

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ

Металургії

(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота (проект)

другий (магістерський)

(рівень вищої освіти)

на тему Аналіз технології вогневого розрізування
міди

Виконав: студент 2 курсу, групи 1369-мкм
спеціальності 136 металургія
(код і назва спеціальності)

спеціалізації _____

(код і назва спеціалізації)

освітньої програми металургія кольорових металів
(назва освітньої програми)

В.С. Загороденій

(ініціали та прізвище)

Керівник К.Т.Н, доц кафедри Валер Р.М.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент О.Х.Н, проф. каф. мет. Гритуцьков Д.В.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Запоріжжя
2020

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Інженерний навчально-науковий інститут _____
Кафедра металургії
Рівень вищої освіти другий (магістерський)
Спеціальність 136 металургія
(код та назва)
Спеціалізація _____
(код та назва)
Освітня програма металургія кольорових металів

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри О.І. Кіриченко
«02» вересня 2020 року

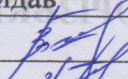

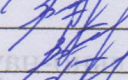

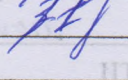

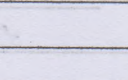

ЗАВДАННЯ

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ (ПРОЄКТ) СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

Загородський Віталій Сергійович
(прізвище, ім'я, по батькові)

- Тема роботи (проєкту) Аналіз технології вогневого рафінування міді
- керівник роботи Ванур Роман Михайлович, к.т.н, доц.
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)
- затверджені наказом ЗНУ від «25» травня 2020 року № 596-с
- Строк подання студентом роботи 01 грудня 2020 року
- Вихідні дані до роботи метод рафінування міді вогневий, патенти, періодичні видання, монографії, довідкова література
- Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Вступ, аналітична частина, технологічна частина, дослідницька частина, охоронон прав, висновки
- Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) 1. мета та завдання 2. характеристики та виробництво міді 3. Марки міді 4. хімічний склад анодів 5. Режими миття анодів 6. Висновки

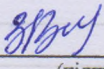
6 Консультанти розділів роботи

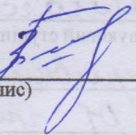
Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Загальна частина	Вамер Р.М, доц.		
Теоретична частина	Вамер Р.М, доц.		
Дослідницька частина	Вамер Р.М, доц.		
Охорона праці	Вамер Р.М, доц.		

7 Дата видачі завдання 02 вересня 2020 року

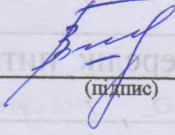
КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1.	Літературний огляд за темою роботи	20.09.2020	
2.	Матеріали на обладнання для дослідження	09.10.2020	
3.	Методи матме аналізів	15.10.2020	
4.	Дослідницька частина	15.11.2020	
5.	Охорона праці	01.11.2020	
6.	Підготовка висновків	20.11.2020	
7.	Підготовка графічного матеріалу	30.11.2020	

Студент  В. С. Задорожній
(підпис) (ініціали та прізвище)

Керівник роботи (проєкту)  Р.М. Вамер
(підпис) (ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер  Р.М. Вамер та _____
(підпис) (ініціали) (прізвище)

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота магістра: 79 сторінки, 22 рисунків, 7 таблиць, 25 джерел літератури.

ВОГНЕВЕ РАФІНУВАННЯ, ОКИСНЕННЯ, ВІДНОВЛЕННЯ, МІДНИЙ АНОД, ЛИТТЯ У ВИЛИВНИЦІ, БЕЗПЕРЕРВНЕ СТРІЧКОВЕ ЛИТТЯ, ЛИТТЯ У ВЕРТИКАЛЬНІ ВИЛИВНИЦІ.

Тема дипломної роботи: «Аналіз технології вогневого рафінування міді».

Мета роботи – вивчити процес вогневого рафінування міді в умовах Запорізького заводу кольорових металів. Вивчити методи лиття мідних анодів. Дослідити вплив умов кристалізації мідних анодів у виливниці на їх якість.

У першому розділі надана стисла характеристика Запорізького заводу кольорових сплавів. Його історія.

У другому розділі представлено теоретичні відомості про процес вогневого рафінування міді. Вказано, що він складається з двох стадій: першої стадії окиснення і другої стадії відновлення. Описано процес вогневого рафінування міді в умовах Запорізького заводу кольорових сплавів.

У третьому розділі розглядаються існуючі методи лиття мідних анодів: лиття у виливниці, безперервне стрічкове лиття, лиття у вертикальні виливниці. Описано процес лиття мідних анодів в умовах Запорізького заводу кольорових сплавів.

У четвертому розділі описується охорона праці. Наведені основні небезпечні фактори при вогневому рафінування міді.

ЗМІСТ

ВСТУП	7
1 АНАЛІТИЧНА ЧАСТИНА	10
1.1 Виробництво міді в 2020 році.....	10
1.2 Споживання міді в 2020 році	12
1.3 Ціни на мідь і її запаси	17
1.4 Стан мідної промисловості в Україні	18
1.5 Постановка завдання дослідження.....	21
2 ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА	23
2.1 Вогневе рафінування міді.....	23
2.1.1 Загальні властивості міді.....	23
2.1.2 Окиснення і видалення домішок	26
2.1.3 Відновлення міді	28
2.1.4 Конструкція відбивних печей, що нахилиються.....	29
2.1.5 Паливо рафінувальних печей.....	32
2.1.6 Рафінування міді в умовах ТОВ «ЗЗКС».....	33
2.2 Методи розливання анодів.....	46
2.2.1 Отримання анодів на ливарному колесі	47
2.2.2 Метод безперервного стрічкового лиття анодів.....	52
2.2.3 Лиття в вертикальні виливниці	55
2.2.4 Розлив міді в виливниці в умовах ТОВ «ЗЗКС».....	56
3.1 Матеріали для дослідження	59
3.1.1 Мідний анод.....	59
3.1.1 Електролітичне рафінування	59
3.1.2 Умови лиття анодів.....	60

	6
3.2 Обладнання для досліджень.....	61
3.3 Методи аналізу та досліджень.....	62
3.4 Результати проведених досліджень	62
3.5 Висновки до розділу 3	69
4 ОХОРОНА ПРАЦІ	70
4.1 Основні шкідливості і небезпеки в лабораторії.....	70
4.2 Характеристика шкідливих хімічних речовин.....	71
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	76
ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ	77

ВСТУП

Актуальність теми. В даний час швидкими темпами відбувається розвиток багатьох галузей виробництва серед яких значно за інші відбувається розвиток електроніки та електротехніки. Для цих галузей необхідна велика кількість кольорових металів, особливо міді. Виробництво міді високих марок зростає с кожним роком.

Для рафінування міді від домішок використовують багато технологій більшість з яких складається з двох стадій перша вогневе рафінування, друга електролітична. Для забезпечення необхідних умов підготовки сировини до електролітичного рафінування необхідно максимально видалити шкідливі для процесу електролізу домішки та отримати аноди необхідної структури та розмірів. Для України яка не має на даний час первинного виробництва міді, а підприємства працюють на металобрухті та вторинній сировині тема роботи є актуальною.

Мета і задачі роботи. Вивчити процес вогневого рафінування міді в умовах Запорізького заводу кольорових металів. Дослідити вплив умов кристалізації мідних анодів у виливниці на їх якість.

Для досягнення мети були поставлені для вирішення наступні задачі:

- проаналізувати сучасний стан виробництва рафінованої міді методом вогневого рафінування;
- розглянути існуючі методи лиття мідних анодів;
- описати процес лиття мідних анодів в умовах Запорізького заводу кольорових сплавів;
- навести основні небезпечні фактори при вогневому рафінуванні міді.

Об'єкт дослідження – кристалізація мідних анодів під час процесу вогневого рафінування міді.

Предмет дослідження – фізико-хімічні закономірності протікання процесу кристалізації мідного аноду при вогневому рафінуванні міді.

Методи досліджень – аналіз вмісту домішок у мідному аноді проводили за методикою емісійного спектрального аналізу на приладі марки Spectrolab MB-7, та методи зважування. Макроскопічний аналіз структури мідного аноду. При написанні роботи залучалися сучасні комп'ютерні прикладні програми для обробки дослідних даних.

Новизна одержаних результатів. Основні висновки і положення, що характеризують наукову новизну роботи полягають у наступному:

1. Встановлено вплив умов кристалізації мідного анода при розливанні в виливниці на його поведінку при електролітичному рафінуванні міді, а саме на вихід катодів, кількість анодних залишків, кількість міді, що переходить в розчин в результаті хімічного розчинення.

2. Виконано порівняльний аналіз лиття анодів в умовах зміни градієнта температури який впливає на структури і зернистість мідних анодів.

Практичне значення одержаних результатів.

1. Встановлено технологічні режими що сприяють утворенню дрібнокристалічної структури, яка легко розчиняється в сірчанокиислому розчині при електролітичному рафінуванні міді, та сприяє підвищення виходу катодів.

2. Запропоновано конструкцію виливниці що охолоджується водою яка забезпечує стабільні умови кристалізації мідних анодів.

Особистий внесок дослідника. У магістерській роботі безпосередньо автором сформульовано постановку завдань дослідження та вибрано наукові підходи до їх вирішення. Проведено аналіз методів лиття мідних анодів з різною структурою та розмірів. Запропоновано технологічні режими що сприяють утворенню дрібнокристалічної структури, яка легко розчиняється в сірчанокиислому розчині при електролітичному рафінуванні. Виконано порівняльний аналіз лиття мідних анодів при різних температурних режимах що впливає на структуру кристалізації і зерно анодів.

Апробація результатів роботи. Основні висновки та результати магістерської роботи доповідалися та обговорювалися на XXV науково-технічній конференції студентів, магістрантів, аспірантів і викладачів: ІННІ ЗНУ. (2020 р., м Запоріжжя).

1 АНАЛІТИЧНА ЧАСТИНА

1.1 Виробництво міді в 2020 році

При розгляді питання виробництва міді традиційно виділяють виробництво мідної руди, мідного концентрату і виробництво рафінованої міді.

За оцінками International copper study group (ICSG), світовий видобуток мідної руди за перші сім місяців 2020 року зменшився на 0,8%, виробництво концентрату зменшилось на 1% і виробництво міді методом SX-EW (розчинення міді в розчиннику – електроекстракції міді) залишилося без змін [1].

Причиною зниження видобутку мідної руди являється глобальна ізоляція, зв'язана з COVID-19, через яку були тимчасові зупинки рудників. Але виробництво поступово почало відновлюватися, промисловість адаптувалася до чітких протоколів охорони здоров'я.

В Перу зупинки в результаті пандемії COVID-19 в поєднанні з несприятливими погодними умовами, призвели до зниження видобутку міді на рудниках за перші сім місяців 2020 року.

Зв'язані з COVID-19 обмеження та інші проблеми призвели до зниження виробництва серед інших великих рудників Австралії, Мексики і Об'єднаних Штатів Америки.

В Чілі, країні з найбільшою кількістю мідних рудників у світі, об'єм виробництва збільшився на 1,5% після відновлення від виробничих обмежень у 2019 році.

Виробництво в Демократичній Республіці Конго (ДРК) та Панамі значно збільшилось за рахунок розширення виробництва та збільшення кількості шахт.

В Індонезії виробництво виросло на 18% через підвищення рівня виробництва після переходу двох основних рудників в різні рудні зони у 2019 році.

Рафінована мідь. За оцінками ICSG, світове виробництво рафінованої міді продовжувало зростати (рис. 1.1) і зросло на 1 % за перші 7 місяців 2020 року, виробництво з первинної сировини (електролітичне рафінування та електролітична екстракція) зросла на 2,3 %, а виробництво з вторинної сировини (з брухту) знизилося на 5,2 % [1].

З появою технології електролітичного осадження міді з розчину (EX-EW) обсяг світового виробництва рафінованої міді з руд, що піддаються вилуговування, збільшився з менш ніж 1 % світового виробництва рафінованої міді в кінці 1960-х років до 16 % світового виробництва в 2020 році.

Виробництво рафінованої міді в Чілі збільшилось на 44 % у порівнянні з аналогічним періодом минулого року. На виробництво у 2019 році негативно вплинули тимчасові зупинки плавильних заводів під час проходження модернізації для відповідності новим екологічним нормам. Загалом чилійське виробництво рафінованої міді збільшилось на 10 %.

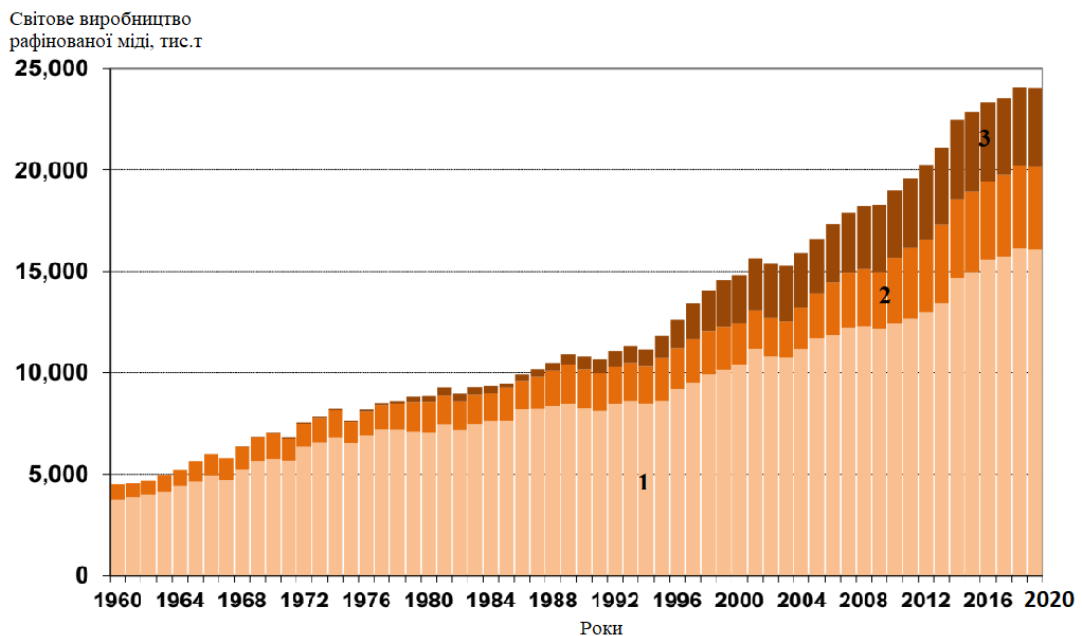


Рисунок 1.1 – Світове виробництво міді по роках: 1) рафінована мідь, що отримана з первинної сировини; 2) рафінована мідь, що отримана з вторинної сировини; 3) рафінована мідь, що отримана електролітичним осадженням з розчину (SX-EW)

На зріст виробництва рафінованої міді в Китаї негативно вплинули тимчасові зупинки, які зв'язані з обмеженнями COVID-19, дефіцитом металобрухту і обмеженнями, зв'язаними з імпортом концентрату та сірчаної кислоти [2].

В Африці виробництво рафінованої міді збільшилось на 6 % в ДРК за рахунок збільшення кількості та розширення заводів SX-EW і на 9 % в Замбії, де виробництво відновилося після виробничих проблем металургійних заводів та вимушених зупинок в 2019 році.

Виробництво рафінованої міді в Індії знизилось на 22 % в основному через тимчасове припинення діяльності Birla Copper в кінці березня після національної ізоляції через COVID-19.

Виробництво міді в Японії виросло на 4 %, в основному за рахунок ряду зупинок на технічне обслуговування в той же період 2019 року.

У Сполучених Штатах тимчасові зупинки і тривалий страйк на Asarco привели до передбачуваного зниження виробництва міді на 13 %.

У всьому світі обмежена пропозиція брухту через блокування COVID-19 і зниження цін на мідь в першій половині року негативно вплинуло на світове виробництво вторинної переробки міді.

Регіони з найбільшим обсягом виробництва рафінованої міді в 1990 році були Америка (4250 тис. т.), потім Європа (3004 тис. т.). Але у 2019 році ведучий регіон світу з виробництва рафінованої міді – Азія (13 898 тис. т.) в порівнянні з 2 505 тис. т. в 1990 р. (рисунок 1.2, 1.3) [1].

1.2 Споживання міді в 2020 році

У першому півріччі 2020 року світове споживання рафінованої міді фактично не змінилося.

Глобальна ізоляція, пов'язана з COVID-19, мала значний негативний вплив на світову економіку, а потім і ключові сектори кінцевого використання міді в усіх регіонах.

Виробництво рафінованої міді, тис. т.

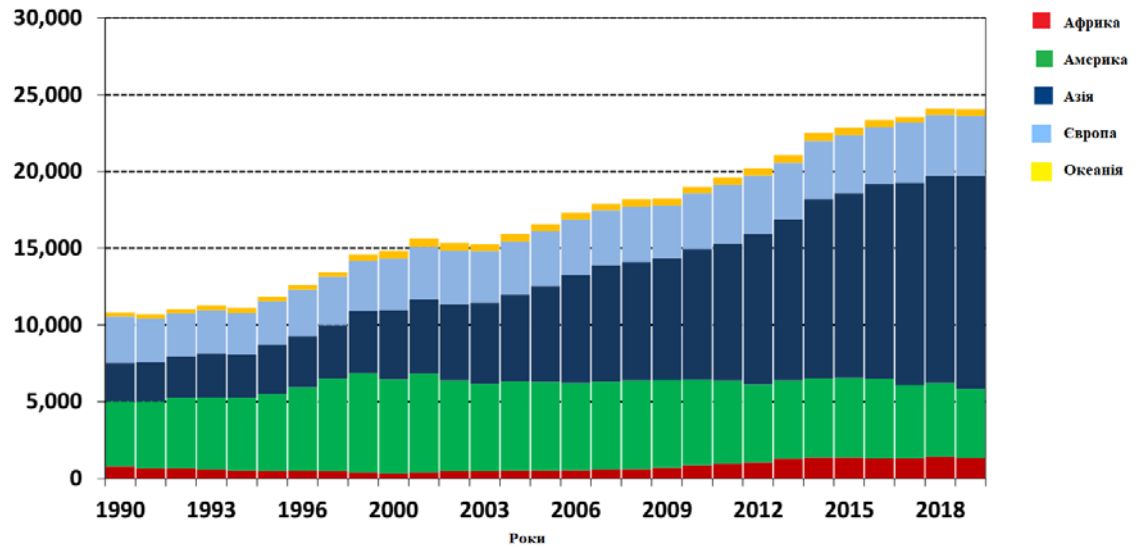


Рисунок 1.2 – Регіони світу з найбільшим виробництвом рафінованої міді з 1990 року.

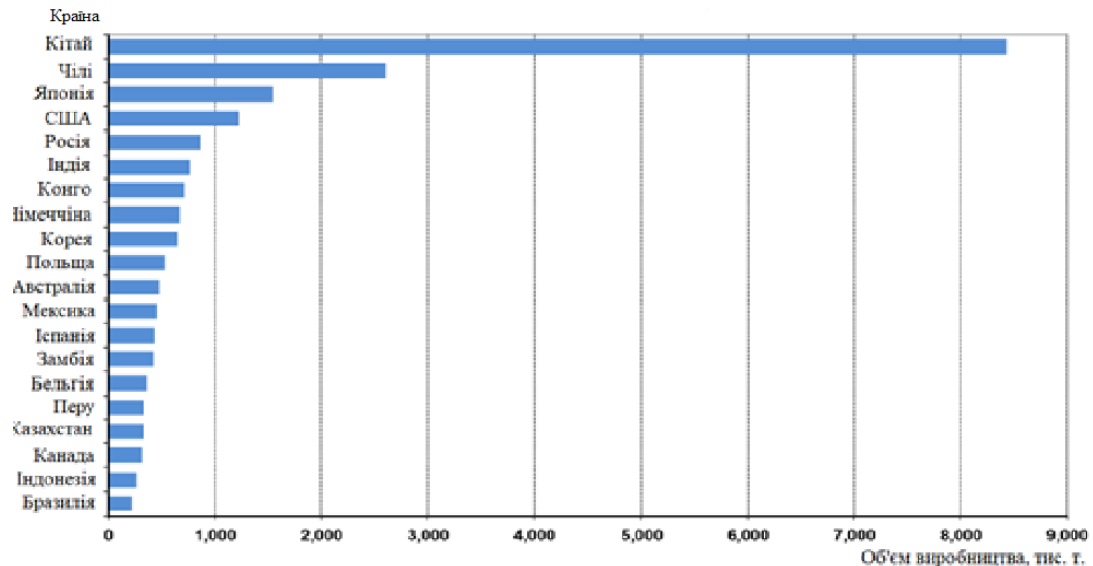


Рисунок 1.3 – Провідні країни-виробники рафінованої міді

Світове споживання рафінованої міді за межами Китаю, за оцінками [1], знизилося приблизно на 10 %:

- серед регіонів з найбільшим споживанням міді використання рафінованої міді в Японії знизилося на 15 %;

- 11 % в ЄС, 4,5 % в Сполучених Штатах і приблизно на 13 % в Азії (за винятком Китаю).

Однак через збільшення чистого імпорту рафінованої міді на 44 % (735 000 т) у Китаї видиме використання збільшилася на 10 %, компенсуючи зниження в інших регіонах світу.

На реальне промислове використання Китаю негативно вплинув COVID-19. Припинення виробництва на фабриках на початку року і більш слабкий зовнішній попит закономірно представляє менше зростання [1].

Попередні дані показують, що світове споживання рафінованої міді (не рахуючи Китаю) скоротилося на 1,5 %. Серед інших великих країн-споживачів рафінованої міді попит збільшився в Індії і ЄС, але знизився в Сполучених Штатах і практично не змінився в Японії. Ключовим гравцем в глобальному споживанні рафінованої міді є Азія, де за останні чотири десятиліття попит збільшився майже у вісім разів (рис. 1.4).

Основні галузі використання рафінованої міді представлено на рисунку 1.5. Лідерами споживання є виробництво різного устаткування і виробництво будівельних матеріалів, яке є одним з найперспективніших напрямів використання міді. Наприклад, мідна покрівля без ремонту може прослужити 80...100 років, залізна – 10...20 років при частих протіканнях.

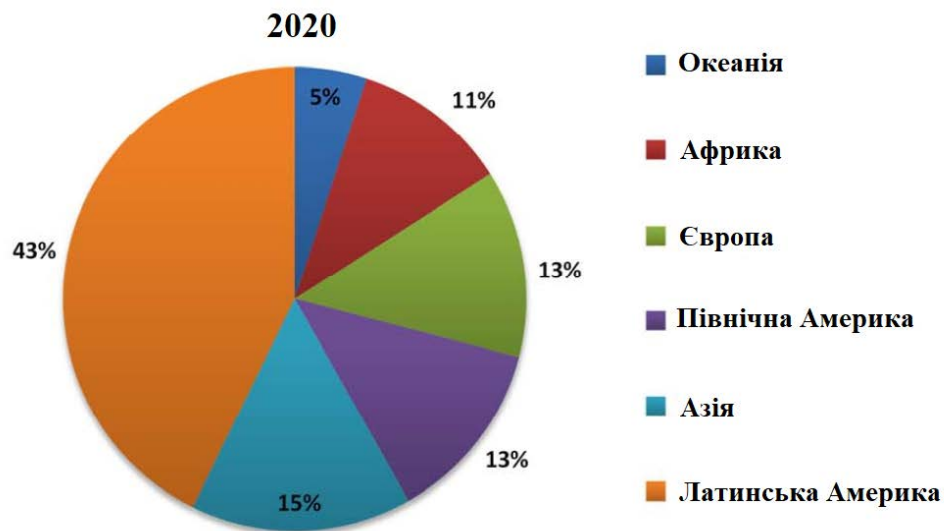


Рисунок 1.4 – Споживання рафінованої міді по регіонах світу



Рисунок 1.5 – Основні галузі, які споживають мідь, в 2020 році

На випуск прокату з міді і її сплавів витрачається близько 45 % міді. При цьому до 40 % мідного і приблизно 20...22 % латунного прокату споживається в електротехнічній промисловості. На частку автомобілебудування припадає близько 15 % мідного і 30...35 % латунного прокату, а також майже весь бронзовий прокат. Мідно-нікелевий прокат використовується в енергетичному машинобудуванні, а також для виробництва побутових виробів та виготовлення монет.

Розширюються сфери споживання міді, яка раніше використовувалася у військово-промисловому комплексі на шкоду цивільної промисловості та будівництва. У західних країнах провідка в житлових та адміністративних будівлях робиться з міді. У СРСР, починаючи з масових забудов 60-х рр., провідку робили з алюмінію, незважаючи на те що він менш електропровідний і більш пожежонебезпечний.

Світовий баланс рафінованої міді в першій половині 2020 року вказує на дефіцит близько 50 000 т за даними ICSG [1]. При розробці свого балансу на світовому ринку ICSG використовує дані по Китаю, які не враховує зміни в незареєстрованих запасах (державне резервне бюро, виробник, споживач,

торговець/трейдер, облігації). Однак для полегшення глобального аналізу ринку в прикладену таблицю включена додаткова стаття «Уточнений світової баланс», скоригована на китайські облігаційні фондові індекси, яка коригує світової баланс рафінованої міді на основі середньої оцінки змін в незареєстрованих запасах, що надаються трьома консультантами з досвідом роботи на ринку міді в Китаї.

В агентстві Fitch Solutions вважають, що справжнє відродження міді настане тільки через два роки, і називають причиною своєї обережності Китай.

Світовий ринок міді залишатиметься в значній мірі суперечливим в 2022-2028 рр., Оскільки світове споживання буде незначно перевищувати світове виробництво в цей період.

У Fitch кажуть, що їх довгострокові прогнози щодо міді після 2021 року також ще можуть бути підтримані зростанням попиту в Індії, збільшенням виробництва електромобілів і попитом з боку галузі поновлюваних джерел енергії.

З 2019 року на світовому ринку виник дефіцит міді, до 2020 року його нестача досягла близько 400 000 т (приблизно 1,7 % від споживання в 2017 р) [1, 2].

Основними галузями, стимулюючими споживання металу, є будівництво (приріст з 2017 по 2020 р складає 15,3 %), електроенергетика (38,1%, в основному за рахунок відновлюваної енергетики), автомобільна промисловість (+28,79 %, завдяки розвитку електротранспорту).

Дефіцит виник через зростання споживання металу в умовах скорочення розробляється сировинної бази. Виробники міді після економічного кризи в наслідок пандемії в 2019 р і обвалу цін на метали побоюються інвестувати в геологорозвідку і працюють на старих родовищах з низьким вмістом міді в руді. Запасів міді в світі досить - недостатньо стимулів для розвитку нових активів.

1.3 Ціни на мідь і її запаси

Згідно з середніми оцінками незалежних консультантів, облігаційні акції Китаю знизилися приблизно на 23000 т за перші сім місяців 2020 року порівняно з рівнем на кінець 2019 року.

Станом на кінець вересня запаси міді на основних біржах металів (LME, COMEX, SHFE) становили 406 021 т, збільшення на 103 634 т (34 %) від запасів на кінець грудня 2019 року. Акції вирости на LME (13 %), на COMEX (+ 113 %) і SHFE (+ 38 %).

Середня ціна готівкою на Лондонській біржі металів у вересні 2020 року склала 6 712,41 доларів США за тонну, що на 3,3% вище середньої ціни серпня 6 496,70 доларів США за тонну.

Максимальні і низькі ціни на мідь в 2020 році до кінця вересня становили 6837 доларів США за тонну (21 січня) і 4617,50 US \$/тонну (23 вересня), відповідно, а середній річний показник склав 5848,56 доларів США за тонну (на 2,5% нижче середньорічного рівня 2019 року) [3].

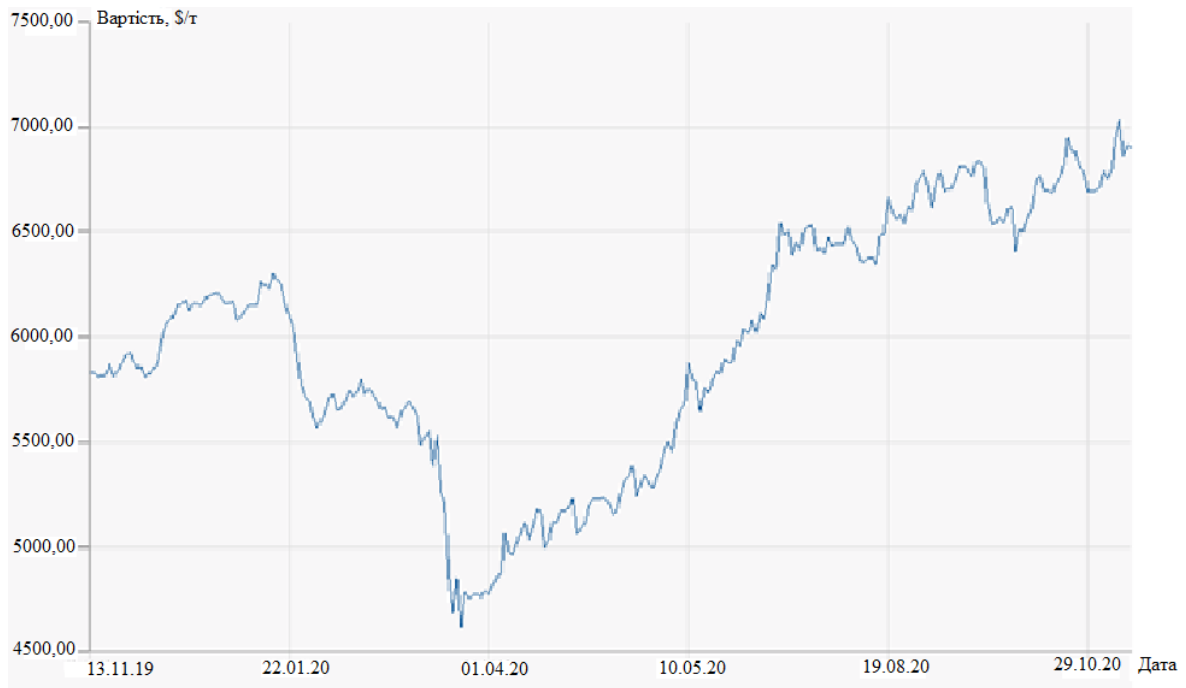


Рисунок 1.6 – Зміна ціни на мідь в 2020 році [3]

1.4 Стан мідної промисловості в Україні

В цілому на території України відомо близько 150 рудопроявів міді. Загальні ж запаси міді Волинського міднорудного району оцінені експертами в 25...30 млн. т, а окремих родовищ - від 0,5 до 5 млн. т [4-6].

Однак, незважаючи на існуючий потенціал за часів СРСР здобиччю міді в Україні не займалися, але і після здобуття Україною незалежності мідним родовищ також не приділялося достатньої уваги. Як ні парадоксально, але до сих пір на території країни, чий ресурсний потенціал міді оцінюється досить високо, жодні роботи з розвідки і видобутку мідних руд не вдалося довести до свого логічного завершення. Повністю розвіданих, а тим більше розроблюваних родовищ в Україні немає. Всі потреби в міді країна задовольняє за рахунок імпорту.

Сьогодні мідна промисловість України представлена ПАТ «Артемівський завод з обробки кольорових металів» (АЗОКМ), ТОВ «Запорізький завод кольорових металів», виробниче підприємство «Панком-Юн». Безумовним лідером є Артемівський завод, виробничі потужності якого дозволяють випускати до 100 тис. т продукції з міді і її сплавів (мідна катанка, мідні і мідно-нікелеві труби, мідний, латунний і мідно-нікелевий прокат, фурми мартенівських печей і ін.). В даний час до 80 % виробленої на АЗОКМ продукції поставляється на внутрішній ринок, на відміну від ТОВ «Запорізький завод кольорових металів» і «Панком-Юн», які, в основному, поставляють свою продукцію на експорт [4, 5].

Для української мідної промисловості гостро стоїть проблема забезпечення власними сировинними ресурсами. За оцінками експертів, потреби в міді визначені в розмірі до 170 тис. т/рік. Звичайно, зараз заводи якось викручуються, намагаючись обійти існуючий в Україні дефіцит сировинних ресурсів і використовуючи для свого виробництва переважно металобрухт. Однак джерела такої сировини поступово видаляють. Однак будівництво заводу зі збагачення мідної руди на базі Волинського району -

непосильна ноша навіть для найбільших українських інвесторів. Адже обсяг інвестицій в такий проект, за попередніми даними, може скласти до \$ 300 млн. [4].

При належному підході Україна здатна стати лідером світової мідної промисловості, а також пов'язаних з нею перспективних напрямків - електротехніки, електроніки, машинобудування. Однак для цього потрібні великі інвестиції.

Споживання міді в Україні після різкого падіння в 1990...1995 рр. дещо зросло, але поки не відповідає рівню промислово розвинених країн. Вже протягом декількох років середнє споживання міді в Україні становить близько 70 тис. т, що в перерахунку на одного мешканця становить близько 1,5 кг/(чол·рік). Більше 70 % всієї споживаної міді йде на виробництво електротехнічних виробів, 15 % – на елементи будівельних конструкцій, 5 % – на деталі машин і механізмів, 4 % – на транспортні конструкції і 4 % – на інші види виробів. У той же час для задоволення потреб України в продукції з міді і її сплавів зростає імпорту: до 30 тис. т на рік такої продукції поставляється в країну в основному з Росії [4, 5].

Починаючи з 2010 року відмічене швидке зростання споживання брухту та міді в Україні, спричинене відновленням попиту зі сторони споживачів та істотним подорожчанням альтернативних сировинних матеріалів. Виділяють такі групи основних споживачів брухту:

- промислові підприємства повного циклу;
- ливарні заводи;
- промислові підприємства, які використовують напівфабрикати для виготовлення кінцевої продукції.

У 2020 році основними підприємствами-споживачами брухту мідної групи були ПАТ «Артемівський завод кольорових металів» (39 %) та ТОВ «Запорізький завод кольорових металів» (29,1 %).

ТОВ «Запорізький завод кольорових металів» - українське підприємство, що випускає продукцію, яка застосовується в

машинобудуванні, енергетиці та інших галузях [6]. Розташовується в місті Запоріжжя. Завод є одним з найбільших виробників кабелю і проводу на Україні. Крім того, відомий своєю металургійною та етикетковою продукцією.

ТОВ «Запорізький завод кольорових металів» заснований на базі виробничих потужностей ТОВ НВФ «Форум». Перехід на нове ім'я пов'язаний з розширенням географії збуту продукції і прагненням «ЗЗКМ» розвиватися відповідно до сучасних ринкових тенденцій. Продукція з торговою маркою ТОВ «ЗЗКМ» поставляється в країни СНД, Європи, Азії. Сьогодні ТОВ «ЗЗКМ» - це сучасне підприємство з розвинутою інфраструктурою, високим рівнем виробничої технології, механізації і автоматизації виробництва. Промислова база підприємства оснащена імпортним обладнанням нового покоління, що дозволяє забезпечити виробництво продукції за прогресивними видами технології, проводити випробування продукції на відповідність вимогам національних або міжнародних стандартів. Основною продукцією заводу є кабельно-провідникова продукція, жила мідна струмопровідна.

Підприємство ТОВ «Запорізький завод кольорових металів» вже більше 25 років на ринку кабельно-провідникової продукції. За цей невеликий період завод зарекомендував себе надійним партнером і професіоналом своєї справи [6]. Особливу увагу на ТОВ «ЗЗКМ» приділяється системі менеджменту якості. Система менеджменту якості ТОВ «ЗЗКМ» сьогодні стала в повному розумінні слова системою управління підприємством.

Орієнтація на споживача, лідерство на всіх рівнях управління, залучення персоналу в досягненні загальних завдань і цілей, процесний підхід в практичній діяльності підприємства, націленість на постійні поліпшення результативності системи менеджменту якості, прийняття рішення, спираючись на факти, їх оцінку і всебічний аналіз, а, також, оптимізація управлінських рішень у взаєминах з постачальниками - це ті

принципи, які в наших умовах перетворюють систему менеджменту якості в систему управління підприємством.

1.5 Постановка завдання дослідження

«Запорізький завод кольорових металів» відноситься до промислових підприємств повного циклу: він переробляє вихідну сировину – мідні брухт та відходи на кінцеву продукцію – мідну жилу та кабельну продукцію. При цьому відбуваються дві стадії рафінування: вогневе рафінування міді у розплаві та електролітичне рафінування міді у водневих розчинах, щоб отримати мідь електротехнічної якості. На стадії вогневого рафінування міді кінцевою продукцією є мідь у вигляді мідних анодів, які поступають на електролітичне рафінування і від якості яких залежить якість мідних катодів.

Умови виробництва анодів, які є сполучною ланкою між піро-і гідрометалургією міді, істотно впливають як на хімічну, так і на фізичну якість анодів, що в подальшому визначає процеси анодного розчинення під час електролітичного рафінування. Аноди повинні мати певні фізичним і хімічні властивості, щоб забезпечити рівномірне розчинення анода і досягнення високого виходу за струмом, низького споживання енергії, низького рівня анодного скрапу разом з високою якістю катода.

Фізичні властивості аноду для забезпечення рівномірного розчинення повинні бути наступними: гладка поверхня, рівномірна вага і товщина, мінімальні крайові дефекти, мінімальне спотворення тіла анода і виступів, а також однорідну структуру.

Хімічні властивості мідного аноду впливають на його очищення, однак розподіл хімічних елементів всередині анода має бути якомога більш однорідним для забезпечення рівномірного розчинення аноду, що також залежить від процесу лиття.

Швидкість охолодження, яка визначає розмір зерна і мікроструктуру, робить істотний вплив на розподіл елементів. Дефекти лиття можуть

викликати нестабільну відстань між електродами, що може привести до виникнення коротких замикань, зниження виходу за струмом і нерівномірне катодне осадження. Кількість анодного скрапу є високою і нерівномірною, що призводить до більш високих вимог переплавки і ускладнює автоматизацію.

Робота присвячена вивченню впливу умов кристалізації мідних анодів у виливниці та їхнього впливу на якість анодів з метою встановлення таких умов, які дозволять підвищити ступінь використання анодів з найменшими втратами.

2 ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Для отримання рафінованої міді електротехнічного призначення чорнову мідь, отриману переплавою руди, концентрату або брухту і відходів піддають вогневому і електролітичному рафінуванню, мета яких видалити шкідливі домішки і витягти благородні метали [8-13]. При вогневому рафінуванні вміст міді в металі підвищують до 99,2...99,4 %, а потім отриману мідь відливають в аноди для подальшого електролітичного рафінування до марок М00к, М0К.

2.1 Вогневе рафінування міді

2.1.1 Загальні властивості міді

Мідь є елементом першої групи періодичної системи Д.І. Менделєєва. Атомна маса міді дорівнює 63,57, атомний об'єм при 20 °С - 7,103 см³/(г-атом). Щільність твердої міді при 20 °С дорівнює 8,94 г/см³, рідкої міді при 1083 °С - 7,93 г/см³. Температура плавлення міді при атмосферному тиску дорівнює 1083 °С. Питома теплоємність при 20 °С становить 0,382 Дж/(г·град).

Мідь має високу тепло і електропровідність. Теплопровідність міді при 20 °С дорівнює 395 Вт/(м·град), питома електропровідність - $0,594 \cdot 10^{-6}$ Ом·см [8].

Мідь – метал жовтуватого-червоного кольору, що володіє рядом цінних властивостей: пластичністю, в'язкістю, досить високою міцністю. Але особливо цінні механічні властивості мають сплави міді з цинком - латуні і сплави міді з оловом, нікелем, алюмінієм і іншими металами - бронзи. Ці сплави дуже широко застосовують в машинобудуванні, з них виготовляють підшипники, втулки, зубчасті колеса, корозійностійкі деталі, арматуру парових машин і т д.

Однак в електротехнічній промисловості завдяки високій електропровідності найбільш широке застосування в даний час отримала чистий мідь. У цьому невимовно цінному властивості мідь незначно поступається тільки сріблу. Електропровідність міді залежить від її чистоти - від глибини її очистки від домішок. У зв'язку з цим необхідно знати характеристику і поведінку домішок при вогневому рафінуванні міді.

Основними домішками в чорнової міді є: залізо, нікель, сірка, кисень, свинець, цинк, олово, вісмут, сурма, миш'як, селен, телур, срібло і золото [8, 9, 10].

Залізо і мідь в рідкому вигляді мають обмежену взаємну розчинність. При температурі 1083...1094 °С мідь і залізо утворюють твердий розчин, що містить близько 4 % заліза. Зі зниженням температури розчинність заліза знижується до тисячних часток відсотка. Залізо сприяє підвищенню механічних властивостей міді, але знижує електропровідність.

Нікель і мідь в рідкому вигляді мають необмежену взаємну розчинність, а в твердому стані утворюють тверді розчини. Нікель покращує багато механічні властивостям міді – міцність, в'язкість і твердість, проте знижує електропровідність.

Сірка в міді присутній у вигляді хімічної сполуки – Cu_2S . Розчинність напівсірчистої міді при 1100 °С дорівнює 1,8 %, вона дещо збільшується з підвищенням температури. У твердій міді сірка розчиняється незначно, що призводить до виділення напівсірчистої міді в окрему фазу. З одного боку, це погіршує технічні властивості міді, з іншого – послаблює негативний вплив сірки на електропровідність міді.

Кисень в міді знаходиться в основному у вигляді закису міді – Cu_2O . Деяка кількість кисню пов'язано з домішками і присутній у вигляді твердого розчину з міддю. Розчинність кисню в рідкій міді при температурі 1200 °С дорівнює 1,5 %, розчинність в твердій міді не перевищує 0,01 %. У чистій міді кисень знижує її механічні властивості і електропровідність. Кисень, коли вони присутні в промислових сортах міді, як правило, покращує її

механічні властивості, так як пов'язує деякі шкідливі домішки в менш шкідливі окисли.

Свинець. При температурі 1200 °С в рідкій міді розчиняється близько 38 % свинцю. Розчинність свинцю в твердої міді не перевищує 0,02...0,05 %. Свинець негативно впливає на механічні властивості міді, а також знижує її електропровідність. Це вплив свинцю в значній мірі нейтралізується присутністю в міді кисню.

Цинк необмежено розчиняється в рідкій міді. У твердому вигляді мідь і цинк утворюють ряд твердих розчинів. Цинк, покращує багато механічні властивості міді, перш за все пластичність. Присутність цинку в міді погіршує її електропровідність.

Олово повністю розчиняється в рідкій міді. У твердому стані мідь з оловом утворює ряд твердих розчинів. Олово покращує механічні властивості міді, однак знижує її електропровідність. Негативний вплив олова на електропровідність міді знижується в присутності кисню.

Вісмут необмежено розчиняється в рідкій міді і практично не розчиняється у твердій. Вісмут негативно впливає на механічні властивості міді і знижує її електропровідність. Її вплив вісмуту значно знижується при наявності в міді кисню.

Миш'як. У рідкій міді миш'як і його хімічні сполуки з міддю (Cu_3As , Cu_5As_2) розчиняються повністю. У твердій міді миш'яку розчиняється до 7,5 %. Миш'як в невеликих кількостях, покращує багато механічні властивості міді і нейтралізує шкідливий вплив вісмуту і свинцю, однак він різко знижує електропровідність міді.

Сурма та її хімічну сполуку з міддю (Cu_2Sb) в рідкій міді необмежено розчинні. У твердій міді сурми розчиняється до 9 %. Сурма в невеликих кількостях, так само як і миш'як, покращує механічні властивості міді і нейтралізує шкідливий вплив свинцю і вісмуту, однак різко знижує електропровідність міді.

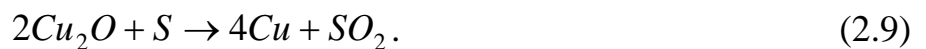
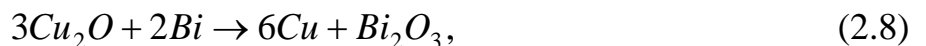
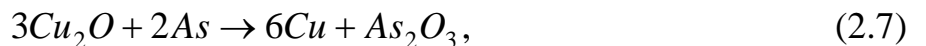
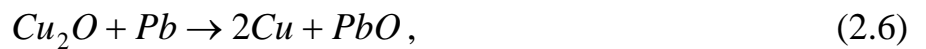
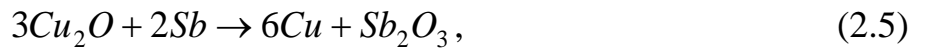
Селен і телур. Селен і телур присутній в міді у вигляді хімічних сполук Cu_2Se і Cu_2Te . У рідкій міді ці сполуки мають дуже обмежену розчинність. Так, при температурі 1100 °С розчинність селену дорівнює близько 5 %, телуру – близько 2 %. У твердій міді зазначені хімічні сполуки не розчиняються і знаходяться в ній у вигляді евтектики (суміш кристалів міді з Cu_2Se і Cu_2Te). Селен і телур кілька знижують електропровідність міді.

Срібло і золото повністю розчиняються в рідкому міді. У твердій міді срібло при кімнатній температурі майже не розчиняється і утворює з нею евтектики. Золото утворює з міддю твердий розчин. Невеликі кількості срібла і золота, що містяться в рафінованій міді, практично не впливають на її властивості.

2.1.2 Окиснення і видалення домішок

Вогняне рафінування чорнової міді від домішок засновано на різній спорідненості металів до кисню і малої розчинності більшості оксидів домішок в рідкій міді. За спорідненості до кисню домішки і мідь можуть бути розташовані в наступному порядку спадання: цинк, олово, залізо, нікель, сурма, свинець, миш'як, вісмут, сірка, мідь, телур, селен, срібло і золото. Перші дев'ять елементів мають більшу спорідненість до кисню, ніж мідь. Останні чотири елементи - менше, в порівнянні з міддю.

Окислення міді в ванні печі повітрям призводить в першу чергу до утворення закису міді (Cu_2O), розчиняється в рідкій міді. Розчинена закис міді завдяки дифузії і конвекції поширюється по всьому об'єму ванни і грає роль передавача кисню – окиснювача домішок, що мають більшу спорідненість до кисню, ніж у міді. Окислювання домішок відбувається за таких реакцій [11, 12]:



В результаті цих реакцій утворюються оксиди домішок, які шлакуються знаходяться в ванні кремнеземом (SiO_2); при рафінуванні в печі з основною футеровкою роль кислого оксиду виконує окис заліза (Fe_2O_3). Видалення окислів у вигляді шлаку з поверхні ванни зрушує рівновагу зазначених реакцій вправо і дозволяє більш глибоко видаляти домішки з міді.

Послідовність видалення домішок при вогневому рафінуванні визначається спорідненістю домішок до кисню і може бути представлена наступним чином. При приблизно однаковому змісті спочатку окислюється цинк, потім олово, залізо, нікель, сурма, свинець, миш'як, вісмут і, нарешті, сірка. Однак такий порядок може змінитися в залежності від концентрації домішок і дії кінетичних факторів: швидкості дифузії окислів, конвекції і перемішування ванни подається в неї стисненим повітрям.

Глибина видалення домішок з міді при вогневому рафінуванні залежить від співвідношення пружності дисоціації закису міді і пружність дисоціації оксидів домішок. Пружність дисоціації оксидів – це тиск кисню при термічній дисоціації хімічних сполук, при цьому вона вище у окислів елементів, що мають меншу спорідненість до кисню. Пружність дисоціації оксидів збільшується з підвищенням температури.

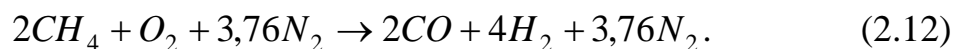
2.1.3 Відновлення міді

Проведення операції окислення пов'язано з утворенням закису міді, тому у ванні печі до кінця цього періоду накопичується значна кількість розчиненої в міді закису, яка повинна бути відновлена для отримання якісної рафінованої міді.

Відновлення окисленої міді проводиться різними відновниками - деревиною, пиловидним вугіллям, мазутом, сирим непідготовленим газом і підготовленим - конвертованим природним газом [9, 12, 13]. Іноді поверхню ванни покривають деревним вугіллям, в цьому випадку деревне вугілля також бере участь у відновленні закису міді.

При відновленні міді деревиною відбувається її суха перегонка з виділенням летючих вуглеводнів і твердого вуглецю. При відновленні міді мазутом і непідготовленим природним газом відбувається термічна дисоціація вуглеводнів з утворенням сажистого вуглецю і водню.

При використанні природного газу у відновленні міді беруть участь водень і окис вуглецю. Розрізняють три види конверсії природного газу, які зводяться до часткового окислення вуглеводнів, в основному метану різними окиснювачами - водяною парою, вуглекислим газом і киснем повітря:



В результаті реакцій конверсії утворюються окис вуглецю і водень.

При всіх способах відновлення міді власне процес відновлення зводиться до взаємодії закису міді з трьома відновними агентами - воднем, окисом вуглецю та твердим вуглецем за таких реакцій:



Відновлення міді за останньою реакції вельми обмежена, в зв'язку з малою контактує поверхнею вугілля з міддю. Більшою мірою відбувається відновлення міді твердим вуглецем непрямым шляхом, при якому вуглець взаємодіє з двоокисом вуглецю по реакції $\text{CO}_2 + \text{C} \leftrightarrow 2\text{CO}$ з утворенням окису вуглецю, яка відновлює мідь.

Теоретичними розрахунками встановлено, що з міді за допомогою водню і окису вуглецю кисень може бути видалений до сотих часток відсотка. Таким чином, всі зазначені відновлювальні агенти добре відновлюють мідь. На практиці при вогневому рафінуванні чорнової міді вміст кисню доводять до 0,05...0,1 %.

2.1.4 Конструкція відбивних печей, що нахиляються

Печі, що нахиляються, встановлюють на заводах з повним металургійним циклом. Вони призначені в основному для переробки рідкої чорнової міді. Приклад нахиляється відбивної печі наведено на рис. 2.1 [8, 9].

Бочка печі 1 виготовлена з листової сталі товщиною 30 мм. Торцеві стінки печі скріплені з бочкою болтами і балками 2. Бочка має два ободи 3, що спираються на чотири пари роликів 4. Кожна пара роликів укладена в шарнірні балансири 5, які спираються на опори 6. Плити опор встановлені на фундаменті 7. Крім опорних ободів, на бочці укріплений зубчастий вінець 8, який є відомою шестернею поворотного механізму. Мала провідна шестерня 9 приводиться в рух приводом, що складається з редуктора 10 і двох електродвигунів. Один з двигунів постійного струму потужністю 16 кВт є робочим, що забезпечує повільний і плавний поворот печі. Інший двигун 12

змінного струму потужністю також 16 кВт є аварійним, він призначений для повороту печі при перервах в подачі постійного струму.

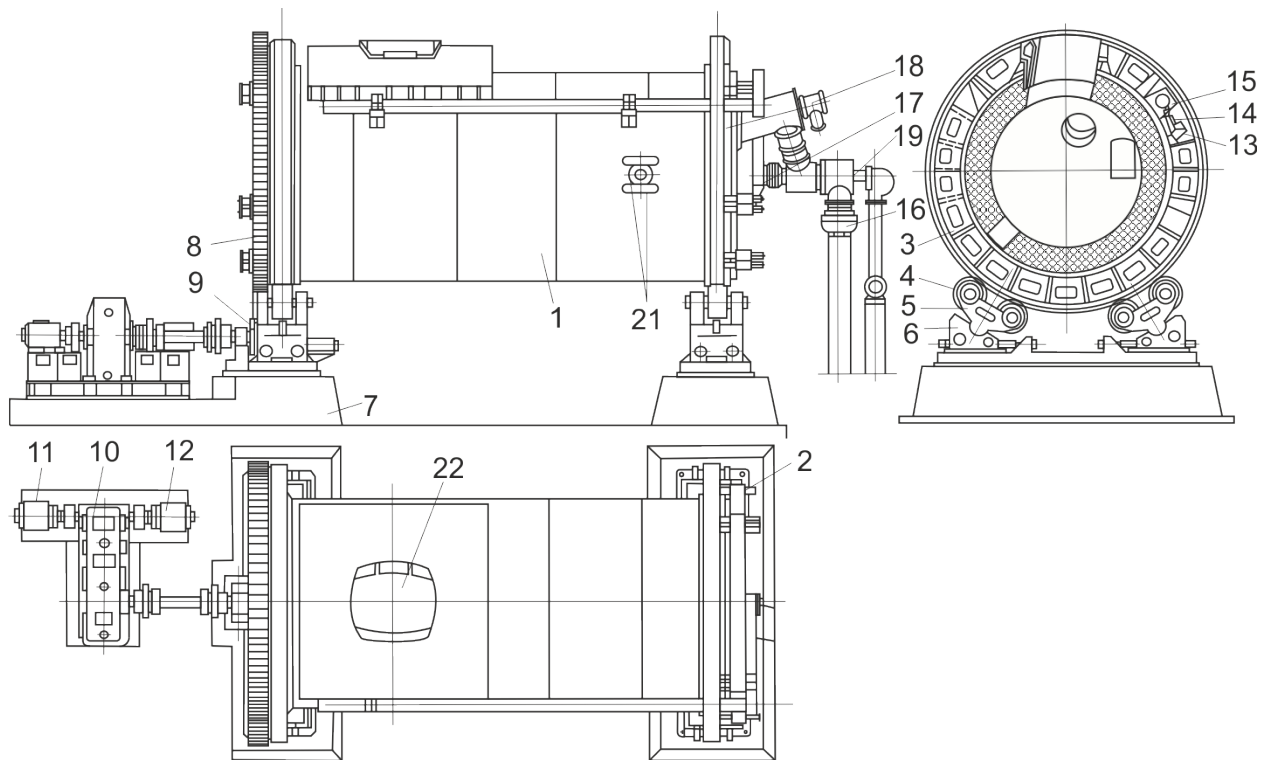


Рисунок 2.1 – Відбивна піч, що нахиляється (позначення див. у тексті)

Для подачі в піч повітря і газоподібного відновника в бочці встановлено дванадцять фурм 13 конвертерного типу, кожна фурма металевим рукавом 14 з'єднана з колектором 15. Діаметр фурмених трубок дорівнює 48 мм. Підведення повітря або газу до колектору проводиться через патрубков 16 і сальникове з'єднання 17. Патрубок з'єднаний з вертикальним трубопроводом, до якого підключають газо- або повітропровід.

Опалення печі здійснюється газовим пальником 18, встановленої в передній торцевій стінці. Повітря до пальника подається по трубопроводу 19 і трубі, розташованій навколо патрубку 16, газ підводиться до пальника гнучким шлангом. Такий пристрій повітряного і газового проводів дозволяє нахиляти піч у обидві сторони. У передній стінці розташовано вікно 20 розміром 500х600 мм для запуску пальника і введення в ванну переносних окислювальних трубок.

Шлакові вікно розміром 500x800 мм влаштовано в протилежному торці печі. З боку шлакового вікна до печі підведений монорельс з електротельфером, який має вантажопідйомність 3 т, для подачі шлакових коробок. Вікна печі забезпечені дверцятами.

Для розливу міді піч має круглу летку 21 діаметром 60 мм.

Перед початком розливу в обойму вставляють графітовий носок і обмазують сумішшю з вогнетривкої глини і хромомagneзитового порошку на рідкому склі. Графітовий носок витримує розлив кількох плавок.

Відведення газів з печі здійснюється через горловину 22 розміром 1300x1800 мм. Горловина виготовлена зі сталевих литих збірних деталей і кріпиться до бочки печі болтами. Навколо горловини встановлений фартух, виготовлений з листової сталі товщиною 20 мм. З горловини газу надходять в водоохолоджувані напильник і газохід, а потім в сталеву трубу висотою близько 33 мм.

Футерування печі виконано з магнезітохромітової і хромомagneзитової цегли. Бочку печі зазвичай викладають з клинової сводової цегли товщиною 460 мм, іноді нормальною клиновою цеглою в два накату. Торцеві стіни виконують з нормальною або прямою сводовою цегли. У цеглинах, що укладаються в фурменний пояс, роблять жолобки під трубки. Отвір для пальника обрамляють клиновою цеглою у вигляді кола, вікна печі зверху перекривають арками. Кладку в області горловини виконують у вигляді арок. Кладку печі ведуть всуху на хромомagneзитовому або магнезітохромітовому порошку. Між бочкою і кладкою залишають температурний зазор шириною 60 мм, який засипають азбестового крихтою для теплоізоляції. З метою додаткової компенсації поздовжні розширення кладки в ній залишають температурні шви.

2.1.5 Паливо рафінувальних печей

Паливо, що застосовується для опалення рафінувальних печей, повинна відповідати таким вимогам: створювати досить високою температуру в робочому просторі печі, забезпечувати найбільш повну теплопередачу від факела до шихті і ванні, містити мінімальну кількість сірки і золи, мати невисоку вартість.

Рафінувальні печі можуть опалюються трьома видами палива: мазутом, природним газом і пилевугіллям [8, 11, 13]. Найбільш широкого поширення набули перші два високоякісних виду палива.

Забезпечення високої температури в робочому просторі печі. При однакових умовах спалювання найбільшу теоретичну температуру горіння забезпечує мазут. Теоретична температура при спалюванні мазуту дорівнює 2050 °С, природного газу 1980 °С і кам'яного вугілля 1970 °С. Температура в робочому просторі рафінувальних печей дорівнює 1300...1500 °С; застосовувані види палива при правильному їх спалюванні забезпечують отримання такої температури.

Забезпечення максимальної теплопередачі. В рафінувальних печах передача тепла від факела і газового потоку в основному здійснюється радіацією, тому при інших рівних умовах на теплопередачу впливають два фактори: температура факела і його світність. При однаковій температурі коефіцієнт випромінювання факела, що світиться, вище, ніж у факела, що не світиться. Світність факела визначається наявністю в ньому смол і частинок твердого вуглецю. При спалюванні мазуту світність факела найбільша, факел з дещо меншою світністю утворюється при пилевугільного опаленні. При звичайних методах спалювання природного газу виходить, що не світяться, прозорий факел.

Вміст сірки. Високий вміст сірки в паливі негативно впливає на якість рафінованої міді. У зв'язку з цим рафінувальні печі опалюють малосірчистим

мазутом і кам'яним вугіллям, вміст сірки в якому не повинно перевищувати 2 %.

Вартість палива. Найбільш дешевим видом палива є природний газ, найбільш дорогим – малосірчистий мазут. Однак в ряді випадків в залежності від конкретних умов економічна вигода від застосування того чи іншого виду палива може змінюватися.

Природний газ має високу теплотворність, практично не містить сірки і золи, витрати на його транспортування і регулювання мінімальні. Все це робить його найбільш зручним і цінним бачимо палива для рафінувальних печей. На Запорізькому заводі кольорових сплавів для опалення печей застосовується природний газ.

Легка займистість природного газу, отримання досить короткого факела дозволяють не робити форкамер на печах з газовим опаленням. Однак необхідність установки форкамери іноді диктується іншими міркуваннями. Так, досвід роботи нахилитися печей показав, що близьке розташування гирла пальника до ванни призводить до забризкування пальника металом в період окислення і відновлення. В результаті цього через 1,5...2 місяці інжекційна частина пальника забивається, і вона починає працювати як двохпровідна, даючи прозорий факел.

2.1.6 Рафінування міді в умовах ТОВ «ЗЗКС»

Основною сировиною для виробництва мідних анодів є лом і відходи міді, попередньо підготовлені до плавки відділенням сортування брухту та оборотні промпродукти виробництва катодного міді, що надходить в контейнерах з ділянки електролітичного рафінування міді, і сплави на основі міді згідно діючих стандартів. Характеристика основної сировини приведена в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 - Хімічний склад мідної сировини згідно ДСТУ 3211-95

Вид брухту	Характеристика	Показники
1	2	3
Мідь 1	Мідний дріт чистий без покриття Марки: M00, M0, M1	Пов'язаний в бухти або в пакетах. Не містить неметалічних домішок, інших кольорових і чорних металів. Без обпалених ламких шматків, блискучий, без вологи. Вихід металу по масі не менше 98 %. Діаметр дроту не менше 0,3 мм. Засмічення не більше 2%. Розмір пакета не більше, мм: 800x500x400. Маса пакета не більше 200 кг. Хімічний склад представницької проби,%: мідь, включаючи срібло, не менше 99,9; вісмут, не більше 0,001; фосфор, не більше 0,0005; свинець, не більше 0,005.
Мідь 2	Лом і відходи чистої міді без покриття: шлюб литих, кованих штампованих виробів, обріз, висікання листів, смуг, труб, решіток і дроти без ізоляції Марки: M00, M0, M1, M2, M3	Пов'язаний в бухти або в пакетах. Не містить неметалічних домішок, інших кольорових і чорних металів, ламкого обпаленої дроти, без вологи. Допускається наявність чистих мідних трубопроводів. Вихід металу по масі не менше 97 %. Засмічення не більше 3 %, в т.ч. залізо не більше 0,5 %. Діаметр дроту не менше 0,2 мм. Розмір пакета не більше, мм: 800x500x400. Маса пакета не більше 200 кг. Маса окремих шматків не більш 100 кг. Хімічний склад представницької проби,%: мідь, включаючи срібло, не менше 99,9; фосфор, не більше 0,06; свинець, не більше 0,05.
Мідь 2	Повернення власного виробництва - анодні залишки	Вихід металу по масі не менше 97 %. Хімічний склад представницької проби,%: мідь, включаючи срібло, не менше 99,9.
Мідь 3	Мідний дріт нелегований Марки: M00, M0, M1	Пов'язаний в бухти або в пакетах. Не містить неметалічних домішок, інших кольорових і чорних металів. Без обпалених ламких шматків, без вологи. Допускається наявність обпаленої дроти. Вихід металу по масі не менше 98 %. Засмічення не більше 2 %. Діаметр дроту не менше 0,2 мм. Розмір пакета не більше, мм: 800x500x400. Маса пакета не більше 200 кг. Зміст міді по масі в представницької пробі, не менше 99,9 %.
Мідь 4	Лом і відходи змішані з лудінням і пайкою	Не містить неметалічних домішок, інших кольорових і чорних металів. Без вологи. Вихід металу по масі не менше 92 %. Засмічення не більше 6 %, в т.ч. залізо не більше 0,5 %. Зміст міді по масі в представницької пробі, не менше 99,5 %.

Продовження таблиці 1

1	2	3
Мідь 5	Легкий мідний змішаний брухт без обпаленої мідного дроту: деталі холодильних агрегатів, котушки (включаючи мідні радіатори)	Гальванічні джерела не допускаються. Вихід металу по масі не менше 88 %. Засмічення не більше 10 %, в т.ч. залізо не більше 5 %. Зміст міді по масі в представницької пробі, не менше 99,5 %.
Мідь 6	Лом мідної емальованому, лакованої дроту в бавовняної ізоляції. Марки: M00, M0, M1	Зав'язаний в бухтах або пакетах. Не містить інших кольорових і чорних металів. Металургійний вихід металу не менше 96 % мас. Засміченість не більше 4 % мас. Розмір пакета, мм, не більше: 800x500x400. Маса пакета не більше 200 кг. Зміст міді по масі в представницької пробі не менше 99,9 %
Мідь 7	Мідна лакована дріт в ізоляції з скловолокна і паперу. Марки: M00, M0, M1	Ув'язана в бухтах або пакетах. Чи не засмічена іншими неметалевими матеріалами, чорними і іншими кольоровими металами, без вологи. Металургійний вихід металу не менше 96 % мас. Засміченість, % мас., Не більше 4 % мас. Розмір пакета, мм, не більше: 800x500x400 Маса пакета не більше 200 кг. Зміст міді по масі в представницької пробі не менше 99,9 %.
Мідь 8	Мідна крихта з голою нелудженою міддю. Марки: M0, M1	Чи не засмічена іншими неметалевими матеріалами, чорними і іншими кольоровими металами, без вологи. Мінімально допустимий діаметр 0,5 мм. Металургійний вихід металу не менше 98 % мас. Засміченість не більше 2 % мас., в тому числі залізом не більше 1 % Зміст міді по масі в представницької пробі не менше 97,5 %.
Мідь 9	Стружка чистої міді Марки: M00, M0, M1, M2, M3	Без наявності інших кольорових металів. Вихід металу по масі не менше 98 %. Засміченість за масою не більше 2 %, в тому числі масла і вологи не більше 1,5 %. Зміст міді по масі 99,5 %.
Мідь 11	Змішаний низькоякісний мідний скрап	Не містить дроти без ізоляції, хлоридів міді, великих двигунів. Вихід металу по масі не менше 12 %. Засміченість за масою не більше 88 % При меншому вмісту міді - за згодою сторін.

Продовження таблиці 1

1	2	3
Мідь 12	Шлаки мідні, пил, зола, пічні виломки, сміття, козли	Вихід металу по масі не менше 10 %. Зміст міді по масі не менше 8 %. Маса окремих кусків не більше 500 кг. При меншому вмісту міді - за згодою сторін.
Мідь 12	Шлаки мідні, пил, зола, пічні виломки, сміття, козли (електролітний шлам)	Вихід металу по масі не менше 10 %. Зміст міді по масі не менше 8 %. Маса окремих кусків не більше 500 кг. При меншому вмісту міді - за згодою сторін.
Мідь 13	Скрап з ізольованих мідних проводів і кабелю, крім металобрухту виду «Мідь 6»	Скрап з кабелю і мідного дроту кабелю з різними видами ізоляції. За згодою сторін.

Брухт і відходи міді, що надходять в відділення вогневого рафінування, повинні пройти контроль на вибухонебезпечність. Відмітка про проведення контролю проводиться контролером брухту в журналі передачі ломів і плавильником в плавильної карті.

В якості основного палива при виробництві анодів з міді вогневого рафінування використовується природний газ. В якості резервного палива використовується дизельне паливо.

В якості покривного флюсу використовується вугілля деревинне за ДСТУ 7657-84. Флюс покривний. Призначення флюсу – захист розплавленого металу від окислення і чаду. Допускається застосування флюсів інших складів, що володіють рівноцінними властивостями.

У процесі отримання міді вогневого рафінування застосовуються такі допоміжні матеріали: каолін, картон азбестовий, фосфориста мідь, пісок формувальний, скло рідке, графіт кристалічний марки, сода кальцинована, магнезитовий порошок, колоди зеленої деревини для розкислення розплаву.

Вимоги, що пред'являються до колод зеленої деревини: - колоди повинні бути свіжозрубани, без гілок, довжина 3...4 метри, діаметр 180...300 мм, рівні по довжині.

Всі вихідні матеріали, одержувані від постачальників, повинні мати супровідну документацію – сертифікат якості, паспорт, що підтверджують їх відповідність нормативним документам.

При виробництві анодів з міді вогневого рафінування застосовується наступне технологічне обладнання:

- полум'яна відбивна поворотна піч, ємністю 8,0 т;
- полум'яна відбивна поворотна піч, ємністю 9,4 т;
- спеціальна завантажувальна візок і завантажувальний стіл;
- захоплення для вантаження пакетованого брухту на завантажувальний стіл;
- дизельний автонавантажувач вантажопідйомністю 3 т з комплектом насадок для обслуговування печі;
- кран-балки, вантажопідйомністю 2.0 т;
- кран-балки, вантажопідйомністю 3.2 т;
- кран-балка, вантажопідйомністю 1,0 т;
- розливний ківш ємністю 1 т .;
- виливниці для розливання анодів з системою підведення повітря;
- пристосування для виїмки анодів з виливниць і їх транспортування;
- молоток рубальний;
- пневматична шліфувальна машинка;
- ваги ТВП-3;
- система припливно-витяжної вентиляції включає в себе: газоходи, фільтри, вентилятори, КіП і системи контролю і сигналізації.

Основні характеристики полум'яно-відбивної печі ППД 8-1-0-0-0ПС:

Внутрішній розмір завантажувального вікна	(900×750) мм.
Номінальна ємність	8 тон міді.
Продуктивність	до 27 т/добу.
Паливо	природний газ / диз. паливо.
Вага брутто з (футеровкою)	50 000 кг.
Габаритні розміри	(3500×3200×4800) мм.

Електроживлення

3-х фазне, 380 В, 50 Гц.

Основні характеристики полум'яно-відбивної печі ППД 10710-0-0-0ПС:

Внутрішній розмір завантажувального вікна	(900×750) мм.
Номінальна ємність	9,4 тон міді.
Продуктивність	до 27т/сутки.
Паливо	природний газ / диз. паливо.
Вага бруто з (футеровкою)	50 000 кг.
Габаритні розміри	(3500×3200×4800) мм.
Електроживлення	3-х фазне, 380 В, 50 Гц.

Для механізації завантаження сировини в піч використовуються завантажувальні столи спеціальної конструкції і спеціальні захватні пристрої для завантаження шихти на завантажувальний стіл.

Рафінований розплав розливають в комплект мідних виливниць, використовуючи ківш ємністю 1 т (рис.). Основні елементи розливного ковша (рис. 2.2) - це корпус 1, траверса 2 і футерування 3.

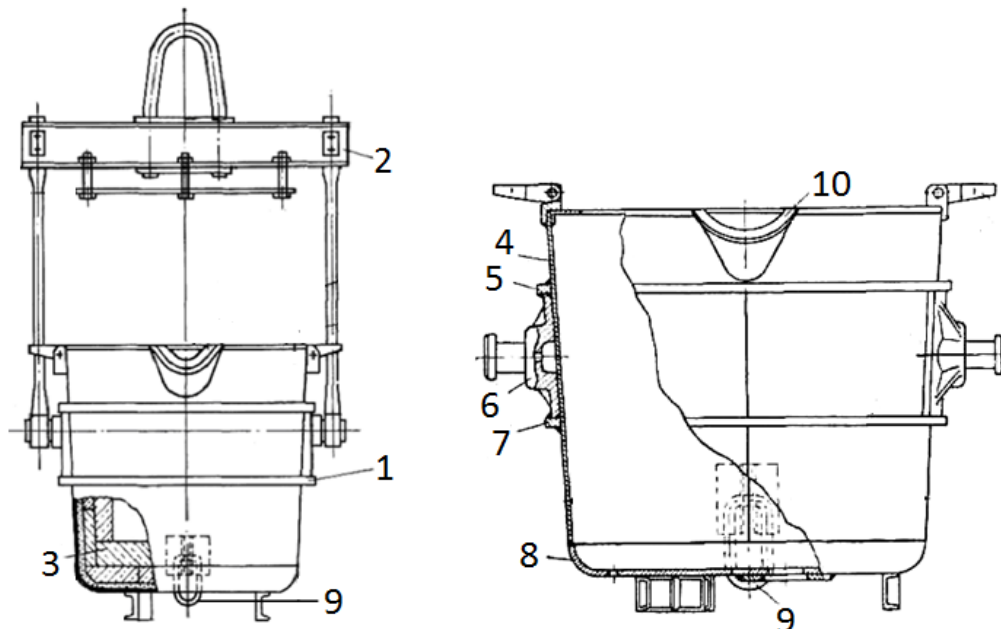


Рисунок 2.2 – Розливний ківш ємністю 1 т.

Корпус ковша складається з кожуха 4, днища 8, зливного носку 10, кантувальної скоби 9 і елементів цапфового поясу - верхнього ребра жорсткості 5, цапфової плити 6 і нижнього ребра жорсткості 7.

Кожух ковша виготовляють із зварених в стик листів. За формою - це усічений конус. Невелика конусність в межах від 1:12 до 1: 7 позитивно впливає на стійкість футеровки, так як при такій формі легко видаляти застигли залишки шлаку, настилу. Також зменшується небезпека пошкодження футеровки. Крім того, при конусній формі полегшується видалення зношеної футеровки. У верхній частині кожуха приварюють кільце жорсткості 8, яке надає необхідну жорсткість кожуха і утримує футеровку від випадання при перекиданні ковша.

Цапфовий пояс, що знаходиться в середній частині кожуха, призначений для розвантаження його від згинальних моментів, що виникають на цапфах при підйомі краном навантаженого ковша. Елементи цапфового поясу, так само як і зона переходу від днища до кожуха, являють собою найбільш навантажені частини ковша, і в них виникає найбільше напруги. Тому від правильного вибору їх конструкції і розмірів значною мірою залежать надійна і довговічна робота ковша, і його маса. Основним несеним елементом служать два ребра жорсткості 5 і 7 прямокутного перетину, які по всьому периметру приварені до кожуха і цапфових плит. Жорсткість цих ребер значна, тому вони майже повністю розвантажують кожух від згинальних моментів. Цапфові плити виготовляють литими або кованими. Литі плити виконують заодно з цапфами. З огляду на недостатню надійність і відносно великої маси їх застосовують рідко і головним чином на ківшах невеликої ємності. Положення осі цапф по висоті ковша визначається правилами техніки безпеки, згідно з якими центр тяжіння навантаженого ковша повинен знаходитися не менше ніж на 200 мм нижче осі цапф. Таке розташування осі, навколо якої відбувається кантування ковша, охоронить його від випадкового перекидання при транспортуванні. На практиці

положення центра ваги може сильно відрізнятись від розрахункового (внаслідок неправильної кладки футерування, наявності настилів та ін.).

У кожусі ковша повинні бути передбачені наскрізні отвори діаметром 10...12 мм, рівномірно розташовані по всій поверхні з кроком 300...400 мм. Ці отвори призначені для видалення вологи, що випаровується з футерування під час її сушіння, завдяки чому запобігається місцеве випинання футерування і її руйнування.

Днище ковша. У розливних ківшах знаходять застосування плоскі і сферичні днища різних типів. У зоні переходу днища в кожух під дією ваги металу і футерування виникають місцеві напруги, величина яких буде тим менше чим більш плавно виконаний перехід. Оскільки в плоских днищах сполучення з кожухом виконано під прямим кутом або з невеликим заокругленням, то місцеві напруги в зоні сполучення досягають дуже великих значень, тому плоскі днища доводиться виконувати більшої товщини, а отже, і більш важкими, ніж сферичні днища однакових діаметрів, що працюють в однакових умовах. Однак в ківшах малої місткості переважне поширення знайшли плоскі днища. Це пояснюється тим, що виготовляти плоскі днища значно простіше і дешевше, ніж сферичні днища, а відносне зниження маси при виготовленні сферичного днища невеликих розмірів порівняно невелика.

Кантувальна скоба 9 призначена для перекидання ковша при зливі розплаву, що залишається після розливання, або для аварійного зливу всього розплаву.

Для обслуговування печі застосовується наступний інструмент:

- шумівка для скачування шлаку;
- «ложка» для відбору проб;
- лом для чищення футерування печі, ківшу, розливного жолоба;
- виливниці для відбору проб;
- відбійний молоток з комплектом насадок для «холодних» ремонтів печі.

Перед початком роботи, а також після зливу черговий плавки повинен оглянути внутрішню футеровку печі з метою перевірки справності футерування, вузла і пальникових пристроїв.

Всі виявлені дефекти або роз'їдені місця футеровки ретельно закладають сумішню магнезитового порошку з рідким склом в співвідношенні: 90 % - магнезитового порошку і 10 % - рідкого скла. Огляд футерування печі виробляє плавильник. Про всі несправності на печі повідомити майстру і черговому персоналу (електрику, слюсарю).

Поріг печі підсипати формувальних піском.

«Ложку» для відбору проб прогривають до відсутності слідів вологи.

Перед початком розливання перевірити справність розливного пристрою шляхом огляду і випробування окремих вузлів.

Перед розливанням все виливниці повинні бути підготовлені до розливання в них рідкого металу:

- перевірити горизонтальність установки виливниць;
- перевірити на працездатність штовхачі для виїмки анодів з виливниць;
- очистити від старого антипригарного покриття;
- область штовхачів виливниць закрити сумішню формувального піску з рідким склом;
- на поверхню виливниці нанести антипригарне покриття;
- просушити і прогріти виливниці газовим пальником.

Перед розливанням перевірити льоточний вузол. У разі якщо льотка зашлакована або забита, необхідно її прочистити дерев'яної жердиною або пропалити летку сталевий трубкою, приєднаної до балона з киснем за допомогою спеціального шлангу. Перед роботою з киснем перевірити відсутність масла в зоні робіт.

Після кожної розливання оглядати жолоби, в разі виявлення руйнувань футерівки зробити ремонт з впровадженням шамотного цегли і вогнетривка

розчину на основі магнезитного порошку. Перед розливанням жолоб необхідно просушити і розігріти за допомогою переносної газового пальника.

Після кожного розливання оглядати розливний ківш, в разі виявлення руйнування футеровки розливного носка зробити ремонт з використанням шамотного цегли і вогнетривкого розчину на основі магнезитового порошку, якщо руйнувань зазнали в футеровці безпосередньо ківш необхідно провести заміну розливного ківша на резервний. Перед розливанням розливний ківш необхідно почистити від застиглого на його стінках шлаку просушити і розігріти на стенді для розігріву ківша.

Аноди з міді вогневого рафінування є сировиною для отримання катодів мідних на ділянці по виробництву міді електролізом водних розчинів.

Аноди з міді вогневого рафінування випускаються відповідно до встановлених геометричних розмірів (рис. 2.3) і повинні відповідати вимогам за хімічним складом (табл. 2).

На рисунку 2.3 представлена коротка технологічна схема вогневого рафінування міді Запорізького заводу кольорових сплавів.

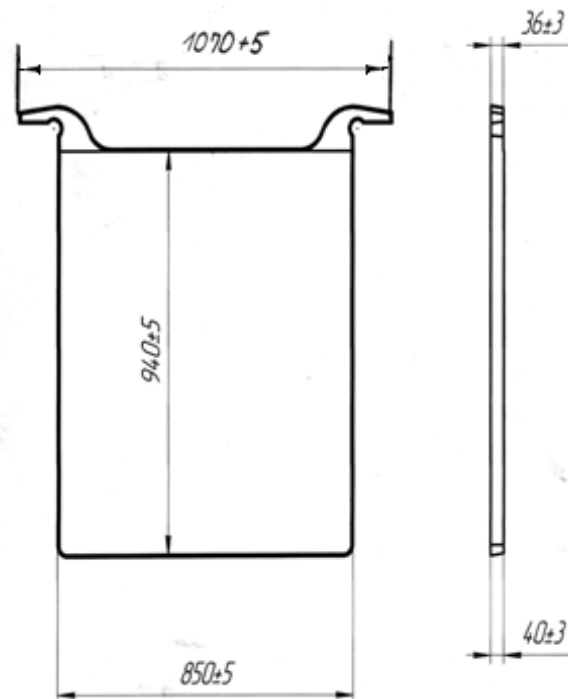


Рисунок 2.3 – Геометричні розміри мідного анода

Таблиця 2.2 – Хімічний склад мідних анодів

Хім. елемент	Cu	As	Sb	Ni	Pb	Zn	Fe	Sn
Вміст, %	не менее	max	max	max	max	max	max	max
	99,3	0,002	0,02	0,1	0,3	0,03	0,01	0,1
Хім. елемент	S	Mn	P	Si	Cd	Co	O	Bi
Вміст, %	max	max	max	max	max	max	max	max
	0,005	0,0013	0,006	0,002	0,01	0,003	0,17	0,0005

Технологічний процес виробництва включає в себе наступні основні операції (рис. 2.4): прогрів печі; завантаження в піч шихти; розплавлення; відбір проби на хімічний аналіз; окислення домішок продувкою повітрям; зняття шлаку; «дразнення» (розкислення, відновлення) розплаву; розливання в анодні виливниці; очищення від шлаку і гарячий ремонт всередині пічного простору і льоточного вузла.



Рисунок 2.4 – Технологічна схема виробництва мідних анодів в печі вогневого рафінування

Підготовлену для плавки шихту завантажують на завантажувальний стіл за допомогою захоплення або вручну, встановлюють його на завантажувальний візок за допомогою кран-балки. Разова порція завантаження не більш як 1000 кг. За допомогою дизельного автонавантажувача зі спеціальною насадкою завантажують шихту в піч. Чергову порцію шихти завантажують, не чекаючи повного розплавлення попередньої завалювання. Під час роботи необхідно постійно стежити за показаннями приладів, за процесом плавки, підтриманням атмосфери в печі, станом печі і аварійною сигналізацією.

У процесі завантаження ломів і відходів міді в піч виробляють їх контроль на вибухонебезпечність. Вибіркова перевірка брухту і відходів на вибухонебезпечність не допускається.

При виявленні в завантаженому брухті і відходах незнешкоджену вибухонебезпечних предметів (трубки, змійовики, судини, резервуари, балони, амортизатори, бочки та ін.) Припиняють роботу і повідомляють майстру для вжиття заходів.

Виявлені вибухонебезпечні предмети вилучаються з завантажувальних брухту і переносяться під наглядом контролера брухту в спеціально відведене місце для знешкодження.

Видалення вибухонебезпечних предметів (крім брухту військової техніки) виробляють робітники, що пройшли спеціальне навчання, які перед початком роботи повинні бути проінструктовані в установленому порядку про запобіжні заходи при проведенні цих робіт.

Після розплавлення всієї шихти, що завантажилася відбирають пробу на хімічний аналіз. Результат хімічного аналізу порівнюють із заданим хімічним складом анодів мідних, якщо вміст домішок Fe, Ni, Zn, Sn, S, Mn, Si перевищує вказані значення, то проводять процес окислення металу.

Окислення. Окислення міді в процесі рафінування полягає в продуванні через розплавлений метал стисненого повітря. Процес окислення проводять при повному розплавленні завалювання шихти і досягненні

температури розплаву 1150...1200 °С. Замір температури виробляють хромель-алюмелевою термопарою. Повітря вводиться по сталевій трубі, внутрішнім діаметром 20 мм, приєднаної з'єднувальним шлангом до магістралі стиснутого повітря. Для проведення операції окислення через завантажувальний вікно прогрівають робочу частину сталеві труби в пічному просторі печі «до красна», занурюють цей кінець труби на глибину 100...200 мм від поверхні розплаву і відкривають вентиль подачі стисненого повітря.

Для скріплення оксидів домішок завантажують на дзеркало металу просушений кварцовий пісок, плавиковий шпат. При проведенні продувки підтримують атмосферу окиснення в печі відповідно до режимної карти (співвідношення газ / повітря = 0,9).

Після ошлаковання всіх домішок, скачують шлак з дзеркала металу в печі через завантажувальний вікно за допомогою дерев'яного скребка і відбирають пробу на хімічний аналіз. При незадовільному хімічному аналізі (вміст домішок перевищує допустимий) - продовжують окислення розплаву до отримання необхідного змісту міді і домішок.

Відновлення міді. Окислена мідь не може бути застосована для відливання анодів і виливниць, так як вони будуть дуже крихкими. Для повернення міді пластичності і видалення закису міді з розплаву виробляють процес відновлення її вуглеводнями і воднем, які виходять при операції «дразнення» (відновлення) міді. Процес відновлення виробляють при температурі футеровки 1150...1250 °С.

Для створення «дразнення» міді дзеркало металу покривають деревним вугіллям і через завантажувальний вікно, за допомогою автовантажувача, в розплавлений метал занурюють колоду «зеленої» деревини. При зіткненні з металом колоду піддається перегонці, в результаті чого утворюється велика кількість відновлювальних продуктів. Дерево обвуглюється, продукти перегонки у вигляді бульбашок проходять через розплавлений метал, частково відновлюють його у ванні і викидають бризки металу до склепіння

печі. Робочий простір заповнене відновними газами, які є продуктами перегонки дерева, а також продуктами перегонки незгорілого палива, так як при «дразненні» спалювання палива проводиться із значним недоліком повітря. Окислена мідь в бризках, проходячи через відновну атмосферу робочого простору печі, вступає в реакцію з газами і потрапляє знову в ванну вже в значній мірі відновленої. При проведенні розкислення підтримувати відновну атмосферу в печі, згідно режимній карті (співвідношення газ / повітря = 1,1).

Закінчення процесу відновлення визначають по зламу проби трапецієподібного поперечного перерізу 10×10 мм² довжиною 100 мм., Порівнявши структуру і відтінок зламу проби з еталонним зразком:

- злам проби окисленої міді має цегельно-червоний колір, і крупнокристалічного гіллясту структуру, ламається без особливого зусилля;
- злам проби відновленої міді набуває світло-рожевий колір, шовковистого блиску і тонко кристалічних структуру. Проба стає в'язкою і пластичної;
- злам проби міді має витягнуті стрілки, такий метал необхідно заново окислити.

Після закінчення процесу відновлення відбирають пробу на остаточний хімічний аналіз і визначення вмісту кисню.

При необхідності операції продувки і «дразнення» повторюються. Після отримання задовільних результатів аналізів проводиться розливання міді. Перед наповненням розливного ківша міддю в нього завантажують фосфористу мідь - з розрахунку до 1 кг/т. для додання розплаву властивості рідкоплинності.

2.2 Методи розливання анодів

Лиття анодів, що є сполучною ланкою між піро- і гідрометалургії міді, робить істотний вплив як на хімічне, так і на фізичне якість анодів, що в

подальшому визначає процеси анодного розчинення при електролітичному рафінуванні [14-19].

Аноди повинні володіти певним фізичним і хімічним властивостями, щоб забезпечити рівномірне розчинення анода і досягнення високого виходу по струму, низького споживання енергії, низький рівень анодного скрапу разом з високою якістю катода. Фізичні властивості анода для забезпечення рівномірного розчинення полягають повинні бути наступними: гладка поверхня, рівномірний вага і товщина, мінімальні крайові ефекти, мінімальне спотворення тіла анода і виступів, а також однорідну структуру. Хімічні властивості мідного анода впливають на його очищення, однак розподіл хімічних елементів всередині анода має бути якомога більш однорідним для забезпечення рівномірного розчинення анода, що також залежить від процесу лиття.

Швидкість охолодження, яка визначає розмір зерна і мікроструктуру, робить істотний вплив на розподіл елементів. Дефекти лиття можуть викликати непостійне відстань між електродами, що може привести до виникнення коротких замикань, зниження виходу за струмом і нерівномірне катодного осадження. Кількість анодного скрапу є високим і нерівномірним, що призводить до більш високих вимог переплавки і ускладнює автоматизацію.

2.2.1 Отримання анодів на ливарному колесі

Найбільш поширеним методом є лиття анодів на ливарних колесах, не дивлячись на наявні у даного методу недоліки [16]:

- коливання у вазі і товщині анода;
- різні ефекти на кордоні зони кристалізації (наприклад, утворення пор, накопичення оксидів і формувальних частинок);

- погана якість поверхні: поверхня «запалена», має плавники, викривлення, нерівності поверхні через вихід газу під час лиття та інших дефектів лиття, включаючи освіту оксидів на поверхні анода;
- численні включення Cu_2O в обсязі анода;
- різні поверхневі структури у сторін анода, звернених до повітря і до виливниці;
- адгезія матеріалу виливниці, яка може впливати на появу включень, які випадають в шлам під час електролітичного рафінування.

Лиття анодів на ливарному колесі є автоматизований процес, в якому виливниці переміщуються на круглому ливарному столі перед ливарним жолобом. Рідка мідь тече з анодної печі по жолобу в проміжний жолоб. Звідти його заливають у розливний пристрій, а потім в горизонтальні мідні форми, розташовані на ливарному колесі і які покривають обмазкою для запобігання прилипання анодів. Процес затвердіння прискорюється водяним охолодженням. Отже, досягається механізація процесу. Відлиті аноди за вушка підвішуються в резервуар з водою, де вони остигають до 100 °С. Потім аноди знімаються і складаються. Перед повторним використанням виливниць вони покриваються обмазкою. Основними частинами ливарного колеса є ливарний і дозуючий агрегат, що охолоджує блок, система підйому анодів з охолоджуючим баком і укладальником, аварійний система підйому і вузол для нанесення покриття.

Як правило, система управління литтям регулює кут нахилу і швидкість заливки ливарного ківша. Оптимізована швидкість заливки зменшує розбризкування і створює добре сформовані виступи без ребер або чашок. При виливання з ливарного жолоби подача розплаву контролюється за допомогою контролю траєкторії і швидкості лиття, а також його ваги. Для лиття ливарний жолоб, який оснащений датчиками ваги, нахилений так, щоб розплавлений метал протікав через носик у виливницю. Виливання зупиняється, коли вага ливарного жолоби зменшується на заданий вага анода. Після заповнення однієї виливниці колесо повертається в таке

становище. Плавний старт і гальмування руху дуже важливі, щоб уникнути коливань рідкої міді. Рівномірний виливання може бути досягнутий шляхом повільної заливки (що може зробити етап лиття вузьким місцем в загальному процесі) або з використанням спеціально сформованих ливарних жолобів. Використовуються ливарні колеса з різною кількістю виливниць і, отже, продуктивності. Використання більш великих ливарних коліс для досягнення більш високої продуктивності має сенс тільки до певного масштабу, так як для їх прискорення і гальмування потрібні більш великі потужності.

Альтернативою одному великому ливарному колесу (рис. 2.5) є використання двох ливарних коліс меншого діаметру, на яких аноди ллюються з одного джерела (рис. 2.6).



Рисунок 2.5 – Загальний вид ливарної машини для розливання анодів карусельного типу з одним колесом [20]

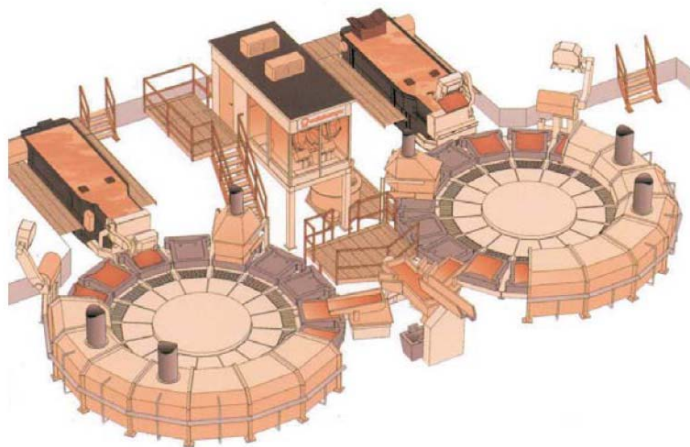


Рисунок 2.6 – Принципова схема ливарної машини з двома ливарними колесами [16]

Переваги двоколісної ливарної машини в порівнянні з одним великим колесом [16]:

- збільшення тривалості циклу (збільшення часу затвердіння);
- низька швидкість обертання;
- зниження швидкості прискорення і уповільнення;
- менше вимагає простору;
- більш повільне охолодження анодів;
- несправність одного колеса не призводить до повної зупинки виробництва, знижується тільки продуктивність ливарної машини.

Ливарні виливниці піддаються тепловому напрузі через розплавленої міді і охолоджуючої води і, можливо, побічних реакцій між анодною міддю і домішками. Тут основними ознаками зношення є міжкристалічні тріщини і корозія, а також спотворення виливниці. Знос, викликаний потоком розплавленої міді, проявляється як борознисті поверхні, які призводять до хвилеподібним увігнутим порожнинах в виливниці з боку анодів, що перешкоджає вилучення анода з виливниці. Іншою ознакою зносу є спотворення, викликане тепловим напругою, що призводить до опуклим анодам.

Як матеріали для анодних виливниць застосовують анодний або катодний мідь, деякі мідні сплави. Хімічний склад використовуваного матеріалу визначає його теплопровідність і, отже, впливає на термін служби виливниць і затвердіння анода.

Обмазка виливниці дозволяє швидко витягати анод з форми. Вона не повинна приставати до анода і не реагувати з міддю, і вона не повинна заважати процесу електролітичного рафінування, тому що під час електролітичного рафінування вона виливниці стає частиною анодного шламу. Адгезія обмазки виливниці може привести до забруднення катода і утворення дендритів. Обмазка виливниці складається з твердої суспензії в рідкому середовищі (вода). $BaSO_4$ є найбільш поширеним матеріалом; інші обмазки можуть включують оксид алюмінію, суміш $BaSO_4$ і глинозему,

глину (синтетичну), кісткову золу, шамотна розчин, графітовий порошок, TiO_2 , кремнезем, сажу, вапно або їх комбінації. Відповідними сполучними є каніфоль, копав, гуміарабік, клей або желатин.

Кристалізація анодів на ливарному колесі прискорюється шляхом водяного охолодження виливниць, а пізніше - самих анодів. Оптимізація розпилувальних насадок і, отже, рівномірне охолодження допомагає звести до мінімуму геометричні спотворення. При температурі близько $700...900\text{ }^\circ\text{C}$ аноди виштовхують з виливниць за допомогою штовхають штифтів і витягуються з форми за допомогою витягає пристрою. Однак витяг анода часто викликає спотворення, коли аноди прилипають до прес-формі, і вушка також можуть бути погнуті. Пристрій, що витягає, переносить гарячий анод в резервуар з водою або в камеру водяного охолодження, де анод охолоджується до $70...100\text{ }^\circ\text{C}$.

Коли аноди, отримані на ливарних колесах, охолоджуються в резервуарах з водою, з анода опадає певні речовини, а саме - частинки, що прилипають, таких як оксиди або обмазка виливниці, які забруднюють воду, що охолоджує. Ці речовини накопичуються на дні резервуара і повинні регулярно видалятися. 1000 т анодів призводять до утворення близько 400 кг (приблизно 1 м^3) таких речовин.

Процес охолодження і кристалізації анода дуже важливий, оскільки для запобігання утворення поверхневих оксидних лусочок необхідно швидке охолодження (спочатку в прес-формі, а потім в резервуарі для води).

Вміст кисню в анодній міді знижується за рахунок зменшення в анодній печі при досягненні кінцевого вмісту кисню після рафінування $0,05...0,3\%$. Однак, незважаючи на ці зусилля, під час лиття анодів вміст кисню збільшується. Це поглинання кисню відбувається, зокрема, через розбризкування рідкої міді і поглинання повітря рідкої міддю при виливання в ливарний жолоб, а також в анодний виливницю. Для операцій електрорафінування важливо, щоб вміст кисню в аноді було постійним.

Пальники, які забезпечують відновну атмосферу, мінімізують поглинання кисню під час заливки і лиття.

2.2.2 Метод безперервного стрічкового лиття анодів

Безперервне стрічкове лиття анодів почалося в 1960-х роках і в подальшому поліпшувалося щодо конструкції анода, його різання і продуктивності процесу [16]. У сучасному процесі безперервного стрічкового лиття анодна мідь подається в ливарну піч, яка представляє собою піч безперервної дії. З ливарної печі анодна мідь транспортується через трубчастий вихід в проміжний розливний пристрій, а потім в двохпоточний розливний пристрій (рис. 2.7 і 2.8).

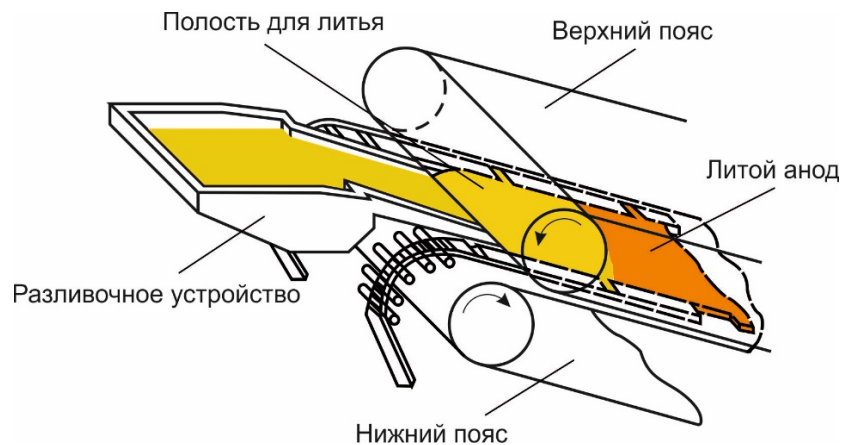
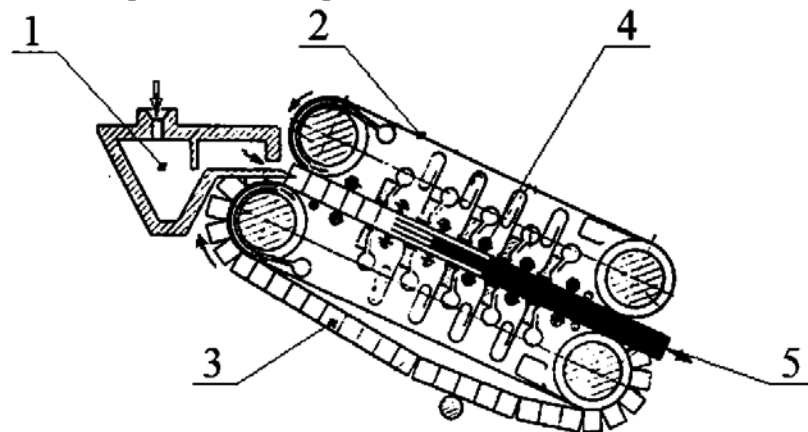


Рисунок 2.7 – Схематичне зображення подачі розплавленої міді в ливарну машину

Метал розподіляється рівномірно на нижньому поясі і надходить в рухому ливарну виливницю. Широкий ливарний жолоб забезпечує спокійний і нетурбулентний потік в області виливниці. Потік металу регулюється автоматичною системою контролю рівня. Рівень лиття, а також швидкість лиття підтримуються постійними. Дві нескінченні сталеві ливарні стрічки, що обертаються, злегка нахилені вниз, утворюють дно і верхню частину форми. Вони підтримуються валами роликів для забезпечення абсолютно

плоских анодів. Їх задні поверхні безперервно охолоджуються високошвидкісним потоком води.



1) контейнер; 2) сталева стрічка; 3) ланцюг; 4) компенсуючі ролики; 5) безперервно лита заготівка

Рисунок 2.8 – Схема машини безперервного лиття HAZELETT [21]

Сторони виливниці утворені двома нескінченними металевими блоками ребер-перемичок, висота яких визначає товщину анода. Спеціально сформовані блоки ребер-перемичок з механічно обробленими порожнинами для анодних вушок (рис. 2.9) утворюють ланцюг. Постійно контролюється стан анодних вушок. Блоки під вушка анодів з двох сторін розливного пристрою синхронізуються шляхом нагрівання або охолодження ребер-перемичок з метою регулювання відстані між окремими блоками термічно. Вушка мають половину товщини анода і мають скіс на нижній поверхні, який забезпечує контакт анода з анодною шиною.

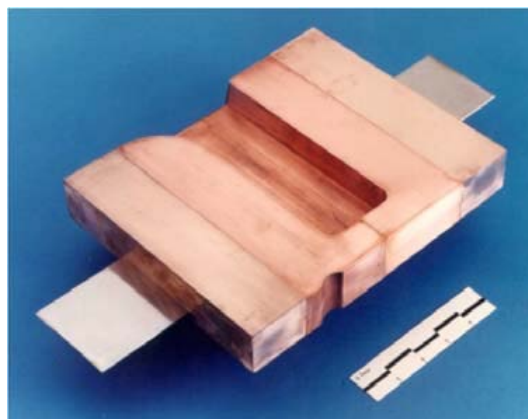


Рисунок 2.9 – Блок ребра-перемички для лиття анодного вушка

Отримана пластина розрізається після виходу з розливного пристрою гідравлічним зрушенням, який переміщається разом з анодною плитою (рис. 2.10). У охолодному тунелі аноди охолоджуються однаково по обидва боки за допомогою розпилювальних форсунок, а потім складаються.



Рисунок 2.10 – Різка безперервно литих анодів

Таку систему безперервного лиття мідних анодів встановили тільки шість переробних мідь заводів в світі, з них тільки три діючих: Гресик, Індонезія; Онахама, Японія; Кідд-Крік, Канада; закриті заводи: МКМ, Німеччина; ІМІ, Великобританія [16].

Ця система безперервного лиття має такі переваги:

- потрібно менше простору;
- гарна якість анода: висока щільність, хороша і рівна структура, низька пористість, гладка поверхня і рівномірною товщиною анода;
- геометрія, поверхня анода і рівномірність ваги краще, ніж у ливарного колеса;
- рівномірний розподіл домішок;

- виробництво тонкого анода;
- високі швидкості лиття;
- відсутність додаткової обробки.

Різниця в якості між технологією ливарного колеса і технологією ливарної стрічки залежить від управління технологічним процесом: добре керований процес ливарного колеса може створювати аноди того ж якості, що і погано контрольований процес ливарної стрічки. Експлуатаційні витрати вище для процесу ливарної стрічки.

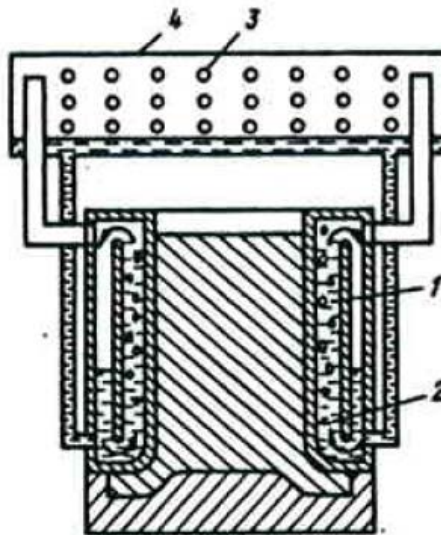
2.2.3 Лиття в вертикальній виливниці

Анодне лиття в вертикальній виливниці досліджувався тільки в лабораторних умовах [16]. Вказується, що немає повідомлень про промислове застосування даного способу, незважаючи на те що він, в порівнянні з розливанням на ливарному колесі, наприклад, дозволяє створювати більш однорідні умови охолодження і більш однорідний розподіл елементів.

Якщо ливарне колесо було обладнано вертикальними виливницями, то кількість виливниць збільшиться, і стануться зміни в самому процесі лиття. Лиття анода в вертикальній виливниці (рис. 2.10) і без охолодження в лабораторному масштабі (аноде: 100x80x10 мм) досліджувалося Черноморовим і ін. Цей метод показує високу геометричну точність, хороша якість поверхні і високу щільність, рівномірний розподіл елементів по всій висоті злитка. Повідомляється, що розподіл Ni в вертикально вилитих анодах є майже постійним по висоті лиття. Ni об'єднується з киснем і утворює NiO, який концентрується поблизу включень Cu_2O .

Виливниці охолоджується з використанням принципу теплою трубки (рис. 2.11). Кожна з двох знімних секцій виливниці оснащена охолоджуючою сорочкою, яка частково заповнена проміжним теплоносієм. Виливницю охолоджують шляхом кипіння цього проміжного теплоносія з наступним

конденсацією пара на охолоджених поверхнях трубки в конденсаційній камері. Пар виділяє тепло в камері конденсації при конденсації газоподібних холодоагентів (повітря). В результаті досягається замкнутий цикл для теплопередачі через приховану теплоту випаровування проміжного холодоагенту. Підігріває повітря повертається в піч, що сприяє зниженню витрати палива під час процесу лиття.



1) охолоджуюча сорочка; 2) проміжний теплоносій; 3) охолоджені поверхні; 4) конденсаційна камера

Рисунок 2.11 – Вертикальна виливниця з охолодженням конденсаційним газом

Подальші дослідження анодів, відлитих в вертикальну виливницю з водяним охолодженням, були виконані Антрековичем та ін. Розподіл елементів і, отже, поведінка розчинення при електролітичному рафінуванні додатково поліпшувалося з допомогою магнітного перемішування.

2.2.4 Розлив міді в виливниці в умовах ТОВ «ЗЗКС»

Розлив міді в виливниці проводиться ковшем, ємністю одна тонна. Перед розливанням розігрівають до «красна» ківш і підігрівають виливниці.

Заливку металу до виливниці з ковша виробляють протягом 15 секунд, не допускаючи розбризкування металу.

Для наповнення ковша металом, ківш з допомогою кран-балкою для перевезення рідкого металу транспортують до печі, підставляють ківш під зливний жолоб печі, виробляють нахил печі до наповнення ковша металом. Після наповнення ковша, повертають піч у вихідне положення і виробляють розливання міді в виливниці, попередньо знявши шлак в ковші. Заливку міді до виливниці виробляють до «переливу», маса анода (270 ± 15) кг. Після заливки міді в виливниці і кристалізації анода, витягають анод з виливниці за допомогою пневматичної системи виштовхування з двома чавунними штовхачами. Захоплюють анод пристосуванням для виїмки анода і транспортують кран-балкою в ванну з водою.

Після вилучення анода з виливниці, наносять на поверхню виливниці шар антипригарної фарби на основі каоліну, графіту і води. Після її висихання виробляють заливку міді в виливниці. Операцію підготовки виливниці повторюють після кожного виливка анода до повного зливу металу з печі. Розлив починається в першу виливницю від ванни охолодження. У разі утворення в виливниці розмитих заглиблень (ямок), закладають це місце сумішшю формувального піску з рідким склом.

Обробка відлитих мідних анодів. Всі аноди, що відповідають вимогам, піддаються обробці, а невідповідні вимогам – бракуються, причини браку реєструються в «журналі реєстрації невідповідностей». До обробки анодів включені наступні операції:

- очищення поверхні анода від антипригарної фарби, шлаку, і інших неметалічних включень за допомогою сталеві щітки по металу;
- видалення заплесов і «шишок» з поверхні анода і його вух за допомогою молотка або пневматичного молотка з рубильним зубилом;
- вирівнювання вушок анода, в разі якщо вони викривлені.

Аноди завантажуються в контейнери для транспортування їх на ділянку електролізу міді по 8 і по 9 штук по черзі, починаючи від сторони

контейнера з направляючими для стикування контейнерів. Завантаження і установка анодів проводиться в посадкові місця за допомогою спеціальної вантажопідійомної траверси.

3 ДОСЛІДНИЦЬКА ЧАСТИНА

Основною метою даної роботи є встановлення закономірностей розчинення мідного аноду, який кристалізувався за різних умов, під час електричного рафінування міді у розчині мідного купоросу у присутності сірчаної кислоти. Встановлення залежності впливу методу лиття на поведінку мідного аноду під час електролізу.

3.1 Матеріали для дослідження

3.1.1 Мідний анод

У дослідженнях використовувався промисловий мідний анод, відлитий в мідну виливницю в різних умовах кристалізації на ділянці вогневого рафінування «ЗЗКС». Розміри анода, мм: довжина 940 ± 5 ; ширина 850 ± 5 ; товщина $38,5\pm 2,5$; товщина «вух» $35,5\pm 2,5$ (рис. 2.2). Площа одного боку анода $0,799 \text{ м}^2$, середня маса анода 260 кг.

Хімічний склад мідного анода визначали за допомогою оптичного емісійного спектрометра Spectrolab LAV MB 05 A. Усереднений хімічний склад анодної міді, %: 0,029 Sn; 0,314 Pb; 0,019 Zn; 0,0004 P; 0,007 Mn; 0,033 Fe; 0,016 Ni; 0,0005 Te; 0,0003 Se; 0,001 As; 0,003 Sb; 0,0008 Bi; 0,006 S; 0,2 O₂; 99,36 Cu; інше - інші елементи.

3.1.1 Електролітичне рафінування

Відлиті в різних умовах мідні аноди прямували в промислові товарні ванни на електроліз. Електроліз міді на «ЗЗКС» ведуть в залізобетонних ваннах, футерованих всередині вінілпластовими листами. Габарити ванни внутрішні, мм: довжина 3720, ширина 1006, глибина 1200, товщина стінки 140.

При електролізі застосовується електроліт наступного складу: H_2SO_4 (вільна) 145...155 г/дм³, Cu (II) 43...47 г/дм³, хлор-іони 30...50 мг/дм³.

Сила струму у товарних ваннах складала 14 кА. Катодна щільність струму на товарних ваннах складає 260 А/м², анодна щільність струму – 280 А/м².

Аноди з ділянки виробництва міді вогневого рафінування транспортують в цех електролізу міді. Після зважування на платформних вагах аноди завозять в вантажний проліт. Кран-балкою, з використанням спеціальної борони, аноди завантажують в товарні ванни.

Після завантаження ванн анодами їх завішують катодними основами. Завіска катодних основ в ванну виробляють вручну. При завіска основ на серії встановлюють стелажі з підготовленими катодними основами. З стелажів основи переносять і завішують в ванни між анодами.

Вивантаження катодів виробляють при відключеною ванні і циркуляції електроліту. Кран-балкою за допомогою катодного борони катоди вивантажують і транспортують для промивання їх від електроліту в душ-ванну. Після промивання катоди укладають стопкою і направляють на зважування.

Вивантаження анодних залишків виробляють кран-балкою за допомогою анодної борони і транспортують в анодний душ-ванну для промивання їх від шламу. Промиті анодні залишки звальюють на проммайданчик і вручну укладають в стопки. Стопки анодних залишків обв'язують мідним дротом (при необхідності), зважують і направляють їх на переплавку в анодну піч.

3.1.2 Умови лиття анодів

Лиття анодів у дослідах здійснювали в трьох різних режимах.

У першому режимі («стандартному») лиття анодів здійснювалося за стандартною технологією, яку застосовують на ділянці вогневого

рафінування ТОВ «ЗЗКС». В цьому режимі примусовий нагрів або примусове охолодження виливниць не застосовували. Перші порції розплаву надходили в виливниці, що мають температуру навколишнього повітря (20...25 °С). У міру розливання анодів виливниці нагрівалися. Останні аноди виходили в нагрітих до 150 °С виливницях.

У другому режимі («охолодження») здійснювалося постійне охолодження виливниць технічною водою з температурою 15...20 °С. Для цього в виливниці були пророблені отвори, через які прокладені трубки, по яких подавали технічну воду. На верхню поверхню анода, яка контактує з повітрям, після припинення надходження розплаву до виливниці, подавали повітряно-водяну суміш через розпилювальні насадки для охолодження. Температура повітряно-водяної суміші перебувала в діапазоні 15...20 °С. Таким чином аноди кристалізувалися в охолоджених виливницях.

У третьому режимі («нагріву») здійснювався постійний нагрів виливниць теплим повітрям з температурою 100...150 °С, яке надходить від рекуператора печі вогневого рафінування, призначеного для підігріву повітря, яке потрапляє в піч. Підігріте повітря надходило в трубки, розташовані в виливницях. На верхню поверхню анода, що контактує з повітрям, після припинення надходження розплаву до виливниці, також подавали підігріте повітря через розпилювальні насадки. Таким чином, аноди кристалізувалися нагрітих виливницях.

3.2 Обладнання для досліджень

Для проведення експериментів застосовувалося наступне обладнання:

- полум'яно-відбивна піч ППД 8-1-0-0-0ПС, ємністю 8 т;
- полум'яно-відбивна піч ППД 10710-0-0-0ПС, ємністю 9 т;
- виливниці модернізовані;
- кран-балка вантажопідйомністю 5 т;
- спектрометр Spectrolab LAV MB 05A;

- рамний фільтр-прес, ефективна площа 20 м²;
- ваги платформні ТВП-5, вантажопідйомністю 5 т.

3.3 Методи аналізу та досліджень

Експерименти проводилися наступним чином.

Аноди, отримані в різних умовах, були завантажені в три товарні електролізні ванни. В одну ванну завантажували 34 аноди. Умови їх роботи не відрізнялися від умов роботи анодів у інших товарних електролізних ваннах.

Під час роботи робили три знімання катодів з ванн. Кожна партія катодів зважувалася. Після спрацьовування анодів (20...21 день) з ванн витягувалися анодні залишки, промивалися в анодній душ-ванні і зважувалися. Електроліт з ванн відкачувався за допомогою перистальтичного насоса і пропускався через фільтр-прес з метою відокремлення від нього шламу. Потім шлам витягувався з фільтр-преса і зважувався.

3.4 Результати проведених досліджень

Хімічний склад анодів, отриманих у різних умовах кристалізації наведено в табл. 3.1. Інші результати проведених експериментів наведено в табл. 3.2 і 3.3.

За даними експериментів встановлено, що умови лиття анодів (фізична якість аноду) впливають на процес електролітичного рафінування міді – на вихід отриманих продуктів: катодів, анодних залишків та шламу (табл. 3.3).

Лиття анодів у охолоджувані виливниці сприяє підвищенню виходу за струмом (вихід катодів) у порівнянні із стандартним режимом, але при цьому збільшуються втрати міді у результаті хімічного розчинення анодів – мідь переходить до електроліту.

Таблиця 3.1 – Хімічний склад дослідних анодів

Елемент	Режим кристалізації			Дозволений вміст домішки, не більше
	Стандартний	Охолодження	Нагрів	
Sn	0,04	0,02	0,06	0,1
Pb	0,22	0,15	0,05	0,3
Zn	0,02	0,01	0,02	0,03
P	0,002	0,002	0,001	0,006
Fe	0,001	0,001	0,001	0,01
Ni	0,08	0,08	0,02	0,1
As	0,002	0,002	0,001	0,002
Sb	0,011	0,007	0,003	0,02
Cd	0,003	0,002	0,003	0,01
Bi	0,0005	0,0004	0,0002	0,0005
Ag	0,012	0,010	0,003	-
S	0,003	0,003	0,004	0,005
O	0,154	0,144	0,137	0,17
Cu	99,47	99,56	99,70	не менш 99,3

Таблиця 3.2 – Матеріальний баланс використання анодів, отриманих у різних умовах кристалізації

Режим кристалізації	Загружено анодів, кг	Маса аноду, кг	Отримано, кг			
			католи	анодні залишки	шлам	хім. розчинення аноду
Стандартний	9490	279	7651	1670	36	133
Охолодження	9523	280	7852	1449	41	181
Нагрів	9483	278	7731	1603	31	123

Таблиця 3.3 – Вплив умов кристалізації анодів на вихід продуктів процесу електролітичного рафінування міді

Режим кристалізації	Вихід продукту, %			
	католи	анодні залишки	шлам	надійшло до електроліту
Стандартний	80,6	17,6	0,4	1,4
Охолодження	82,5	15,2	0,4	1,9
Нагрів	81,5	16,9	0,3	1,3

Однак хімічно розчинену мідь вилучають з розчину за допомогою ван «регенерації» і додатково отримують катода марки М0к (замість катодів марки М00к, які отримують у товарних ваннах).

Лиття анодів у нагріті виливниці сприяє зниженню виходу катодів у порівнянні із стандартним режимом, також знижуються втрати міді у результаті хімічного розчинення анодів.

Для задоволення вимог електролізу аноди повинні забезпечувати рівномірне розчинення, близьку відстань між анодами, зменшення часу завантаження, мінімальний вихід анодних залишків, оптимальний вихід по струму і виробництво високоякісного катода.

Структура анода пов'язана з розподілом елементів і визначає поведінку анода при розчиненні [15, 18]. Области затвердіння, виявлені в анодах, відповідають загальній структурі затвердіння в виливках (рис. 3.1). Затвердіння включає в себе освіту вигнутих кордонів розділу між твердою і рідкою фазами. Відхилення від умов рівноваги (наприклад, переохолодження і перенасичення) є рушійною силою фазового перетворення, що включає в себе два процеси – саме перетворення і механізм перенесення, які визначають швидкість кристалізації.

Під час затвердіння металів і сплавів кристалізація в основному визначається центрами кристалізації, а вони, в свою чергу, ступенем переохолодження. Більш висока переохолодження викликає збільшення центрів кристалізації і, отже, більш високу швидкість кристалізації. Напрямок падіння температури впливає на зростання кристалів - коли осі кристала збігаються з напрямом теплового потоку. Більш високі швидкості охолодження приводять до більш дрібним зернам, в той час як більш низькі швидкості охолодження генерують грубі і в основному стовпчасті кристали. Пористість також пов'язана зі структурою затвердіння.



Рисунок 3.1 – Структури затвердіння в виливках

Вплив швидкості охолодження на розмір і форму кристалів в сплаві твердого розчину показано на рисунку 3.2, де стрілка вказує на збільшену швидкість охолодження [18]. Більш високі концентрації розчиненого речовини також призводять до утворення більш дрібних зерен.

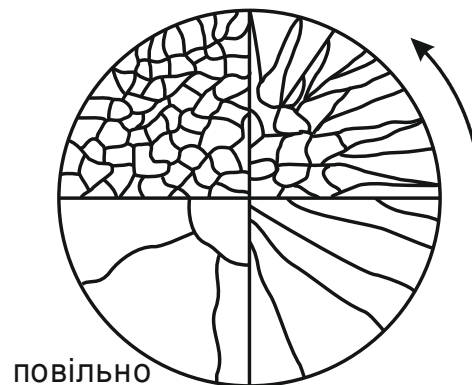


Рисунок 3.2 – Схема впливу швидкості охолодження на розмір і форму кристала в сплаві твердого розчину

Різні мікроструктури, які утворюються при зміні накладеного температурного градієнта G або швидкості росту V , показані на рисунку 3.2 [18]. Швидкість охолодження (G/V) контролює розмір сформованих мікроструктур і переміщається від нижнього лівого до верхнього прямо на рисунку 3.2, призводить до уточнення структури для даної морфології. Крім того, відношення G/V визначає морфологію і перехід від нижнього правого

до лівого верхнього кута рисунка 3.3 призводить до змін в морфології. Отже, дрібні або грубі дендрити можуть бути отримані, коли G і V можуть бути змінені незалежно. Однак при звичайному лиття G і V взаємопов'язані через тепловий потік і теплові властивості металу, так що можна використовувати тільки умови, близькі до стрілки на рисунку 3.2.

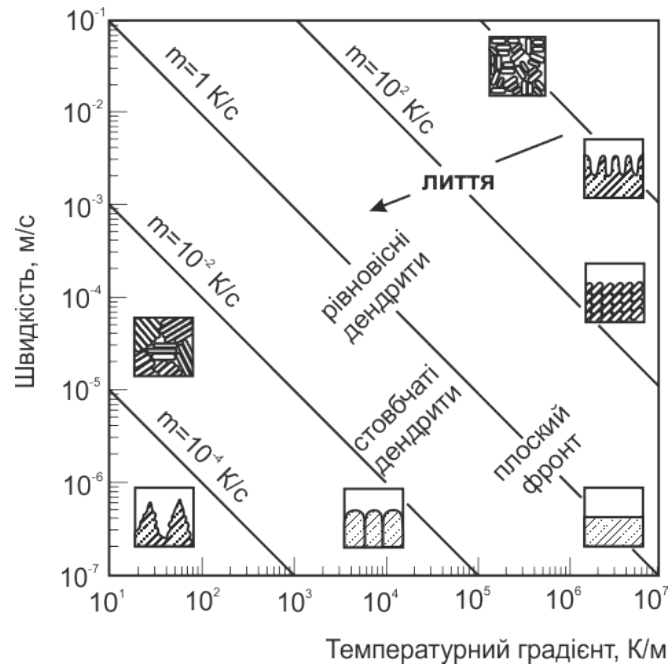


Рисунок 3.3 – Підсумкова схема морфології однофазних кристалізацій

Основними характеристиками литої структури (рис. 3.4) є: розширення зони стовпців (x_{st}); середній діаметр кристала у внутрішній зоні (d); середній діаметр стовбчастого кристала (d_{st}); вторинний дендритний інтервал (d_M) (не показаний на рисунку 3.3) [18].

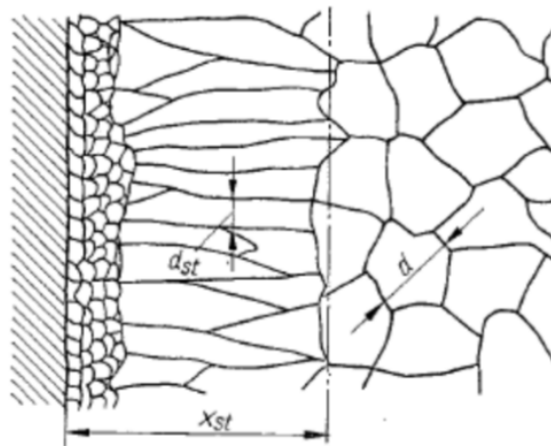


Рисунок 3.4 – Зони лиття

Мікроструктура анодів значно різниться по товщині анода. Через різні умови охолодження виявлені наступні зони (рис. 3.5):

- з боку виливниці: тонка зона з дрібним зерном;
- у напрямку до центру: стовпчасті кристали довжиною до 5 мм (область 3);
- центр: частина, яка закристалізувалася в останню чергу з великою кількістю центрів зародкоутворення – тонка глобулітна структура (область 2);
- з боку повітря: твердіє в контакті з атмосферою (повітрям), зазвичай охолоджується розпиленням гарячої води – утворюються рівновісні і великі зерна (область 1).

Макроструктура всіх анодів аналогічна для усіх методів лиття [16, 18]. Вони відрізняються тільки розміром, товщиною і складом. Промислові аноди менших розмірів мають менший розмір зерна в областях 1 і 3. Це може бути пов'язано з більш коротким часом затвердіння, що не дозволяє збільшити зростання зерна. В області 2 немає схожих змін. Ця область є результатом переохолодження в розплаві. Так як концентрація домішок однакова, то і розмір зерна теж однаковий.

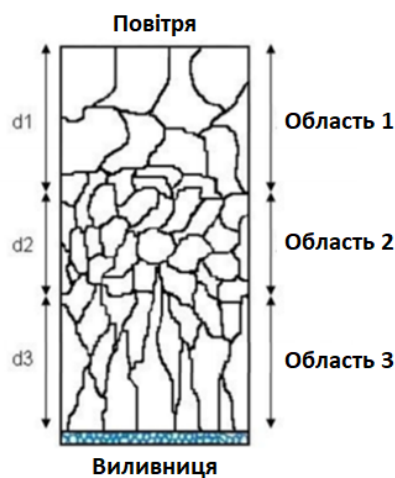


Рисунок 3.5 – Схема розподілу зон і структур по товщині в аноді, який отримали на ливарному колесі

Структура анода, пов'язана з розподілом елементів і залежить як від термодинамічних, так і від кінетичних параметрів, впливає на поведінку розчинення. Тип затвердіння має особливе значення для вторинної металургії, оскільки завдяки різним складам брухту кількість домішок набагато вище і, отже, має більший вплив на електрохімічну поведінку анодів. Під час затвердіння деякі елементи накопичуються в твердій фазі (наприклад, Ni), а інші в розплаві (наприклад, As, Sb і Bi) [17]. Це призводить або до утворення твердих розчинів, або до утворення різних фаз різних складів в затверділому аноді. В основному неоднорідний розподіл призводить до різних швидкостей розчинення при контакті з електролітом.

Швидкості розчинення і енергії, необхідні для розчинення, а також схильність до пасивації різні для описаних областей. Через більш низького (кристалізації) перенапруги електрохімічне розчинення відбувається переважно на кордонах зерен Cu, розподіл розміру зерна впливає на анодне розчинення: аноди з більш дрібними зернами швидше розчиняються при заданій щільності струму через те, що вони містять більшу кількість кордонів зерен. Области, в яких зерна мають великий розмір, вимагають більш високих потенціалів для початку пасивації. Розчинення починається з кордонів зерен і воно завжди протікає більш інтенсивною навколо домішок або включень. Отже, великі розміри зерен знижують сприйнятливості до пасивації, оскільки вони містять менше поверхонь, де розташовані домішки. Тому внесок домішки в освіту пасивного шару на поверхні анода менше. Однак аноди з більш великими зернами більш сприйнятливі до пасивації, тому щоб уникнути пасивації бажано мати однорідну, щодо грубу, рівновісну структуру. Промислова практика показала, що більш дрібні зерна демонструють поліпшене (електрохімічне) розчинення.

3.5 Висновки до розділу 3

1. Проведено експерименти щодо встановлення впливу умов кристалізації мідного анода при розливанні в виливниці на його поведінку при електролітичному рафінуванні міді - на вихід катодів, кількість анодних залишків, кількість міді, що переходить в розчин в результаті хімічного розчинення.
2. При литті анодів в охолоджені до 20 °С мідні виливниці і застосуванні водяного охолодження розпиленням виходять аноди, використання яких під час електролітичного рафінування міді призводить до збільшення виходу катодів на 2,4 %, зниження виходу анодних залишків на 13,7 %.
3. Лиття анодів в умовах збільшеного градієнта температури сприяє утворенню дрібнокристалічної структури, яка легко розчиняється в сірчаноокислє розчині при електролітичному рафінуванні міді. Це сприяє збільшенню концентрації міді в розчині і зменшенню кількості анодних залишків.
4. При литті анодів в підігріті до 150 °С мідні виливниці і застосуванні підігрітого повітря для обдування виливниць виходять аноди, використання яких під час електролітичного рафінування міді призводить до зниження виходу катодів 1,1 %, зниження виходу анодних залишків на 4,0 %.
5. Лиття анодів в умовах зменшеного градієнта температури сприяє утворенню великокристалічної структури, яка повільно розчиняється в сірчаноокислє розчині при електролітичному рафінуванні міді і може призводити до тимчасової пасивації анода. Це сприяє зниженню концентрації міді в розчині і збільшенню кількості анодних залишків (аноде «не працюють»).

4 ОХОРОНА ПРАЦІ

4.1 Основні шкідливості і небезпеки в лабораторії

Основні небезпечні потенційні і шкідливі чинники в лабораторії можна розділити на наступні групи: фізичні, хімічні і психофізіологічні [22-25].

До фізичних чинників відноситься електричний струм: джерело живлення спектрометру.

Найбільшою небезпекою є електроустановки [25]. Дія електричного струму на організм може викликати різні електричні травми (електричний опік, металізацію шкіри, електричний знак, електрофтальмію) і електричний удар. Електричний удар викликає різну реакцію, починаючи з неприємного роздратування або локальної судоми і кінчаючи смертельним результатом. У таблиці 4.1 приведені порогові значення струмів, що проходять через людину. До хімічних чинників відносяться шкідливі для організму людини речовини.

Таблиця 4.1 – Порогові значення струмів, що проходять через людину

Вид струму	Відчутний не більше 10 хв, мА	Не відпускаючий струм не більше 3 сек, мА	Смертельний струм (фібриляційний), мА
Змінний (50 Гц)	0,6...1,5	4...10	80...100
Постійний	2...7	15...70	300

До психофізичних чинників відноситься освітлення. Освітлення має виключно важливе значення для створення сприятливих умов праці на робочому місці. Погане освітлення може стати причиною виникнення професійного захворювання, або причиною різного роду аварій і нещасних випадків. Надлишкове освітлення може привести до тимчасового засліплення працівника, швидкої його стомлюваності, і, зрештою, до можливості виникнення нещасного випадку.

Умови праці в лабораторії пов'язані з проведенням спостережень за свідченнями контрольно-вимірювальних приладів, за роботою механізмів і апаратури, що нездійснено при поганому освітленні. Раціональне освітлення полегшує роботу в лабораторії, не викликає стомлення органів зору, підтримує активну психічну діяльність.

Необхідний рівень освітленості в лабораторії може забезпечуватися двома основними видами: природне і штучне освітлення.

4.2 Характеристика шкідливих хімічних речовин

Джерелами шкідливих і небезпечних факторів є: виділення шкідливих речовин при плавці і розливанні міді в виливниці, піч вогневого рафінування міді, головні забруднюючі чинники в якій - пари міді, оксид міді і оксид вуглецю, ГДК і клас безпеки яких представлені в таблиці 4.2 [23, 24].

Таблиця 4.2 – Шкідливі фактори печі ВГРМ

Забруднюючі шкідливі речовини	Величина ГДК, мг/м ³	Клас безпеки	Періодичність контролю
Мідь	0,5	2 (високонебезпечні)	1 раз в місяць
Міді оксид	1	3 (помірнонебезпечні)	1 раз в квартал
Вуглецю оксид	20	4 (малонебезпечні)	1 раз в квартал

Мідь та її з'єднання – при потраплянні до організму людини (в основному через дихальні шляхи) вступають у реакцію з білками тканин, надають подразнюючу дію на слизові оболонки верхніх дихальних шляхів, а також на шлунково-кишковий тракт. При потраплянні міді до організму впродовж тривалого періоду спостерігається порушення функцій нирок та печінки, можливі функціональні розлади нервової системи. До 90 %

потрапленої в організм людини міді у вигляді її з'єднань відкладаються у печінці.

Загальний характер дії. Мідь міститься в організмі головним чином у вигляді комплексних органічних сполук і відіграє важливу роль в процесах кровотворення. У шкідливу дію надлишку міді вирішальну роль, мабуть, грає реакція Cu^{2+} з SH-групами ферментів. З коливаннями вмісту Cu в сироватці і шкірі пов'язують появу депігментації шкіри. Сполуки міді, вступаючи в реакцію з білками тканин, надають різку подразнюючу дію на слизові оболонки верхніх дихальних шляхів і шлунково-кишкового тракту.

Гостре отруєння. При попаданні CuSO_4 або $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в шлунок - відразу нудота, блювання, болі в животі, пронос, швидка поява гемоглобіну в плазмі крові і в сечі, жовтяниця, анемія, зниження резистентності еритроцитів; можлива сульфгемоглобінемія, білірубінемія (до 2,6...7 мг). Смерть при виявленні гострої ниркової недостатності; на розтині - крововилив в слизову шлунка і кишечника, очаові і розлиті некрози в печінці та нирках, нефроз. При попаданні всередину солей міді дози 0,2...0,5 г викликають блювоту, 1...2 г важкі, іноді смертельні отруєння.

При зачистці міднених валів, шліфовці мідних шайб, зварюванні і різанні виробів з Cu, прокатці мідних болванок або чистого мідного дроту, дугової плавці мідного брухту в повітря виділяється пил Cu і CuO. У двох останніх випадках концентрація Cu в повітрі 0,22...14 мг/м³. Через 1...2 год у працюючих – подразнення слизових, солодкий смак у роті. Ще через кілька годин – головний біль, слабкість (особливо в ногах), почервоніння зіву і кон'юнктиви, нудота, болі в м'язах, іноді блювота і пронос, розбитість, озноб, температура 38...39 °C. Через день – температура нормальна, але слабкість, головний біль, запаморочення, участіння пульсу, лімфоцитоз. Така ж картина спостерігалася при вдиханні пилу CuCO_3 під час його розмолу (відзначені ще кровотечі з носа, підвищений вміст білірубину в крові і жовтяниця), розпиленні CuO (концентрація пилу за Cu 0,03...0,12 мг/м³), а також при чищенні апаратів від залишків сполук Cu. При сухій протравці зерна CuCO_3

(фунгіцид містить також CuSO_4 і до 0,005 % As) через кілька годин - сильний озноб, температура до 39°C і вище, проливний піт; загальна розбитість, ниючі болі в м'язах, головний біль; подразнення слизової глотки і гортані, кашель із зеленою мокротою не тільки під час лихоманки, але і після неї. Часто бронхіт. Іноді спочатку відзначається тільки озноб вечорами, а вже потім розвивається виражений напад. «Мідепротравна лихоманка» зазвичай триває 3...4 дні. Досить швидко настає звикання. Відмітна особливість «мідепротравної» і взагалі «мідної лихоманки» в порівнянні з «ливарною (цинковою)» - ураження шлунково-кишкового тракту. Шлунково-кишкові розлади описані при дії бронзової пилу і при вдиханні дрібних бризок розчину $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Хронічне отруєння. При хронічній інтоксикації Cu і її солями можливі функціональні розлади нервової системи, порушення функції печінки і нирок, виразка і перфорація носової перегородки; виявлено спорідненість Cu до симпатичної нервової системи. У виробництві виробів з Cu і її сплавів ($3,7...9,4 \text{ мг/м}^3$) зареєстровані церебральні ангіоневрози, зниження фагоцитарної активності лейкоцитів, титру лізоциму і бактерицидної здатності сироватки крові; підвищений вміст Cu в волоссі. При електролітичному рафінуванні Cu , коли пил Cu діє в поєднанні з парами H_2SO_4 і несприятливим мікрокліматом, у робочих відзначають зниження імунобіологічної реактивності, ураження зубів і слизової рота, виразкову хворобу шлунка.

У зварювальників та різьбярів (стаж 1...3 роки, концентрації аерозолу $1,6...45 \text{ мг/м}^3$) не виявлено ознак пневмоконіозу і хронічної інтоксикації. Серед працюючих з мідними порошками відсоток тривало і часто хворіючих ринітом, фарингітом, гастритом вище норми; при стажі більше 5 років знижена життєва ємність легень, спостерігається білірубінемія і порушення функцій печінки; частина робочих скаржиться на печію, болі в області шлунка, поганий апетит, нудоту. У робочих мідних рудників (пил Cu $40...70 \text{ мг / м}^3$) різко збільшений вміст гемоглобіну і число еритроцитів, вміст Cu в

сироватці крові. Крім того, посилення судинно-бронхіального малюнка, ущільнення коренів легень, базальна емфізема, збільшення активності мідьоксидазі і рівня сіалових кислот в крові, запалення і фіброз ясен.

Дія на шкіру і очі. Шкіра обличчя, волосся і кон'юнктива очей у робочих, що стикаються зі сполуками Cu, іноді пофарбовані в зеленувато-жовтий або зеленувато-чорний колір, на яснах - темно-червона або пурпурно-червона кайма. Cu, її солі та оксиди подразнюють шкіру; пил подразнює очі і викликає виразку рогівки. Багаторазово описані випадки алергічних дерматитів при контакті з Cu і латунню; позитивні шкірні проби на Cu виявлені майже у половини хворих або перехворілих дерматитами або екземою, а також у частині здорових робочих цеху електролізу Cu і у металістів.

Відомі випадки алергічного дерматиту у робочих, що переносили мішки з CuSO_4 , у працюючого з телефонними дротами; при впливі $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, при прийомі лікарського засобу, що містить Cu. Колпаков та Момот пов'язують виражені алергенні властивості Cu з високою здатністю проникати через епідермальний бар'єр у власне, шкіру. Про враження слизових у робочих, що обприскують виноградники бордоською рідиною (концентрації аерозолу в зоні дихання $1...130 \text{ мг/м}^3$), свідчить збільшення в 4 рази кількості лейкоцитів на слизовій оболонці носа через 2...3 год.

Надходження в організм, розподіл і виділення. З їжею людина отримує щодня 2...5 мг Cu, з яких засвоюється близько 30%. У крові циркулює Cu, лабільно пов'язаний з α_2 -глобуліном (церулоплазміном, що утворюється в печінці). До 90 % Cu відкладається в печінці. Виділення з організму відбувається в основному через шлунково-кишковий тракт. У працюючих зі сполуками Cu підвищується його вміст у крові, органах і виділеннях. У нормі кров містить 0,06...0,1 мг Cu, сеча 0,016...0,033 мг/л.

Невідкладна терапія. При «мідній лихоманці» - симптоматичне лікування. При отруєнні через рот - промивання шлунка 0,1 % розчином $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, всередину той же розчин (1...3 столові ложки кожні 15 хв) для

осадження і отримання малотоксичного поганорозчинного комплексу. Крім того, білкова вода або молоко, 30 г паленої магнезії, сольове проносне. При болях в животі під шкіру 1 мл 0,1 % розчину сульфату атропіну; тепло.

Гранично допустима концентрація. Мідь металева 1 мг/кг³; середньозмінна 0,5 мг/м³ (ДСТУ 12.1.005-76); кремнемідний сплав 4 мг/м³; міднонікелева руда 4 мг/м³. Рекомендують для міді 0,5 мг/м³, для окису міді 0,1 мг/м³ і для міді з добавкою до 3 % графіту, 10 % олова і 30 % нікелю - 0,5 мг/м³. Для пилу мідносульфідної руди при вмісті менше 10 % вільного SiO₂ рекомендують 4 мг/м³.

Індивідуальний захист. Заходи попередження. При наявності в повітрі аерозолів Cu і його з'єднань респіратори Ф-63, У-2К., «Астра-2», «Лепесток-200» і ін. Окуляри ПО-2, ПО-3, протипилові окуляри. Пилозахисний спецодяг. Теплий душ після роботи. Під час зварювальних робіт - шлангові протигази з примусовою подачею чистого повітря. Попередження виділення аерозолів Cu і всіх його сполук.

Визначення в повітрі засноване на взаємодії сполук Cu (II) з діетилдітіокарбамату натрію. Утворений пофарбований діетилдітіокарбамат міді використовується для колориметрії. Чутливість 0,5 мкг в уже згадуваному обсязі. Пил міднонікелевого руди визначається ваговим методом.

Визначення в організмі колориметричними методами виконується з дітізіном, діфенілкарбазоном, діетилдітіокарбамату натрію і ін. Розроблено люмінесцентний метод і ряд фізичних методів аналізу.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

Проведено експерименти щодо встановлення впливу умов кристалізації мідного анода при розливанні в виливниці на його поведінку при електролітичному рафінуванні міді – на вихід катодів, кількість анодних залишків, кількість міді, що переходить в розчин в результаті хімічного розчинення.

При литті анодів в охолоджені до 20 °С мідні виливниці і застосуванні водяного охолодження розпиленням виходять аноди, використання яких під час електролітичного рафінування міді призводить до збільшення виходу катодів на 2,4 %, зниження виходу анодних залишків на 13,7 %.

Лиття анодів в умовах збільшеного градієнта температури сприяє утворенню дрібнокристалічної структури, яка легко розчиняється в сірчаноокисле розчині при електролітичному рафінуванні міді. Це сприяє збільшенню концентрації міді в розчині і зменшенню кількості анодних залишків.

При литті анодів в підігріті до 150 °С мідні виливниці і застосуванні підігрітого повітря для обдування виливниць виходять аноди, використання яких під час електролітичного рафінування міді призводить до зниження виходу катодів 1,1 %, зниження виходу анодних залишків на 4,0 %.

Лиття анодів в умовах зменшеного градієнта температури сприяє утворенню великокристалічної структури, яка повільно розчиняється в сірчаноокисле розчині при електролітичному рафінуванні міді і може призводити до тимчасової пасивації анода. Це сприяє зниженню концентрації міді в розчині і збільшенню кількості анодних залишків (анооди «не працюють»).

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

1. Homepage of the ICSG [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.icsg.org> (дата звернення 13.11.2020).
2. Барани Кришнан «Доктор медь»: противоречивый диагноз на 2020 год [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ru.investing.com/analysis/article-200264332> (дата звернення 14.11.2020).
3. Котировки и графики в реальном времени [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.finanz.ru/birzhevyye-tovary/grafik/med-cena> (дата звернення 13.11.2020).
4. Куваев, С. Большая медь [Электронный ресурс] / С. Куваев. – Режим доступа: http://www.ukrrudprom.ua/analytics/Bolshaya_med.html (дата звернення 16.11.2020).
5. Рафинированная медь Украины [Текст]: пособ. / Ю.А. Савенков, В.И. Дубоделов, В.А. Шпаковский и др. – Днепропетровск : АРТ-ПРЕСС, 2008. – 176 с. – Библиогр. : с. 172. – 150 экз. – ISBN 978-966-348-147-0.
6. Оценка фонда цветных металлов в транспортных средствах Украины / А.В. Гребельный, В.А. Попов, А.В. Самылин, В.А. Токарева. – Д.: ЧП «Издательский дом «Кальмиус», 2011. – 92 с. - Библиогр. : с. 91. – 60 экз. – ISBN 978-966-8388-53-3.
7. О предприятии [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://zzcm.com.ua/ru/companu> (дата звернення 21.11.2020).
8. Бредихин, В.Н. Медь вторичная [Текст]: монография / В.Н. Бредихин, Н.А. Маняк, А.Я. Кафтаненко. – Донецк: ДонНТУ, 2006. – 416 с. Библиогр. : с. 404-407. – 300 экз. – ISBN 996-8388-12-7.
9. Худяков, И.Ф. Metallургия меди, никеля и кобальта [Текст]: учебное пособие / И.Ф. Худяков, А.И. Тихонов, В.И. Деев, С.С. Набойченко. – Том.1. Metallургия меди. – М.: Metallургия, 1976. – 294 с. – Библиогр.: с.293. – 5000 экз.

10. Марченко, Н.В. *Металлургия тяжелых металлов [Электронный ресурс] : электрон. учеб. пособие / Н.В. Марченко, Е.П. Вершинина, Э.М. Гильдебрант. – Элетрон. Дан. (6 Мб). – Красноярск : ИПК СФУ, 2009. – 394 с. – Библиогр.: с. 392-394. – ISBN 978-5-7638-1776-8.*

11. Смирнов, В.И. *Металлургия меди, никеля и кобальта [Текст] : учебное пособие для студентов металлургических вузов и факультетов / В.И. Смирнов, А.А. Цейдлер, И.Ф. Худяков, А.И. Тихонов. – Ч.1. Металлургия меди. – М.: Металлургия, 1964. – 460 с. – Библиогр.: с.459. – 4500 экз.*

12. *Расчеты металлургических процессов производства меди [Текст] : учебное пособие / Е.И. Елисеев, А.И. Вольхин, Г.Г. Михайлов, Б.Н. Смирнов. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2012. – 221 с. – Библиогр.: с.220-221. – 150 экз. - ISBN 978-5-696-04258-9.*

13. Купряков, Ю.П. *Огневое рафинирование черновой меди и производство медных слитков [Текст] : пособие для рабочих / Ю.П. Купряков. – М.: Металлургия, 1970. – 144 с. – Библиогр.: с.144. – 1900 экз.*

14. Antrekowitsch, H. *Pyrometallurgical refining of copper in an anode furnace [Текст] / H. Antrekowitsch, Ch. Wenzl, I. Filzwieser, D. Offenthaler // The Minerals, Metals & Materials Society. – 2005. – Vol.1. – p.191-204.*

15. Christine Wenzl. *Review of anode casting – Part II: physical anode quality [Текст] / Ch. Wenzl, A. Filzwieser, H. Antrekowitsch // World of metallurgy. Erzmetall. – 2007. - №2, (60). – p.83-88.*

16. Christine Wenzl. *Structure and casting technology of anodes in copper metallurgy [Текст]: Dissertation zur Erlangung des akademischen grades eines doctors der montanistischen wissenschaften an der Montanuniversitat Leoben. - Leoben, September 2008. – 184 p.*

17. Christine Wenzl. *Review of anode casting – Part I: chemical anode quality [Текст] / Ch. Wenzl, A. Filzwieser, H. Antrekowitsch // World of metallurgy. Erzmetall. – 2007. - №2, (60). – p.77-83.*

18. Christine Wenzl. *Anode casting – physical anode quality [Текст] / Ch. Wenzl, I. Filzwieser, A. Filzwieser // Proceedings of EMC. – 2007. – p.1-7.*

19. Ashour, O. Effect of thermal treatment of copper anodes on electrorefining process [Текст] / O. Ashour, A. H. G. Mohamed, A. Essm // Hydrometallurgy. – 2015. – Vol.152. – p.55-60.

20. Степанов Слава. Завод «Карабашмедь» и «Кыштымский медеэлектролитный завод» (РМК) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://gelio.livejournal.com/179601.html> (дата звернения 21.11.2020).

21. Постыляков, А.Ю. Особенности процессов производства медной катанки [Электронный ресурс] / А.Ю. Постыляков, Ю.Н. Логинов. – Режим доступа: http://elar.urfu.ru/bitstream/10995/33432/1/itvmim_2014_74.pdf (дата звернения 21.11.2020).

22. Злобинский, Б.М. Охрана труда в металлургии [Текст] : учебник для вузов / Б.М. Злобинский. – М.: Металлургия, 1975. – 535 с. – Библиогр.: с.530-533. – 28500 экз.

23. Зиньковский, М.М. Техника безопасности и производственная санитария [Текст] : краткий справочник металлурга / М.М. Зиньковский. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1984. – 232 с. – Библиогр.: с.231. – 20200 экз.

24. Справочник по охране труда на промышленном предприятии [Текст] : К.Н. Ткачук, Д.Ф. Иванчук, Р.В. Сабарно, А.Г. Степанов. – К.: Техника, 1991. – 285 с. – Библиогр.: с.282. – 9000 экз. – ISBN 5-335-00436-3.

25. Долин, П.А. Основы техники безопасности в электроустановках [Текст] : учеб. пособие для вузов / П.А. Долин. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 448 с. - Библиогр.: с.437. – 150000 экз.