Электролитическое рафинирование олова мало изучено и используется значительно реже.

Значительное количество олова расходуется для изготовления бронз, баббитов, ряда типографских и других сплавов. Диоксид олова используется для производства жаростойких эмалей.

#### 2.4.5.Металлургия свинца.

Свинец является очень пластичным металлом темно-серого цвета с легким синеватым оттенком. Он плавится при 327,4<sup>0</sup> и кипит при 1745<sup>0</sup>С. Свинец плохой проводник теплоты и электричества. Его электропроводность почти в 10 раз ниже, чем у серебра.

Свинец находит широкое применение в технике. Важными областями потребления металлического свинца являются химическая и металлургическая промышленности. В химической промышленности его для защиты аппаратуры от кислот и щелочей, в электротехнической – для изготовления оболочек кабелей, аккумуляторов, в атомной энергетике – для защиты от радиоактивных лучей.

Основным сырьем для производства свинца являются сульфидные полиметаллические руды. Помимо свинца, меди и цинка они содержат кадмий, висмут, золото, серебро, мышьяк и другие элементы.

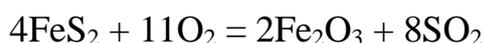
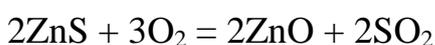
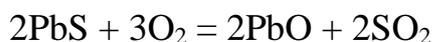
Полиметаллические руды обычно содержат  $\leq 8-9\%$  Pb. Для непосредственной переработки такие руды непригодны, поэтому практически все добываемые полиметаллические руды подвергают обогащению методом селективной флотации. Флотационный концентрат, поступающий на свинцовые заводы, содержит, %: Pb – 30-80; Zn 1-14; Cu – 10; Fe 2-15; S 9-15; SiO<sub>2</sub>, а также Ag + Au до 5кг/т.

Для переработки сульфидных свинцовых концентратов применимы как пирометаллургическая, так и гидрометаллургическая технология. Однако гидрометаллургические процессы извлечения свинца вследствие технологического несовершенства неконкурентоспособны с пирометаллургией.

Возможны два способа плавки свинцовых концентратов: реакционная и восстановительная. Однако реакционная плавка пригодна лишь для переработки очень богатых по свинцу концентратов с минимальным содержанием примесей и по этой причине имеет органическое применение.

В технологических схемах, включающих восстановительную плавку, исходный концентрат подвергается окислительному обжигу на спекательных машинах типа аглоленты, затем плавке в шахтных печах и последующему рафинированию чернового свинца (рис.2.12.)

Обжиг концентрата проводится при температуре 1000-1100<sup>0</sup>С с целью окисления сульфидов и удаления серы по реакциям:



Целью восстановительной плавки является получение чернового свинца в жидком виде, а железо в виде FeO перевести в шлак. Черновой свинец, полученный при плавке, содержит, %: Pb 92-99; Cu 0,1-7; Zn 0,006-1,3; As до 1,9; Sb 0,1-0,5; Fe до 0,25; Bi до 0,3; Au до 0,05 и Ag до 0,8. С целью очистки свинца от примесей его подвергают рафинированию пирометаллургическим методом.

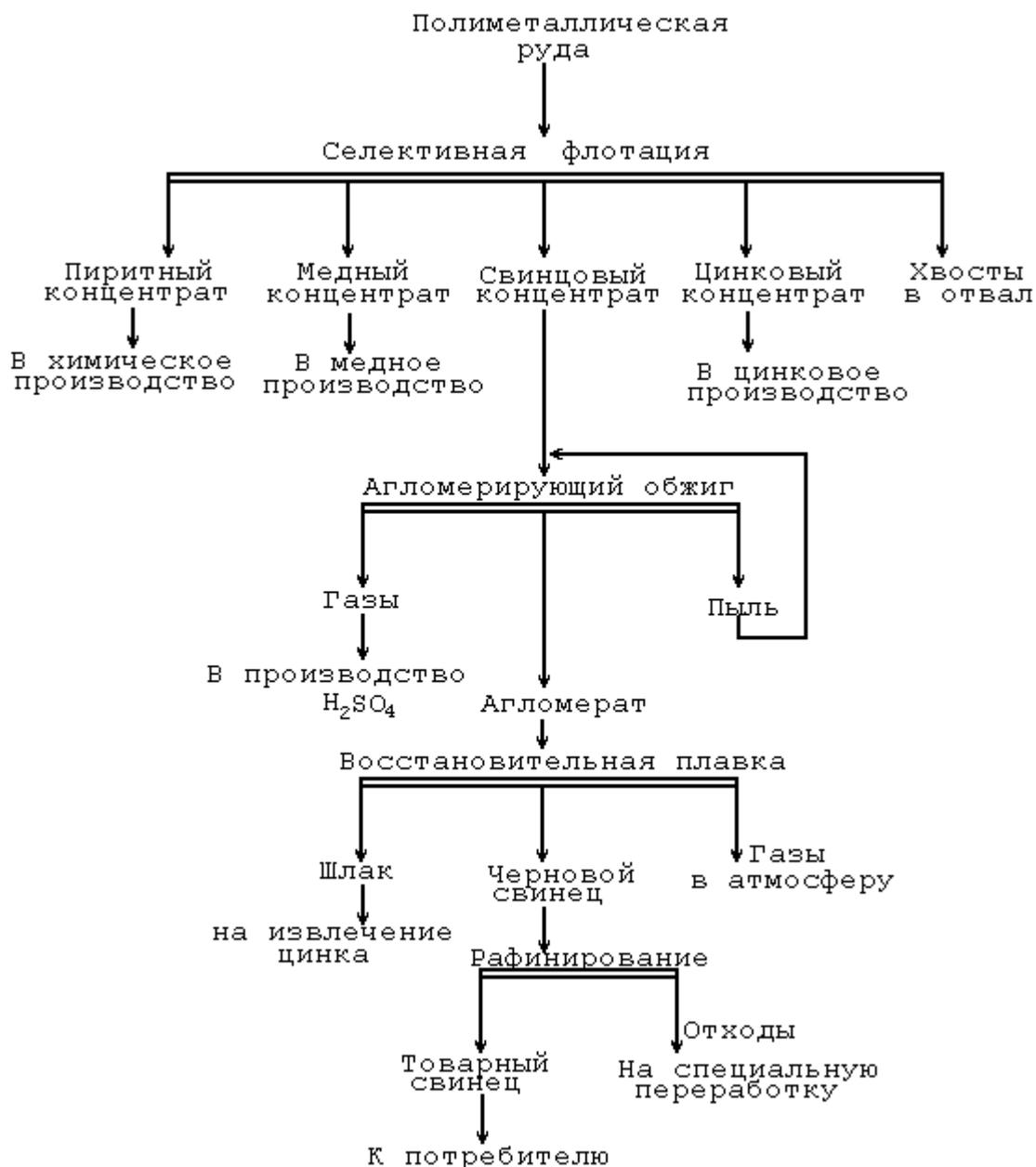


Рис.2.12. Принципиальная технологическая схема получения свинца из сульфидных полиметаллических руд.

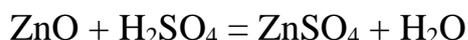
#### 2.4.6. Металлургия цинка.

Цинк – светло-серый металл с синеватым оттенком. Температура плавления и кипения соответственно равна 419,5 и 907<sup>0</sup>С, плотность 7,13 г/см<sup>3</sup>. Со многими металлами цинк образует ряд промышленно важных сплавов. Кроме того, он находит применение в производстве красителей, входит в состав многих медикаментов и парфюмерных изделий.

Основным источником получения цинка являются полиметаллические руды, содержащие от 1 до 3% цинка. Эти руды подвергаются обогащению методом селективной флотации. Цинковые концентраты содержат, %: Zn 48-60; Pb 1,5-2,5; Cu 1-3; Cd до 0,5; Fe 3-10; S 30-38, пустой породы до 10.

В настоящее время для переработки цинковых концентратов применяют в основном технологические схемы, в основе которых лежит гидрометаллургические процессы. Принципиальная технологическая схема получения цинка гидрометаллургическим способом приведена на рис.2.13.

В основу такой технологии заложено выщелачивание оксида цинка из предварительно обожженного концентрата разбавленной серной кислотой:



Цинк из сернокислого раствора выделяют путем электролитического осаждения. На аноде при этом регенерируется серная кислота.

Электролиз описывается следующей реакцией

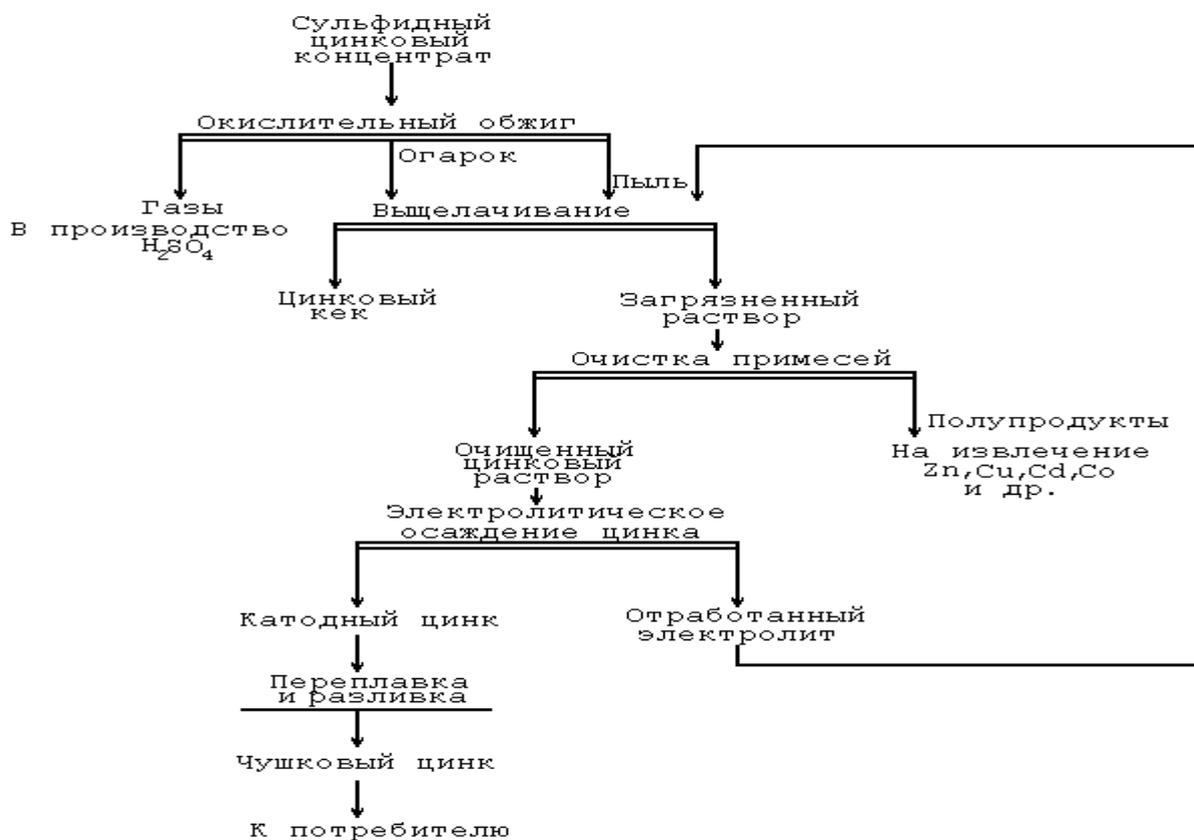


Рис.2.13. Принципиальная технологическая схема переработки сульфидных цинковых руд.

#### 2.4.7. Производство алюминия.

##### Общие сведения.

По производству и потреблению алюминий занимает второе место среди всех металлов (после железа) и первое среди цветных. Алюминий плавится при  $660^{\circ}\text{C}$  и кипит при  $2520^{\circ}\text{C}$ . Его плотность равна  $2,7\text{г/см}^3$ . Алюминий обладает высокой пластичностью, электропроводностью и теплопроводностью.

В виде чистого металла алюминий используется для изготовления электрических проводов, химической аппаратуры, электрических конденсаторов, пищевой посуды и т.д. Алюминий высокой чистоты широко применяют в новейших отраслях техники – атомной энергетике, радиотехнике, радиоэлектронике.

Важную роль играет алюминий в производстве стали, где его применяют не только в качестве раскислителя, но и как легирующую добавку в жаропрочные стали.

##### Характеристика сырья и способы его переработки.

Важнейшими алюминиевыми рудами до настоящего времени являются бокситы, содержащие алюминий в форме минералов диаспора, бемита или гидраргиллита, а также нефелины и алуниты. Боксит состоит в основном из гидратированных оксидов алюминия и железа,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и других оксидных соединений. Помимо получения глинозема, бокситы используют при производстве электрокорунда, в мартеновском производстве, при изготовлении глиноземистого цемента и огнеупоров.

Технология получения металлического алюминия включает четыре самостоятельных производства: производство глинозема; производство криолита и фтористых солей; производство угольных изделий и производство электролитического алюминия (рис.2.14.)

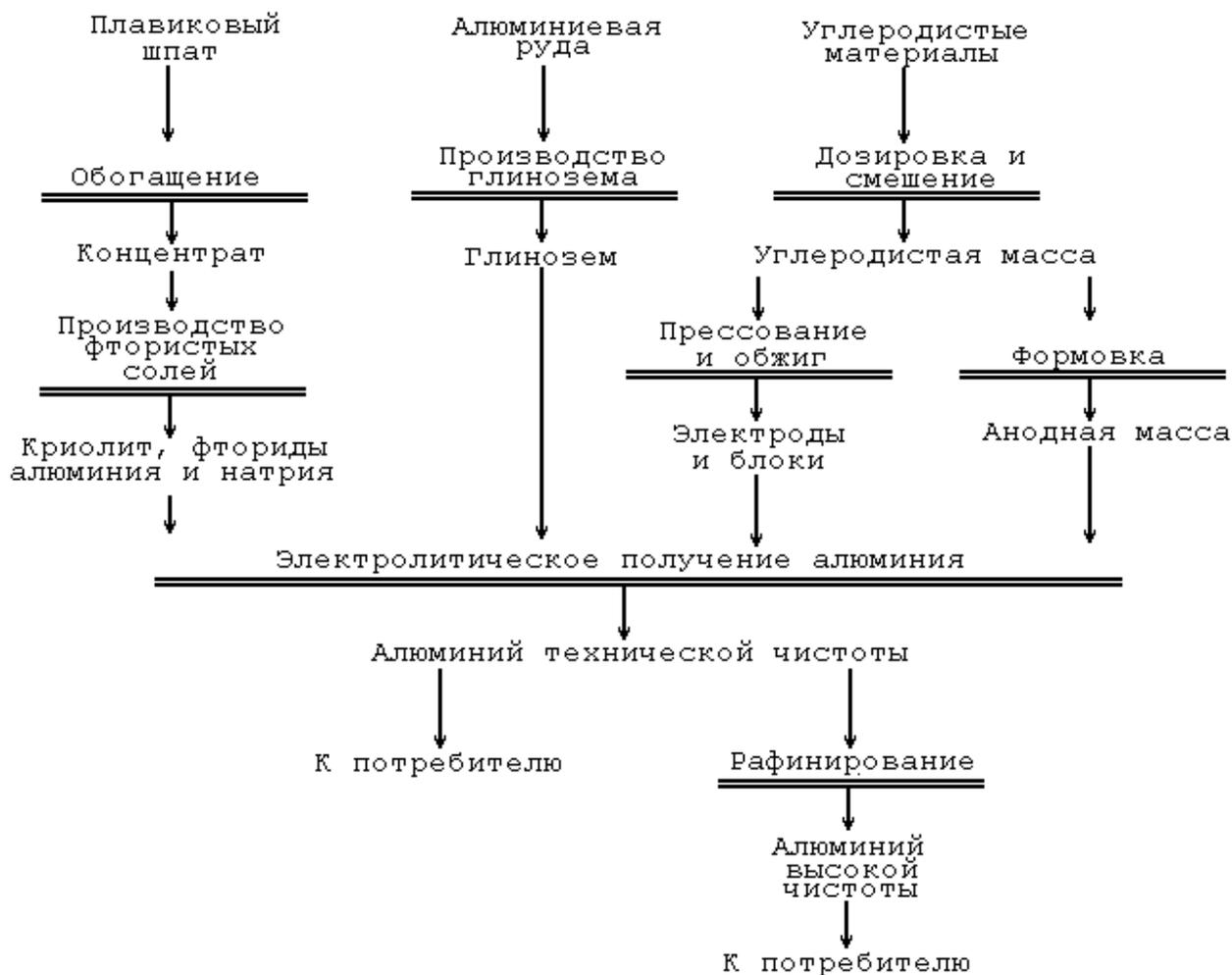


Рис.2.14. Принципиальная технологическая схема переработки алюминиевых руд на металлический алюминий.

При получении электролитического алюминия исходным сырьевым материалом является глинозем. Для оценки качества технического глинозема большое внимание уделяют его влажности (гигроскопичности), насыпной плотности, фракционному составу и углу естественного откоса. От этих свойств зависит поведение глинозема при его транспортировке, загрузке в электролизеры и в самом процессе электролиза.

Глинозем получают несколькими промышленными способами: щелочными, кислотным и кислотнo-щелочным. В настоящее время практически весь глинозем получают щелочным способом, разработанным К.Н.Байером. В его основе лежит обратимая химическая реакция:



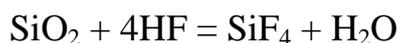
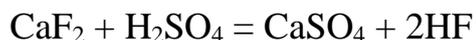
Исходная руда дробится и измельчается в среде концентрированного оборотного раствора щелочи. Далее пульпу выщелачивают с целью перевода алюминия в раствор, который затем отделяют от нерастворимых соединений железа, кремния и титана. Растворенный  $\text{NaAlO}_2$  затем разлагают с выделением осадка гидроксида алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Последний отделяют от оборотного щелочного раствора и прокачивают для получения безводного глинозема.

Для выщелачивания используют автоклавы, которые работают при давлениях до 3МПа и температуре до 250<sup>0</sup>С.

Выделение из раствора гидроксида алюминия осуществляется в гидроциклонах и вакуумфильтрах. Маточный раствор выпаривается для получения пульпы, состоящей из раствора и кристаллов кальцинированной соды. Обезвоживание гидроксида алюминия достигается ее нагревом до 1200<sup>0</sup>С в трубчатых печах или установках с кипящим слоем.

Криолит – двойная соль фтористого натрия и фтористого алюминия  $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$  ( или  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) в естественном виде встречается редко. Как правило, его приготавливают искусственно кислотным или щелочным способами.

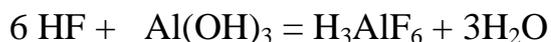
При наиболее распространенном кислотном способе сырьем служит плавиковый шпат, серная кислота, гидроксид алюминия и кальцинированная сода. Первая стадия процесса – получение из плавикового шпата фтористого водорода, а затем плавиковой кислоты. При температуре 200<sup>0</sup>С в трубчатой вращающейся печи протекают реакции:



Для очистки (обескремнивания) плавиковой кислоты от  $\text{H}_2\text{SiF}_4$  добавляют небольшое количество соды



Вторая стадия – производство солей плавиковой кислоты. Для этого плавиковую кислоту нейтрализуют гидроксидом алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и кальцинированной содой



Криолит выпадает в осадок, его отфильтровывают и просушивают.

### Электролитическое получение алюминия

Электролиз криолит-глиноземного расплава проводят в электролизере (рис.2.15.)

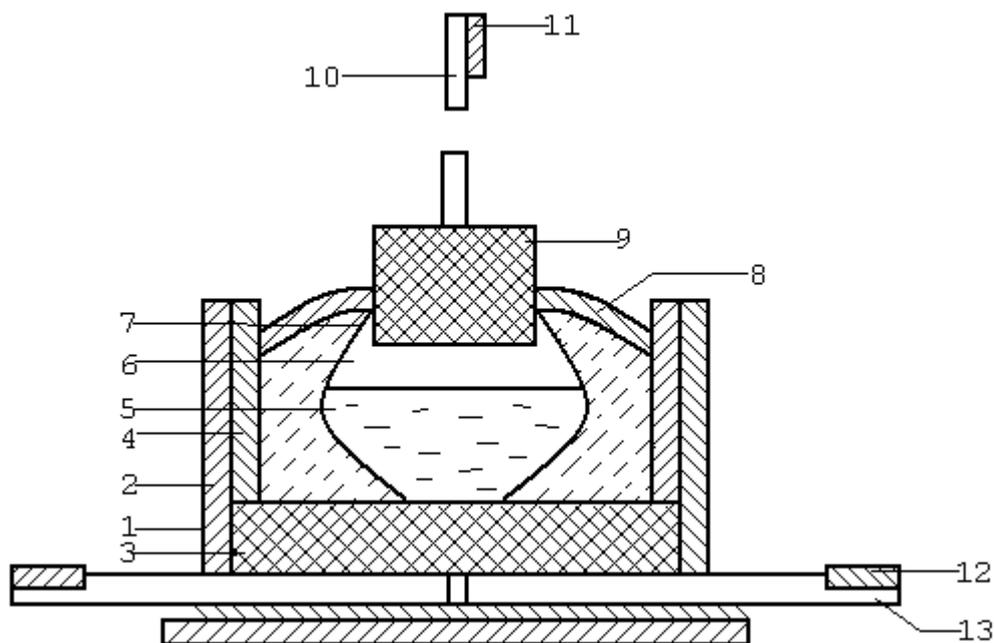


Рис.2.15.Схема алюминиевой ванны для электролиза криолито-глиноземного расплава.

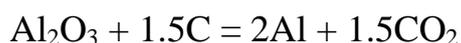
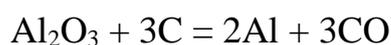
1-кожух ванны; 2,3,4-футеровка ванны; 5-расплавленный алюминий; 6-криолит; 7-корочка электролита; 8-глинозем; 9-угольный электрод; 10,13-металлические стержни; 11,12-шины.

В криолит-глиноземистом расплаве под влиянием наложенного электрического поля к катоду перемещаются катионы ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и др.) На катоде в первую очередь разряжаются ионы алюминия как более электроположительного металла в сравнении с натрием, магнием и кальцием.

Анионы ( $\text{AlO}_3^{3-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  и др.) перемещаются к аноду и разряжаются с выделением газа.

Алюминий накапливается на подине ванны под слоем электролита. Извлекают алюминий обычно через 3-4 суток при помощи вакуумного ковша или сифона. В ванне поддерживают оптимальную температуру 950-970<sup>0</sup>С.

Суммарный процесс электролиза осуществляется по следующим реакциям



В результате расходуются глинозем и углерод электродов, а получаются Al и оксиды углерода.

Анодные газы содержат также фтор, смолы и пылевидные частицы  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и криолита. Для производства 1т алюминия расходуется около 2т глинозема, 0,7т анодной массы, 0,1т криолита и около 1600-1800кВт·ч электроэнергии.

#### Рафинирование алюминия.

Al – сырец содержит металлические (Fe, Cu, Zn и др.) примеси, а также газы (кислород, азот, водород и др.). Для очистки алюминия от примесей и газов, а также Na, Mg и Ca, расплавленный алюминий при температуре 700<sup>0</sup>С продувают хлором и отстаивают в электрических печах. Парообразный хлористый алюминий адсорбируется на всплывающих частицах глинозема, карбида, угля и солей. Хлористые соединения Na, Mg, Ca и газы, растворенные в алюминии, также всплывают на поверхность ванны. Чистота первичного алюминия – 99,5-99,85%. Алюминий более высокой чистоты получают электролитическим рафинированием, зонной плавкой или дисциляцией. При этом получают алюминий чистотой 99,996%.

#### 2.4.8.Производство магния.

Магний является типичным представителем группы легких цветных металлов. Плотность его равна 1,74г/см<sup>3</sup>, плавится при 651<sup>0</sup>С и кипит при

1107<sup>0</sup>С. Магний – химически активный элемент, образует прочный оксид, разлагает воду с выделением водорода и энергично реагирует с кислотами.

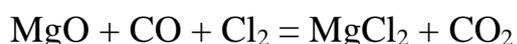
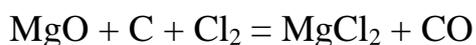
Основное количество магния потребляют в виде сплавов. Хорошие литейные и механические свойства магниевых сплавов служат достаточным основанием для широкого их использования в самолето- и автотракторостроении. Значительное количество магния расходуется в металлургической промышленности. В черной металлургии магний используется при раскислении сталей и получении сверхпрочного чугуна. В цветной металлургии его применяют в качестве восстановителя при производстве ряда активных металлов (V, Cr, Ti, Zr, U и др.). Ряд химических соединений магния применяют в резиновой промышленности, а также в радио- и электротехнике.

Сырьем для получения магния являются магниевые руды, которые представлены следующими минералами: магнезит  $MgCO_3$ , доломит  $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ , карналлит  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ .

Металлический магний получают двумя способами: электролитическим и термическим. Основным в настоящее время является электролитический способ.

Электролитический способ предусматривает получение магния в несколько стадий, основными из которых являются получение чистого безводного хлорида магния, электролиз расплавленного хлорида и рафинирование магния. В зависимости от вида перерабатываемого сырья с способа получения хлорида возможны варианты в голове технологической схемы получения магния (рис.2.16.)

Хлорид магния  $MgCl_2$  получают хлорированием оксида магния в шахтных электрических печах при температуре около 800<sup>0</sup>С в присутствии угля по реакциям:



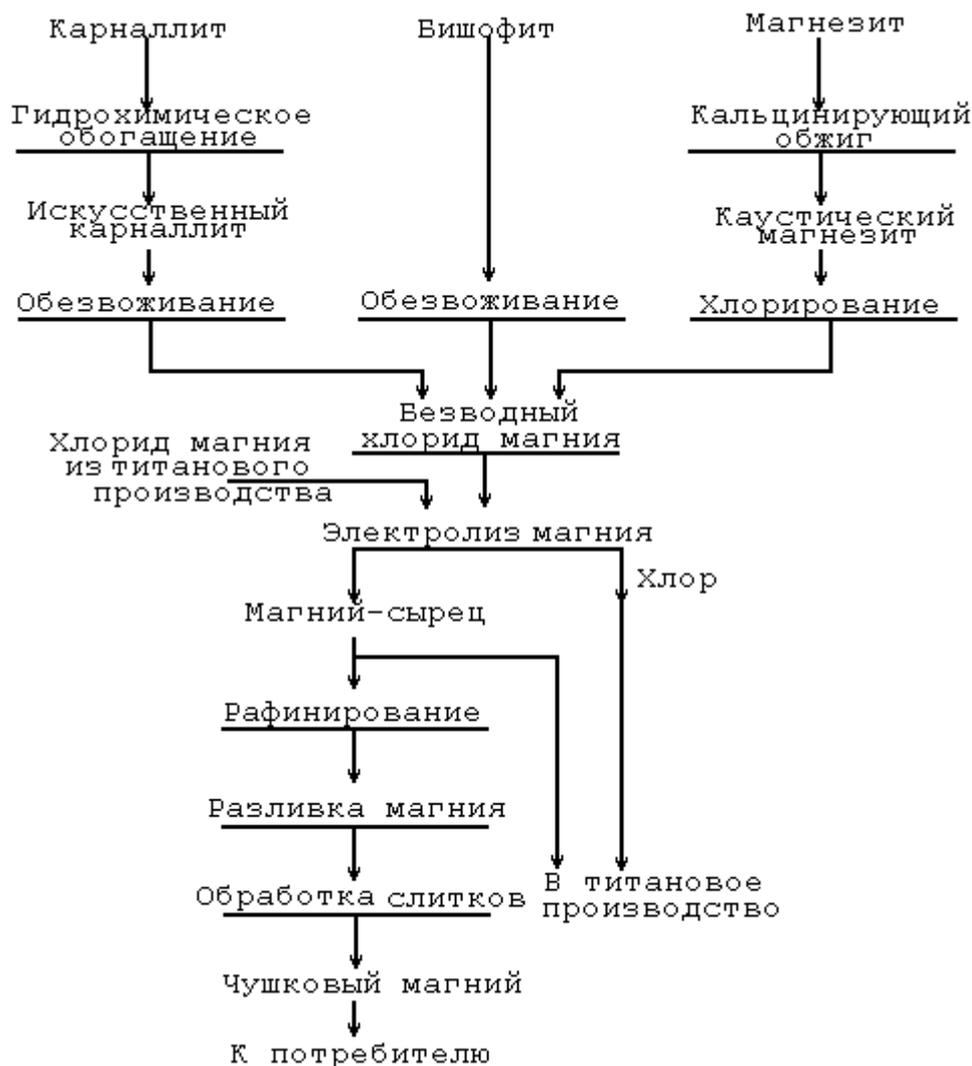


Рис.2.16. Принципиальная технологическая схема получения магния электролитическим способом.

Карналлит обезвоживают в трубчатых печах с получением продукта, содержащего 3-5%  $H_2O$  и 2-3%  $MgO$ . Вторую стадию обезвоживания продукта проводят в электропечах при температуре  $800^{\circ}C$ , затем обезвоженный продукт поступает в специальные аппараты – электролизеры, где получают чистый магний. Степень чистоты составляет 99,99%.

### 3. Методы термической переработки топлива.

#### 3.1. Общие сведения.

Твердое топливо широко используется как для получения тепловой и электрической энергии, так и в качестве сырья для химических продуктов, необходимых для развития многих отраслей промышленности.

Коксохимическая промышленность является одним из основных поставщиков сырья для органического синтеза. Ассортимент химических продуктов на основе летучих продуктов коксования каменных углей составляет более 200 наименований.

Комплекс всех процессов превращений различных твердых горючих ископаемых, вызываемых действием тепла, принято называть термической деструкцией. Этим названием подчеркивается, что при нагревании угля, прежде всего, происходят изменения молекулярной структуры, органической массы углей. При термической деструкции протекают различные химические реакции, сопровождающиеся физико-химическими процессами и физическими явлениями. Основной особенностью химических реакций является сочетание в них необратимых процессов разложения и синтеза, т.е. распада и уплотнения веществ органической массы углей с образованием новых продуктов.

Основными методами химической переработки твердого топлива являются: пиролиз (полукоксование, коксование), газификация и гидрогенизация.

### 3.2. Технология процесса коксования.

#### 3.2.1. Характеристика сырья для коксования.

Каменные угли являются единственным видом углей, из которых получают кокс, необходимый в металлургической промышленности. Для получения кокса пригодны не все каменные угли, а только те, которые обладают спекающей способностью. Спекающая способность – свойство углей при нагревании без доступа воздуха образовывать из разрозненных зерен угля твердый остаток в виде прочных пористых кусков.

Этим свойством обладают коксовые, жирные, газовые и отощенные спекающиеся длиннопламенные и тощие угли. Установлено, что спекающей способностью обладают угли, которые при нагревании без доступа воздуха при 350-400<sup>0</sup>С переходят в жидкое, текучее (пластическое) состояние. Однако свойство углей спекаться не является достаточным для получения металлургического кокса. Из спекающихся углей лишь коксовые дают металлургический кокс, все другие угли при коксовании в отдельности не дают требуемого кокса.

На коксуемость влияют петрографический состав, степень метаморфизма угля, выход летучих веществ, а также характер изменений при нагреве – переход в пластическое состояние, степень вязкости и температурный интервал этого состояния, спекание, динамика газовыделения.

В качестве стандартного для определения спекаемости углей принят пластометрический метод (метод Л.М.Сапожникова и Л.П.Базилевича). Сущность метода заключается в следующем: в специальный аппарат помещается навеска испытываемого угля и нагревается (снизу) до 720<sup>0</sup> со скоростью 3<sup>0</sup>С в минуту. При этом уголь проходит все пирогенетические стадии: сушку, пластическое состояние, образование полукокса и кокса. В результате процессов, протекающих в пластической массе угля, происходит изменение объема пластического слоя, что передается системой рычагов и фиксируется на вращающемся барабане со шкалой в виде соответствующей кривой. Размягчившийся уголь образует пластический слой, толщина которого замеряется специальной иглой. Ею же определяется перемещение верхней и нижней границ пластического слоя. Расстояние между этими границами характеризует один из параметров угля – толщину пластического слоя  $y$ (мм). По снижению кривой к концу опыта от начального уровня определяют второй параметр – усадку  $x$ (мм).

Этот метод положен в основу классификации углей по спекаемости (табл.3.1). Основными параметрами классификации углей для коксования

являются выход летучих веществ ( $V^t$ , %) и толщина пластического слоя ( $y$ , мм).

Марка углей		Технологическая группа углей	Выход летучих $V^t$ , %	Толщина пластического слоя $Y$ , мм
Наименование	Обозначение			
Длиннопламенный	Д	-	37	-
Газовый	Г	$G_6$	35	6-15
		$G_{12}, G_{14}, G_{17}$	35	16-25
Жирный	Ж	$J_6, J_{10}, J_{13}$	35-27	13-20
		$J_{18}, J_{21}, J_{26}$	35-27	21
Коксовый	К	$K_8, K_{10}$	27-18	21
		$K_{13}, K_{14}, K_{19}$	27-18	14-20
Отощенный спекающийся	ОС	$OC_6$	22-14	6-13
		$OC$	22-14	6
Тощий	Т	-	17-19	-

### 3.2.2. Технология процесса коксования. Коксовые печи.

Коксование – это пиролиз угля, осуществляемый путем его нагрева до 900-1100<sup>0</sup>С без доступа воздуха. При этом происходят сложные химические и физико-химические превращения органической части угля, в результате которых выделяются парообразные и газообразные продукты и образуется твердый остаток – кокс. Процесс коксования протекает в камере коксовой печи, представляющей собой параллелепипед шириной 400-450мм, высотой 4-7м и длиной 15м.

В камеру загружается специально подготовленная усредненная коксовая шихта углей крупностью 0-3мм. Камера изолирована от атмосферы и соединяется только с аппаратурой для улавливания выделяющихся из шихты летучих веществ. Вдоль стен камеры, в специальных каналах, непрерывно

движется поток продуктов горения, получающихся при сжигании газа. Нагрев шихты протекает от стен к центру камеры (рис.3.1).

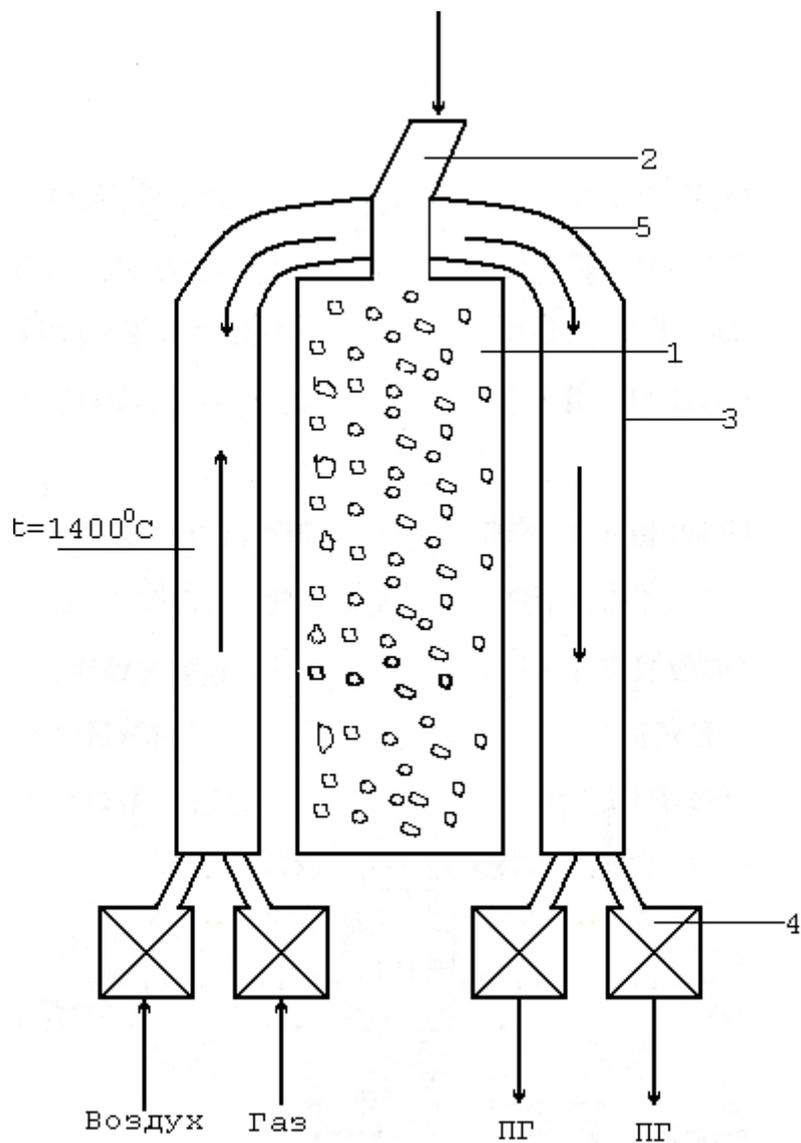


Рис.3.1.Разрез камеры коксования.

1-камера; 2-устройство для загрузки шихты; 3-вертикальные каналы; 4-регенераторы для подогрева воздуха и газа; 5-перекидной канал; ПГ - продукты горения.

Процессы, происходящие при нагревании коксовой шихты, можно условно разбить на 5 стадий (рис.3.2).

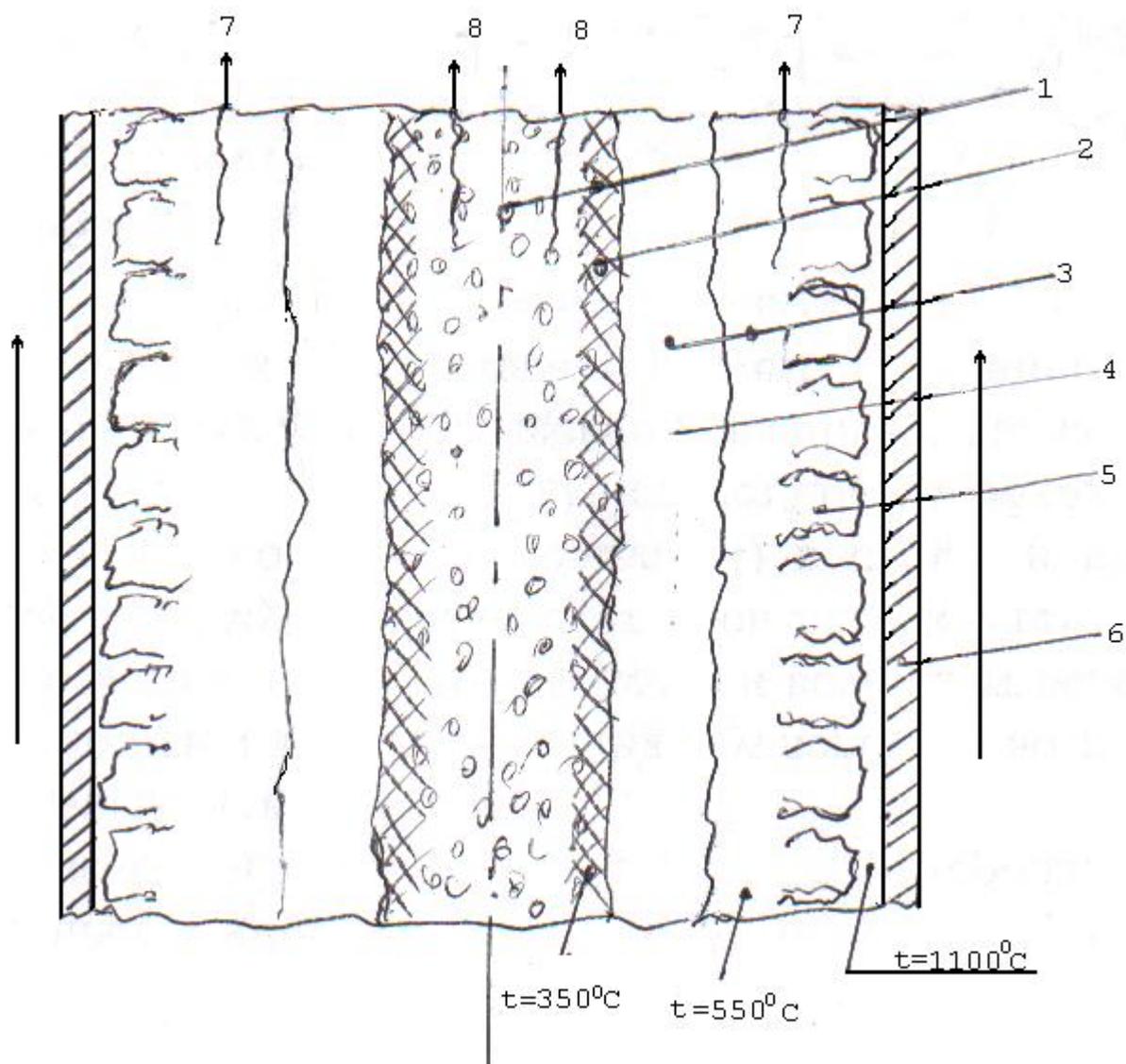


Рис.3.2.Схема процесса коксования в камере коксовой печи (разрез).

1-слой сушки; 2-слой начального разложения; 3-пластический слой; 4-слой полукокса; 5-слой кокса; 6-стенки печи; 7-газ; 8-водяные пары.

Так как нагрев камеры с обеих сторон одинаков, то процесс протекает симметрично относительно оси камеры. В центре камеры находится сырая шихта, из которой по мере ее нагрева сначала выделяются пары воды 8 (слой сушки 1). При температурах около  $350^{\circ}\text{C}$  происходит начальное разложение угля. Летучие вещества и смола выделяются, поднимаются вверх и отводятся (слой начального разложения 2). В зоне температур  $350-500^{\circ}\text{C}$  шихта переходит в пластическое состояние и образует пластический слой 3. На наружной, более нагретой стороне этого слоя идет дальнейший процесс разложения, и выделяющиеся продукты уже через слой кокса поднимаются и

отводятся из камеры. Далее к стенке температура повышается, и происходит процесс полукоксования (слой 4) с выделением летучих веществ, пластический слой спекается и образует твердый крупнопористый спек-полукокк. Наконец, при повышении температуры до 1000-1100°C происходит процесс образования кокса (5), спекшаяся масса уменьшается в объеме, растрескивается. Процесс считается законченным, когда вся шихта превращается в кокс. После этого кокс выдвигается из камеры. Продолжительность процесса коксования в камере 14-17 часов.

Промышленная коксовая печь представляет собой батарею, число камер в которой составляет от 50 до 70 (рис.3.3)

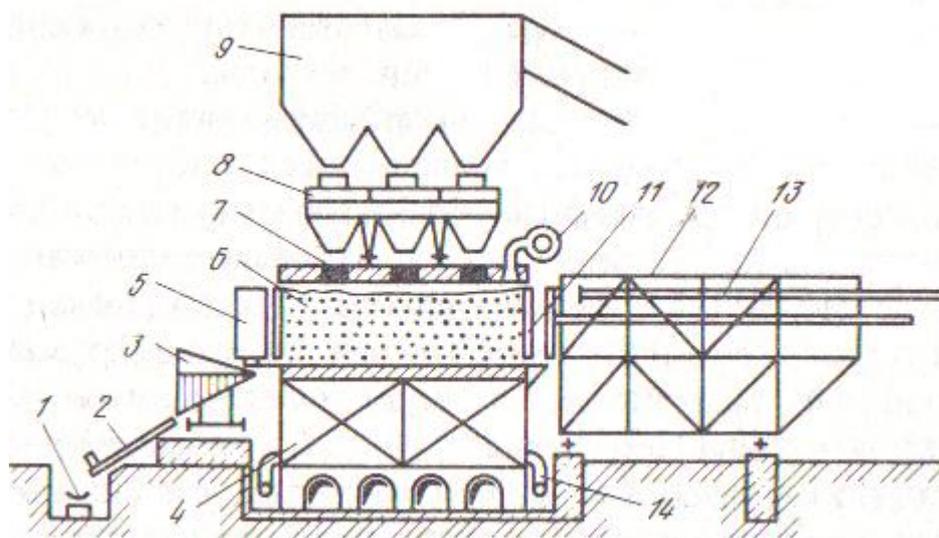


Рис.3.3. Поперечный разрез коксовой батареи.

1-транспортер на коксортировку; 2-коксовая рампа; 3-коксотушильный вагон; 4-регенератор; 5-двересъемная машина; 6-камера коксования; 7-отверстия для загрузки шихты в камеру коксования; 8-загрузочный вагон; 9-бункера с угольной шихтой; 10-газосборник; 11-съемные двери камеры коксования; 12-коксовыталкиватель; 13-планир; 14-газопровод доменного газа.

Камеры коксования 6 расположены в ряд в верхней части батареи. Между камерами находятся обогревательные простенки или вертикальные каналы, в которых движутся продукты горения. В нижней части батареи

расположены кирпичные регенераторы 4, предназначенные для подогрева газа и воздуха. Коксовые печи обогреваются коксовым и доменным газом.

Работа коксовой батареи протекает следующим образом. Шихта из подготовительного отделения подается в башню, расположенную в конце батарей. Под эту башню подходит загрузочный вагон 8 и набирает в свои бункера 9 шихту. Затем вагон подают к загрузочной камере, останавливают над ней и через загрузочные отверстия 7 шихту загружают в камеру. После загрузки шихты начинается нагрев и протекает процесс коксования. Выделяющиеся химические продукты попадают в газосборник и затем по газопроводу коксового газа 14 в химическое отделение завода. По окончании периода коксования на стороне выдачи к двери камеры подают двересъемную машину 5 с коксовыталкивателем 12, снимается дверь камеры и затем коксовыталкиватель вводит штангу и выталкивает коксовый пирог в коксотушильный вагон на противоположную сторону печи. Этот вагон отвозит кокс в тушильный башню или установку сухого тушения кокса. Тушение необходимо для того, чтобы не допускать горение раскаленного кокса на воздухе, устранить потери углерода, а также сделать кокс пригодным для транспортировки. Почти на всех современных коксохимзаводах применяют мокрое тушение кокса, которое сводится к заливке его водой. Коксотушильная установка состоит из тушильной башни и отстойников для осветления воды после тушения. Потушенный кокс доставляют на коксовую рампу 2, где рассыпанный тонким слоем кокс охлаждается в течение 30-40 минут, затем подается на коксортировку. Здесь кокс разделяется на грохотах по крупности на несколько фракций. В качестве металлургического кокса выделяется фракция  $>25\text{мм}$  или  $>40\text{мм}$ , 0-25мм иногда используется на аглофабриках, фракция 10-25мм иногда используется как энергетическое топливо.

### 3.2.3. Технология получения формованного металлургического кокса.

Технология предложена чл.-корр. АН СССР Л.М.Сапожниковым. Метод предусматривает применение слабоспекающихся углей с толщиной пластического слоя 6-9мм с максимальным использованием их спекаемости. При нагреве и принудительном формовании пластической массы путем наложения небольшого внешнего давления получают формовки заданных размеров и подвергают коксованию. Процесс можно полностью автоматизировать. Кокс, полученный этим способом, удовлетворяет высоким требованиям современного доменного процесса.

Кокс, получаемый по такой технологической схеме, имеет достаточно хорошие физико-механические свойства. Первые доменные плавки на формованном коксе дали высокие технологические показатели. Содержание в формованном коксе кусков крупностью 40-80мм составляет 86%. При прокалке до 1400<sup>0</sup>С в инертной атмосфере этот кокс не отделяет мелочи, не распадается на части, а, наоборот, становится плотнее и механически более прочным. Пористость этого кокса в зависимости от требований потребителя может регулироваться изменением процесса от 35 до 60%. Высокая равномерность гранулометрического состава улучшает газопроницаемость насыпных масс формованного кокса по сравнению с коксом слоевого процесса. Формованный кокс мало разрушается на пути от колошника доменной печи к ее горну. Испытания подтвердили возможность использования формованного кокса в доменной плавке.

Выход летучих веществ из товарного формованного кокса составляет 1,6-2,5%. Процесс непрерывный длится 3-5 часов.



Рис.3.4. Принципиальная технологическая схема производства формованного кокса.

### 3.2.4. Технология газификации углей.

Газификацией углей называют процесс превращения органической массы угля в горючие газы, протекающий при высоких температурах в присутствии кислорода. Последний вводится в процесс в свободном виде (чистый кислород, кислород воздуха) или в связанном состоянии (водяной пар, двуокись углерода).

Газификацию угля проводят в аппаратах называемые газогенераторами. Газогенератор представляет собой шахту, в которой сверху загружается

уголь, а снизу подается дутье. Слой угля поддерживается колосниковой решеткой и в нижней части газогенератора раскален.

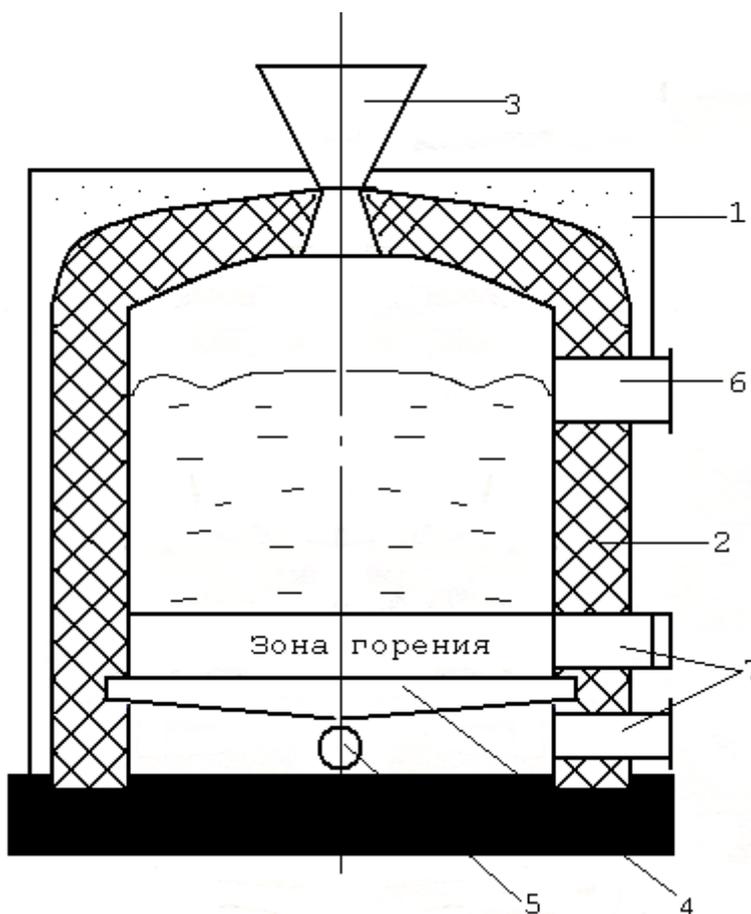


Рис.3.5. Принципиальная схема газогенератора.

1-кожух газогенератора; 2-футеровка; 3-загрузочное устройство; 4-колосниковая решетка; 5-подвод дутья; 6-отвод генераторного газа; 7-отвод золы и шлака.

Дутье проходит через раскаленный нижний слой угля, где кислород дутья вступает в реакцию с углеродом, образуя двуокись углерода, которая при подъеме в верхние слои угля восстанавливается до окиси углерода.

В зависимости от характера применяемого дутья различают следующие типы генераторных газов:

- воздушный – при воздушном дутье;
- водяной – при дутье водяным паром;
- смешанный – при дутье смесью воздуха и водяного пара;
- парокислородный – при дутье смесью кислорода и водяного пара.

При получении воздушного генераторного газа протекают следующие основные реакции в зоне окисления горения.



в зоне восстановления



Воздушный генераторный газ теоретически состоит из 34,7% CO и 63,3% NO и практически всегда содержит некоторое количество CO<sub>2</sub>.

Водяной и частично воздушный генераторные газы используются для химических синтезов, где нужны окись углерода и его смесь с водородом. Водяной газ используется также для получения водорода.

#### Требования к углям для газификации.

Угли должны быть однородными по размеру кусков и содержать, возможно, меньше мелочи и пыли. Крупность угля устанавливается в зависимости от его механической прочности. При получении смешанного и парокислородного газа из бурых углей средняя крупность кусков их устанавливается +25мм, каменных углей – 10-12мм, антрацитов – 6мм. Во всех случаях наибольшие куски не более чем в 2-4 раза должны превышать по своим размерам наименьшие куски.

Для производства водяного газа применяют уголь крупностью +25-100мм, а для получения воздушного газа – и более крупный уголь.

Зольность угля для обеспечения нормальной работы обычных газогенераторов не должна превышать 15-20%. Сернистость угля отрицательно отражается на газификации, почти 80% серы при разложении угля переходит в газ. Спекающиеся угли не отвечают требованиям газификации, их смешивают с другими – неспекающимися углями или подвергают предварительной обработке, снижающей их спекаемость. Специальных требований к углю по выходу летучих веществ не предъявляют.

## Гидрогенизация угля.

Гидрогенизация угля осуществляется обычно в несколько ступеней или фаз. В первой фазе гидрогенизации, называемой жидкой фазой, происходит расщепление угля с образованием из жидких продуктов промежуточного продукта – среднего масла. Получающиеся в жидкой фазе фракции с предельной температурой кипения 300-350<sup>0</sup>С и средние масла от прямой перегонки смолы. Затем эти продукты подвергаются переработке в следующей второй фазе, называемой паровой фазой гидрогенизации, в которой низкокипящие и средние масла превращаются в бензин. Для гидрогенизации предельная зольность угля не должна превышать 4,5-5,5%. Поэтому угли, подлежащие гидрогенизации, как правило, должны обогащаться.

### 3.2.5. Технология получения синтетических жидких топлив путем гидрогенизации твердых горючих ископаемых.

Гидрогенизация твердого топлива называется реакция присоединения водорода к элементам и соединениям. Это экзотермический процесс, который становится обратимым при температуре выше 300<sup>0</sup>С. Поэтому его следует вести при избытке водорода и условии поддержания высокого давления.

Горючие ископаемые по легкости превращения при гидрогенизации могут быть расположены в ряд: торф, молодые бурые угли, старые бурые угли, каменные угли, антрацит. Однако скорость процесса мала даже при высоких температурах, если не использовать катализатор. В качестве катализаторов при гидрогенизации применяются оксиды железа, молибдена, вольфрама, а также сульфиды молибдена и вольфрама. Гидрогенизация обычно протекает при высоких температурах (до 500<sup>0</sup>С) и давлениях (до 70МПа).

Схема жидкофазной гидрогенизации твердого топлива (рис.3.6) состоит из углов приготовления топливно-масляной пасты, гидрогенизации пасты и

переработки продуктов. На гидрогенизацию поступает уголь крупностью 20-30мм, пропитывается раствором катализатора и измельчается до 1мм. После подсушки (до 2-3% влаги) измельченный уголь смешивается с пастообразователем (продукты ожигения угля с температурой кипения выше 300-325<sup>0</sup>С в шаровой мельнице и дополнительно измельчается.

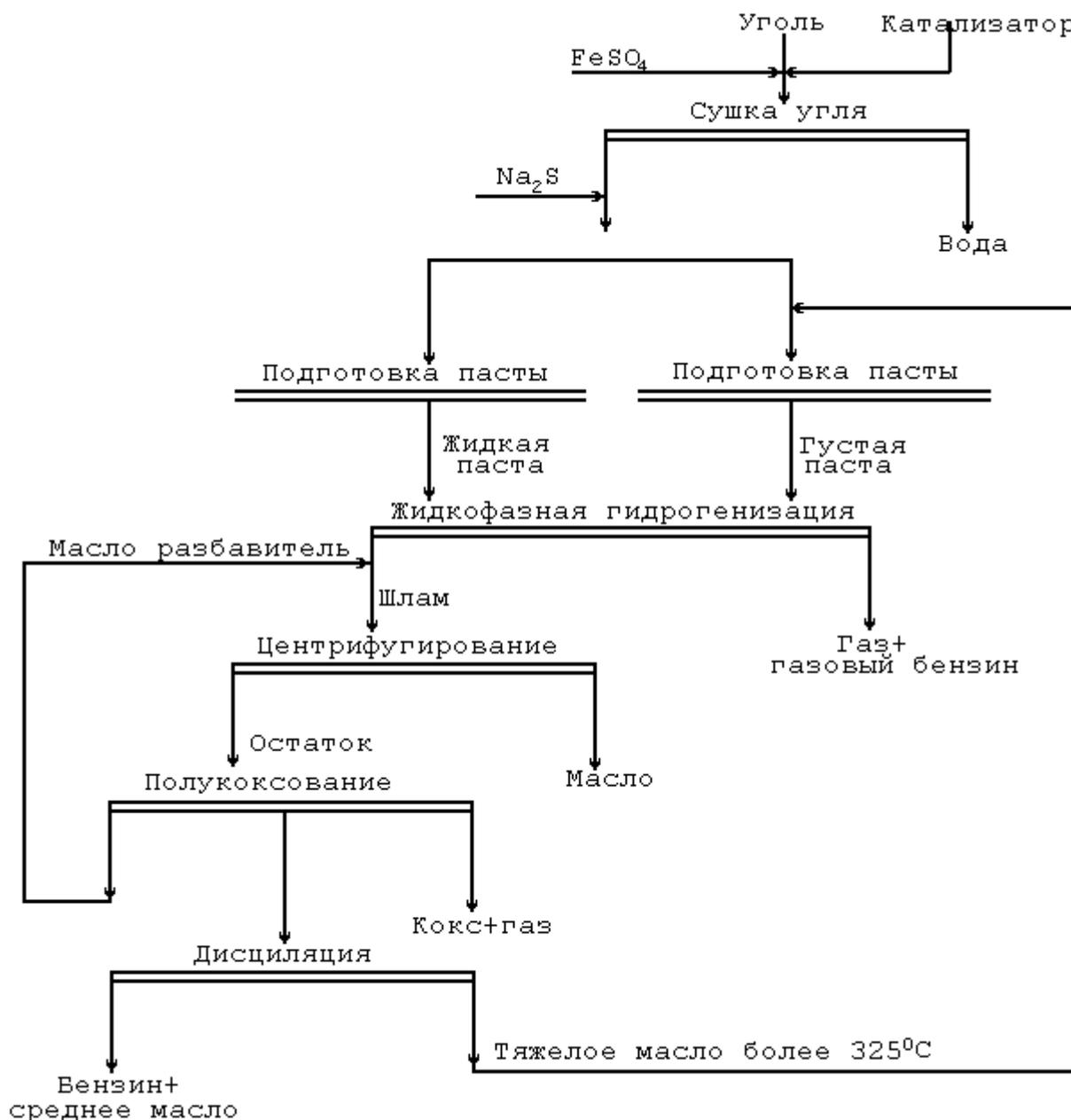


Рис.3.6. Технологическая схема жидкофазной гидрогенизации твердого топлива.

Жидкая паста предварительно нагревается в теплообменниках до 400<sup>0</sup>С, а густая паста подается непосредственно в трубчатую печь, на выходе из последней секции которой оба потока смешиваются и выходят из печи с t =

420-440<sup>0</sup>С. Предварительно нагретый водород до  $t = 170^{\circ}\text{C}$  проходит через систему теплообмена с жидкой пастой. Из трубчатой печи нагретый продукт поступает на гидрогенизацию в систему реакторов, где отделяются газ и легкое масло от шлама. Последний (до 25% твердого) из сепаратора поступает на переработку, которая заключается в извлечении из него тяжелого масла центрифугированием и в переработке остатка полукоксованием. В одной из двух последующих стадиях гидрогенизации – паровой и газовой фазе – получают моторные топлива.

К углям для процессов гидрогенизации предъявляются жесткие требования по физико-механическим свойствам, а особенно по зольности, которая не должна превышать 5,5-6%, для бурых углей допускается зольность до 10-15%.

#### 4.Технология неметаллических полезных ископаемых.

##### 4.1.Общие сведения.

Неметаллическими полезными ископаемыми называются природные минеральные вещества, которые не являются источником получения металлов. Некоторые виды минерального сырья часто называются рудами: серные, асбестовые, баритовые или так называемые агрономические руды, употребляемые в сельском хозяйстве для удобрения почвы.

Неметаллическое минеральное сырье можно разбить на 2 группы:

- 1 – полезные ископаемые, служащие сырьем для горно-химических и химических производств;
- 2 – ископаемые, которые используются в производствах строительных, дорожных, изоляционных материалов, огнеупоров и имеют общее название – силикаты.

## 4.2. Технология производства серы из серных руд.

### 4.2.1. Область применения.

Сера – твердое кристаллическое вещество желтого цвета, плотностью  $1960 \text{ кг/м}^3$  и температурой плавления  $120^\circ\text{C}$ . Сера обладает плохой тепло- и электропроводностью, в воде нерастворима, хорошо растворяется в сероуглероде, анилине и органических растворителях.

Область применения серы в народном хозяйстве весьма разнообразна. Большая ее часть (80% всей добычи) используется в химической промышленности для получения серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и сероуглерода  $\text{CS}_2$ , а также для производства красителей. В целлюлозно-бумажной промышленности сера используется для производства сульфит-целлюлозы, в нефтяной промышленности – для очистки нефтяных смазочных материалов. Кроме того, сера применяется в медицине и ветеринарии, в производстве взрывчатых веществ, в сельском хозяйстве и т.д.

### 4.2.2. Характеристика руд и технология их переработки.

Месторождения серных руд на Украине сосредоточены в Прикарпатье: Роздольское, Подорожненское, Язовское и др. Серные руды представлены большей частью известково-глинистыми и известково-кальцитовыми типами. Известковые руды состоят в основном из кальцита и серы, остальные компоненты (кварц, полевой шпат, циркон, рутил, турмалин и др.) присутствуют в незначительных количествах. Содержание серы в промышленных рудах колеблется от 8 до 40%. Руды являются тонковкрапленными – размер вкрапленной серы находится в пределах 20-50 мкм.

Разработка месторождений ведется открытым способом, крупность максимального куска 1000-1100 мм.

В настоящее время на базе этих месторождений работают два серных предприятия – Роздольское и Яворовское производственные объединения.

Технологическая схема фабрики по обогащению серных руд (рис.4.1.) включает дробление исходной руды в две стадии в щековых и конусных дробилках до крупности – 200мм. Дробленая руда из цеха дробления направляется в стержневых, шаровых или мельницах самоизмельчения типа «Каскад» до крупности -0,25мм (65-70% класса -0,074мм). При 2ух стадийном измельчении мельницы 2ой стадии работают в замкнутом цикле с классификаторами. Схема флотации предусматривает основную, три перечистные и контрольную флотацию хвостов.

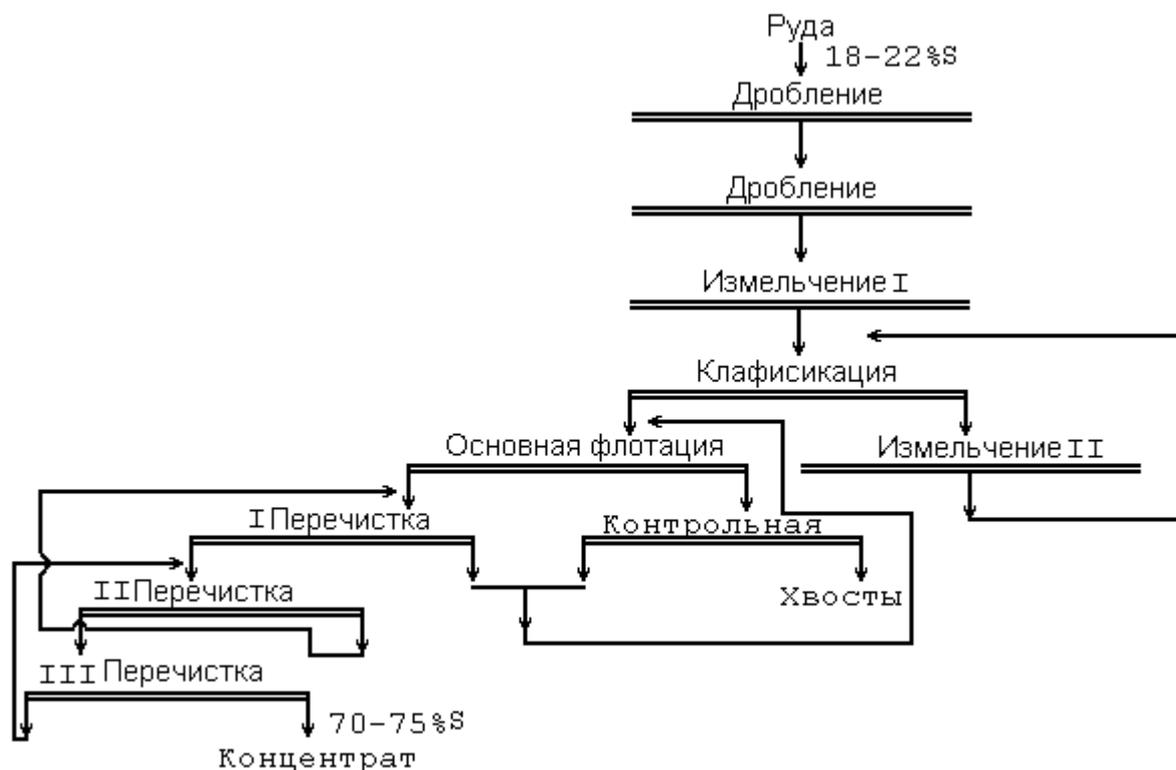


Рис.4.1. Технологическая схема обогащения серных руд.

Сера обладает природной гидрофобностью и относится к числу минералов с хорошей флотоактивностью. Однако за счет природной флотоактивности могут флотироваться только чистые тонкоизмельченные зерна серы. В связи с этим для более эффективной флотации серы применяются реагенты – керосин, соляровое масло. Расход керосина составляет 0,5-1кг/т руды. В качестве вспенивателя применяют реагент Т-80 (смесь одноатомных спиртов пиранового и диаксанового ряда). Его расход составляет 0,05-0,23кг/т. Для подавления флотации кальцита, кварца и битумов применяется жидкое

стекло, которое подают в процесс в виде 10% раствора (расход до 1,5кг/т). В качестве пептизатора тонкодисперсной глины подают полифосфат Na. При этом получают серные концентраты с содержанием серы 70-85% при извлечении 90-95%.

#### 4.2.3. Технология выплавки серы.

Концентраты серных руд перерабатываются для получения комовой или молотой серы путем их плавления. Наиболее эффективными в промышленных условиях являются два метода выплавки серы:

- 1) подземная выплавка серы, т.е. расплавление серы в пласте перегретой водой, заканчиваемой через буровую скважину и последующая выдача серы на поверхность через ту же скважину;
- 2) комбинированный метод надземной переработки серных руд с последующей выплавкой серы из концентратов в автоклавах.

Однако выплавка серы в автоклавах после предварительной флотации руд является основным методом, применяемым в серной промышленности. Принципиальная технологическая схема выплавки серы из флотоконцентрата приведена на рис.4.2.

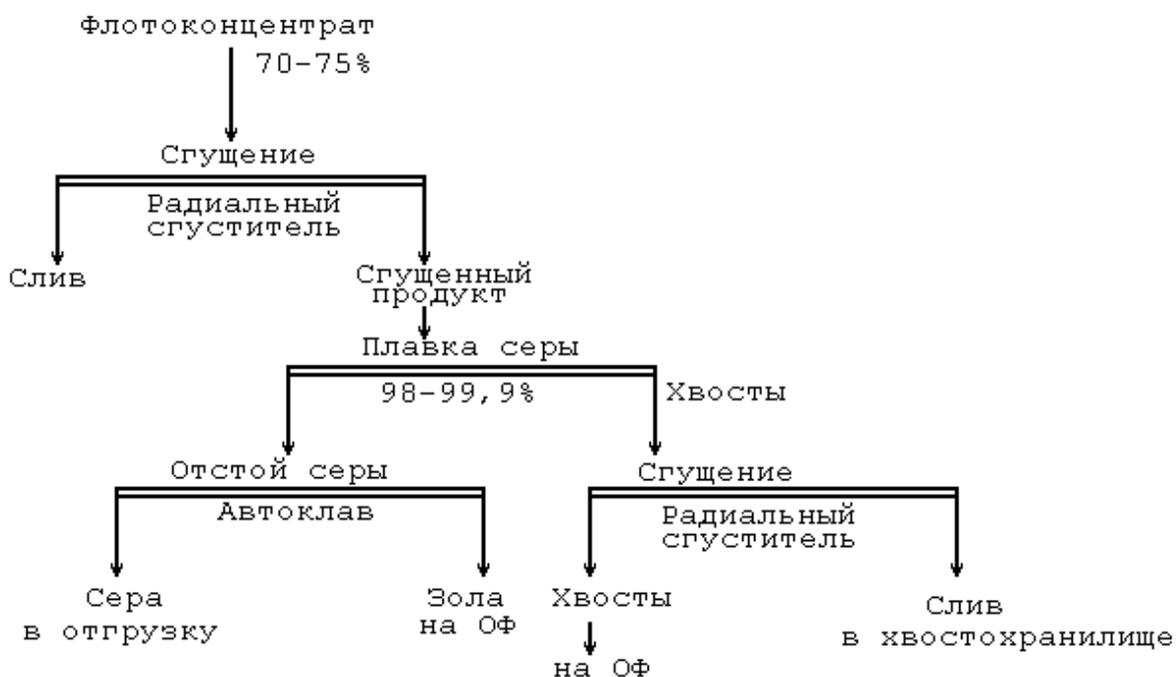


Рис.4.2.Принципиальная технологическая схема выплавки серы.

Плавка серы осуществляется в автоклаве (рис.4.3). Автоклав представляет собой стальной цилиндрический сосуд, футерованный изнутри чугунными плитами и закрытый сверху и снизу крышками.

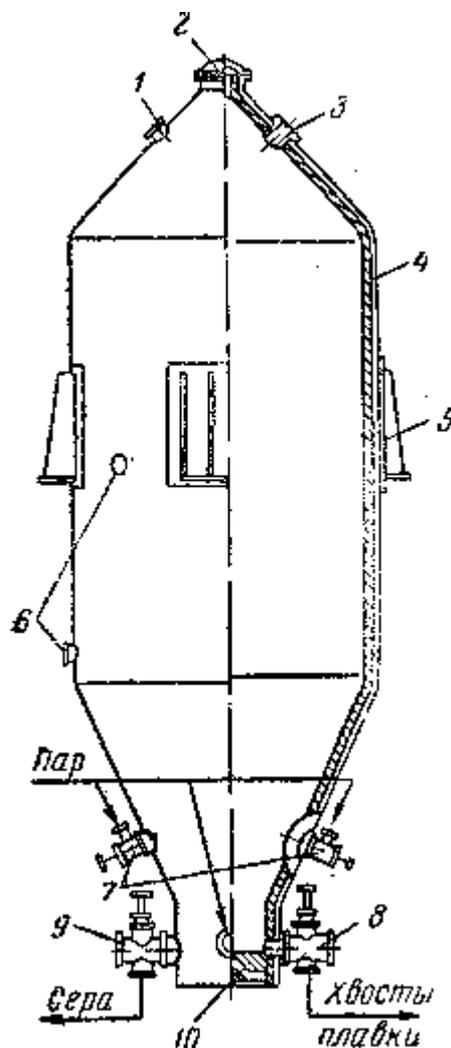


Рис.4.3.Схема современного промышленного автоклава для выплавки серы из концентрата.

1-люк для сброса пара; 2-верхний люк; 3-люк для загрузки пульпы концентрата; 4-корпус; 5-опорная лапа; 6-люк для контрольно-измерительной аппаратуры; 7-клапан для подачи пара; 8-клапан для выпуска хвостов плавки; 9-клапан для выпуска серы; 10-нижний люк.

Пульпа серного концентрата, сгущенная до Т:Ж = 1:1, загружается в автоклав через горловину вместе с реагентами – гидрофиллизаторами ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) и керосином. Затем автоклав герметически закрывается и в него подается в течение 1-1,5 часа пар под давлением (0,33-0,45) МПа,

повышающий температуру в автоклаве до 135-155<sup>0</sup>С, при которой происходит расплавление серы – физико-химический. Он протекает при наличии двух жидких фаз (воды и расплавленной серы), твердой (частиц породы) и газообразной фазы (пузырьков растворенного в пульпе воздуха и других газов). Благодаря избирательной смачиваемости частиц пустой породы на границе раздела двух жидкостей: серы и воды. Наличие реагентов, способствует расслоению трехфазной системы, в нижней части автоклава образуется сплошной слой серы (плотность 1800кг/м<sup>3</sup>), в верхней части – порода (плотность 2200-2500кг/м<sup>3</sup>) и вода. Плавка длится 1-1,5 часа, затем подача пара прекращается и в течение 2-5 минут производят отстой серы, затем через отверстие в нижней крышке автоклава расплавленная сера выпускается по специальным лоткам или трубам в формы, где она застывает. По окончании плавки через нижний люк выбрасывают вместе с водой хвосты плавки.

Каждый автоклав производит 7-9 плавков серы в сутки. Расход пара составляет 1т на 1т концентрата. Получаемая комовая сера содержит от 98 до 99,9% серы. Извлечение серы достигает примерно 80-90%.

#### 4.3. Технология переработки и использования агрономических руд.

##### 4.3.1. Характеристика руд.

Агрономические руды являются источником получения минеральных удобрений. К агрономическим рудам относят руды, содержащие фосфор (фосфориты и апатиты), и различные минеральные ископаемые, содержащие калийные минералы.

Среди минеральных удобрений ведущее место принадлежит фосфорным удобрениям. Крупнейшее месторождение фосфатов – на Кольском полуострове (apatитовые руды), в Казахстане (Кара-Тау). Крупнейшие месторождения калийных солей находится на Северном Урале (Соликамское), в Белоруссии (Солигорск), на Украине (в районе Львова).

### Фосфатные руды.

Фосфатами называются руды содержащие фосфаты – природные соли ортофосфорной кислоты  $H_3PO_4$ . Наиболее распространенными являются минералы апатит и фосфорит. Соответственно называются и руды – апатитовые и фосфоритовые.

Минерал апатит имеет крупную кристаллическую структуру: твердость по шкале Мооса – 5, плотность 3160-3220кг/м<sup>3</sup>. Он растворяется в азотной, соляной и серной кислотах. Апатит представляет собой двойную соль фосфата кальция и фторида или хлорида кальция  $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(F, Cl)_2$ .

Руды со значительным содержанием нефелина называют апатито-нефелиновыми, содержание  $P_2O_5$  в таких рудах не превышает 20%. Обогащение этого сырья является обязательным условием. Для этого сырья широкое распространение получил флотационный метод обогащения. В флотоконцентрате сосредотачивается апатит, содержащий примерно 40%  $P_2O_5$ , а в хвостах – нефелин. Последний, представляя собой, сложный алюмосиликат калия и натрия, является самостоятельным сырьем для производства алюминия и других продуктов. Дальнейшее обогащение нефелиновых хвостов дает возможность получать нефелиновый концентрат, служащий сырьем для производства глинозема, цемента, а также выделить магнетитовый и эгириновый концентрат для использования в металлургии.

### Фосфоритные руды.

Фосфат различных фосфоритов относится к одной фторапатитовой группе (общая формула  $Ca_{10}(PO_4)_6 \cdot F_2$ , он не образует ярко выраженных минералов, а представляет целую гамму соединений переменного состава, зависящих от изоморфных замещений в молекуле фосфата. В фосфоритах наряду с фосфатами выделяются также порообразующие минералы – кварц, глауконит, кальцит, доломит, халцедон. В небольших количествах присутствуют пирит, сидерит и малюзит.

Технологические схемы обогащения апатитовых руд однотипны и различаются лишь аппаратным оформлением (рис.4.4).

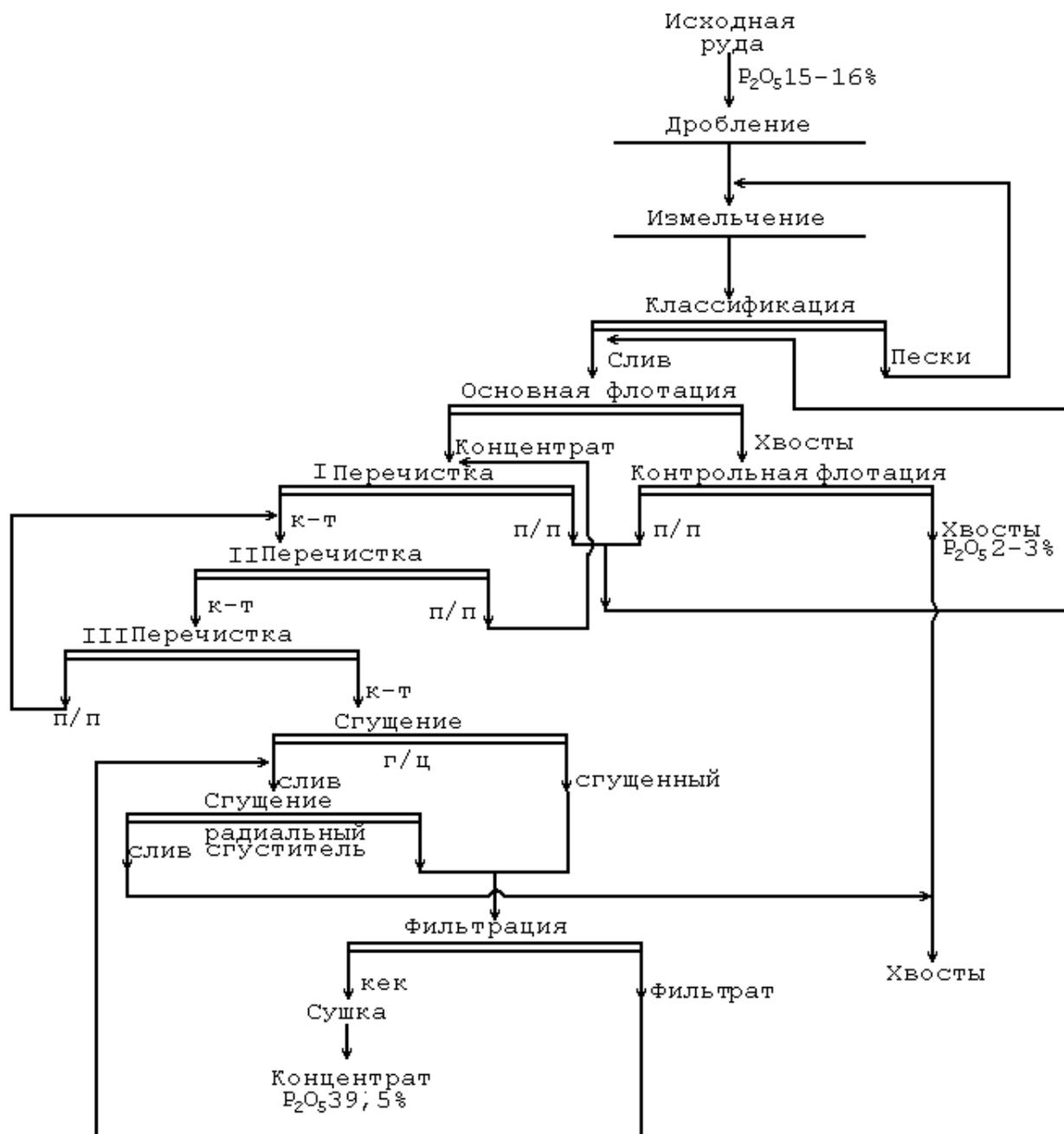


Рис.4.4. Технологическая схема обогащения фосфоритных руд.

Исходную руду дробят по трехстадиальной схеме до крупности 25-0мм. Измельчение включает одну стадию в замкнутом цикле с классификатором или гидроциклоном. Основным методом обогащения является флотационный, который позволяет получить кондиционный концентрат с содержанием  $P_2O_5$  – 39,5-40,0%.

#### 4.3.2. Технология производства фосфорных удобрений.

Минеральными удобрениями называются вещества, содержащие необходимые для растений элементы питания, вносимые в почву под сельскохозяйственные культуры с целью получения высоких устойчивых урожаев.

Некоторые минеральные вещества применяются для улучшения физико-химических свойств почвы – нейтрализации избыточной кислотности, создания прочной мелкокомковатой структуры и т.д.

Для питания сельскохозяйственных культур в почве чаще всего не хватает азота, фосфора и калия. Этот недостаток восполняют азотные, фосфатные и калийные минеральные удобрения.

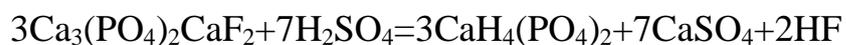
Среди минеральных удобрений ведущее место принадлежит фосфорным удобрениям. Минеральные удобрения выпускаются промышленностью преимущественно в порошкообразном или гранулированном виде (размер частиц 1-4мм).

Сырьем для производства фосфорных удобрений являются концентраты, полученные при обогащении фосфорсодержащих руд.

Наиболее важные фосфорные удобрения – фосфоритная мука, простой и двойной суперфосфат, аммонизированный фосфат и преципитат.

Фосфоритную муку получают из концентратов фосфоритных руд, которые после сушки измельчают до тонкого порошка.

Простой суперфосфат представляет собой смесь гипса ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и растворимой кислой кальциевой соли ортофосфорной кислоты. Таким образом, в основе производства суперфосфата лежит перевод нерастворимой кальциевой соли в кислую хорошо растворимую соль. Процесс разложения фосфатов идет по реакции:



Процесс простого суперфосфата заключается в следующем: фосфатные кислоты (или фосфоритная мука) поступают в котел, в который заливается

(62-68%)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Смесь перемешивается в течение 1-2 минут, после чего полужидкая масса поступает в камеру вызревания ( $t=100-120^\circ\text{C}$ ). Вызревший суперфосфат в виде пористой рыхлой массы поступает на грануляцию или на склад. Выделяющиеся при разложении фосфата газы и пары отсасываются для выделения из них фтористых соединений. Современное производство суперфосфата является полностью непрерывным процессом. Получение суперфосфата осуществляется в суперфосфатной камере, а его грануляция в горизонтальных вращающихся барабанах.

Грануляционный суперфосфат в зернах размером 1 мм в поперечнике содержит на 10% больше  $\text{P}_2\text{O}_5$ , чем несухой порошокобразный суперфосфат. Для улучшения качества суперфосфата к нему добавляют костяную, фосфоритную, известковую муку, аммиачный раствор азотнокислого аммония.

Помимо фосфорных удобрений из фосфатных руд производится элементный фосфор, а на его основе – ряд других фосфорсодержащих неорганических и органических продуктов.

#### 4.3.3. Технология производства удобрений из калийных руд.

Это осадочные горные породы, представленные минералами, содержащими калий. В калийных рудах содержатся минералы: сильвин –  $\text{KCl}$ , карналлит -  $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , каинит -  $\text{KCl}\cdot\text{MgSO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и др. Минерал сильвин вместе с галитом  $\text{NaCl}$ , карналлитом и др. образует плотные зернистые агрегаты – сильвинит, который содержит 37%  $\text{KCl}$ . Это наиболее ценные калийные минералы. Однако, наиболее распространены карналлиты, содержащие 26,3%  $\text{KCl}$ .

Калийные руды подвергаются обогащению по технологической схеме, представленной на рис.4.5.

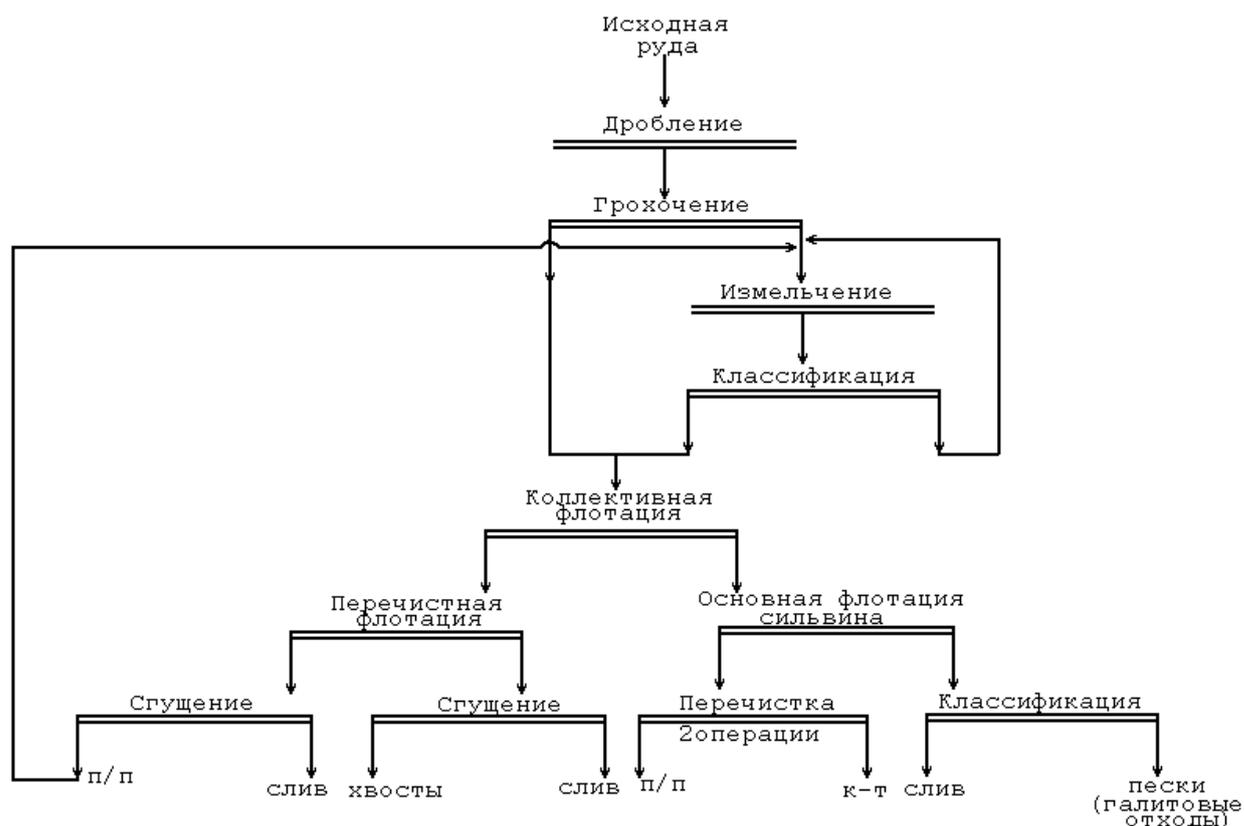


Рис.4.5. Технологическая схема обогащения калийных руд.

Рудоподготовка включает две стадии дробления и одну стадию измельчения. Основным методом обогащения флотационный. Флотация проводится в несколько операций по коллективно-селективной схеме. Конечный сильвинитовый концентрат содержит 95% KCl, а галитовые хвосты содержат 1-1,2% KCl и являются исходным сырьем для Березняковского содового завода.

#### Производство хлористого калия галургическим методом.

Этот метод основан на использовании различной растворимости в воде при разной температуре KCl и NaCl. Процесс растворения и кристаллизации солей из водных растворов, составляющих основу галургической технологии, относятся к фазовым физико-химическим превращениям и могут сопровождаться химическими реакциями образования или разложения кристаллогидратов и обменного разложения солей. Теоретически их необходимо рассматривать, учитывая природу, термодинамику и кинетику фазовых превращений в системе KCl – NaCl – H<sub>2</sub>O.

С повышением температуры растворимость KCl увеличивается в гораздо большей степени, чем растворимость NaCl, поэтому при обработке обеих солей при повышенной температуре насыщенным на холодом раствором последний дополнительно насыщается KCl, а NaCl выпадает в осадок и отделяется фильтрованием. При охлаждении раствора из него выделяется KCl, отделяемый от раствора в центрифугах, а маточный раствор (т.е. раствор, оставшийся после охлаждения и кристаллизации насыщенного при высоких температурах раствора KCl и NaCl) направляется для обработки новой порции сильвинита. Полученный в центрифугах KCl высушивается и выпускается как товарная продукция или к нему еще подмешивают немного сырых калийных солей, чтобы получить продукт с содержанием 30-40% K<sub>2</sub>O.

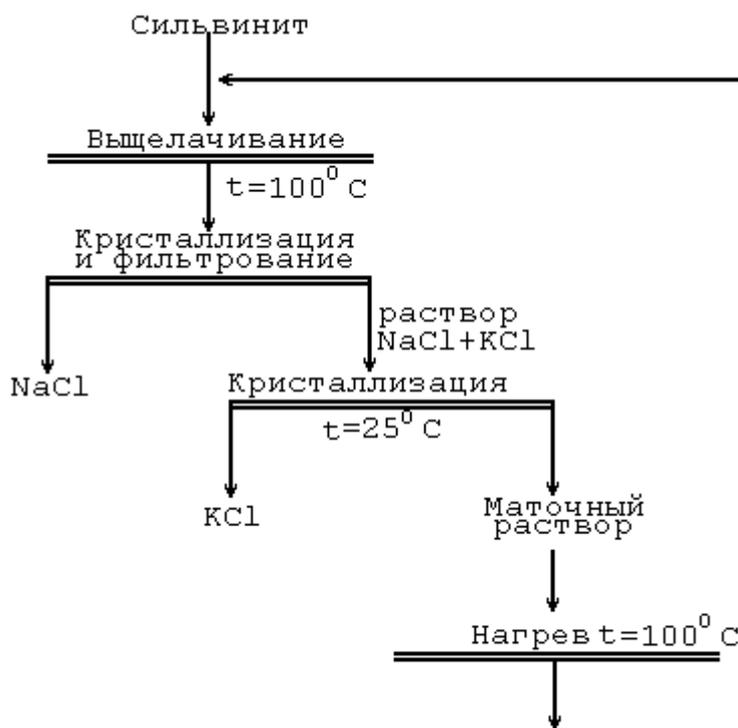


Рис.4.6.Принципиальная технологическая схема получения хлористого калия.

#### Переработка карналлита.

Разложение карналлитов в воде идет по реакции (обратима):



При извлечении KCl из карналлита методом растворения и кристаллизации последний обрабатывается горячим щелоком (MgCl<sub>2</sub>) до

полного растворения всего карналлита. Из раствора при охлаждении и кристаллизации выпадает KCl.

Другой метод – комбинированный, отличается тем, что карналлит обрабатывается щелоками с малым содержанием  $MgCl_2$ , но с большим содержанием KCl, последний остается нерастворимым. При такой обработке часть KCl получают в результате осаждения в виде шламов.

Переработка карналлитов сложнее и дороже переработки сильвинитов, а поэтому экономически целесообразно лишь при комплексном использовании компонентов: одновременное получение KCl хлористого натрия, брома и т.д.

## Список литературы

1. Кожевников И.Ю., Менковский М.А., Равич Б.М. Металлургия, технология угля и неметаллических полезных ископаемых. – М.: Недра, 1984, - 327с.
2. Вегман Е.Ф. Теория и технология агломерации. – М.: Metallургия, 1974, - 286с.
3. Вегман Е.Ф. Окускование руд и концентратов. – М.: Metallургия, 1984, - 256с.
4. Кожевников И.Ю., Равич Б.М. Окускование и основы металлургии. - М.: Metallургия, 1991, - 240с.
5. Равич Б.М. Брикетирование руд. – М.: Недра, 1982, - 18с.
6. Крохин В.Н. Брикетирование углей. – М.: Недра, 1984, - 224с.
7. Елишевич А.Т. Брикетирование полезных ископаемых. - М.: Недра, 1989, - 300с.
8. Лейбович Р.Е., Яковлева Е.И., Филатов А.Б. Технология коксохимического производства. - М.: Metallургия, 1982, -360с.
9. Воскобойников и др. Общая металлургия. – М.: Metallургия, 1979, -496с.
10. Тарасов А.В., Уткин Н.И. Общая металлургия. – М.: Metallургия, 1997, - 585с.
11. Соколов Г.А. Производство стали. – М.: Metallургия, 1982, -496с.
12. Саранчук В.И. Основы переработки горючих ископаемых. – М.: Metallургия, 2003, -257с.
13. Титков Е.А. и др. Обогащение калийных руд. – М.: Недра, 1982, -156с.