

никелем еще ниже). Следовательно, если температура в каком-то месте стальной стенки реактора поднимается выше 1085 °С, реактор в этом месте проплавится. В связи с изложенным процесс ведут при строго определенной температуре стенки реактора.

Реакция восстановления протекает с уменьшением объема, так как тетрахлорид титана находится в газообразном состоянии, а продукты реакции - в твердом и жидком. Следовательно, повышение общего давления должно способствовать увеличению скорости процесса. При нормальном ведении процесс протекает достаточно быстро и в том случае, если общее давление в реакторе ниже атмосферного. Однако с понижением давления начинается интенсивное испарение магния и хлоридов титана, которые могут конденсироваться в холодных зонах реактора, неизбежных при существующем конструктивном оформлении. Давление выше атмосферного следует поддерживать и для того, чтобы исключить подсосы воздуха в реактор.

Для скорости процесса большое значение имеет парциальное давление тетрахлорида титана. Эта величина различна в различных зонах реактора; на поверхности расплава тетрахлорид титана находится в виде кипящих капель, следовательно, наибольшее парциальное давление его у поверхности расплава возле тех мест, в которых в данный момент находятся капли. С удалением от поверхности расплава парциальное давление тетрахлорида титана уменьшается вследствие протекания процесса восстановления.

По мере накопления продуктов реакции общее давление в реакторе возрастает в результате увеличения парциального давления аргона, поэтому аргон и, по-видимому, выделяющийся из магния водород периодически необходимо выпускать из реактора. После этого общее давление возрастает до 103-118 кПа, но в основном в результате увеличения парциального давления тетрахлорид титана, что способствует ускорению процесса.

В связи с тем, что реакция $TiCl_4$ с магнием протекает ступенчато, диффузионные процессы играют большую роль в ее завершении и получении конечного продукта. Проведение процесса в большой ванне расплава, в которой успевают до восстанавливаться низшие хлориды титана, способствует протеканию реакции до конца, металлический титан получается с почти стехиометрическим выходом. Отсюда следуют преимущества периодического способа, реализованного на практике.

Механизм формирования блока реакционной массы в промышленном реакторе можно представить следующим образом (рис. 7.2). В первый период титановая губка образуется в основном на поверхности расплава и опускается на дно вместе с хлоридом магния. Образуюсь на поверхности, губка «впитывает» в себя и магний, и хлорид магния, конденсирующийся вследствие интенсивного отвода тепла губкой в расплав. Тепло конденсации расходуется на испарение магния. Вследствие недостатка восстановителя, который может возникнуть начиная с определенного периода процесса, губка «впитывает» и дихлорид титана, растворяющийся в хлориде магния. Дихлорид титана может образовываться в результате вторичной реакции тетрахлорида титана с уже имеющимся в реакторе титаном. Попадая под верхние слои

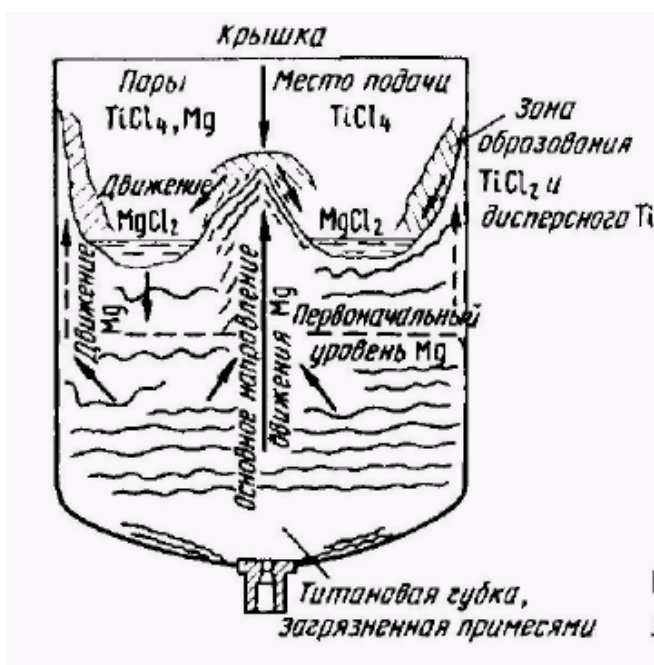


Рис. 7.2. Схема процесса восстановления $TiCl_4$ в промышленном реакторе

реакционной массы, губка встречает поток магния, направленный в зону реакции. Магний восстанавливает дихлорид титана и вытесняет хлорид магния из мелких пор губки. Это подтверждается соотношением количества магния и хлорида магния: в верхней зоне оно составляет 2:1, в средней 4:1, в нижней 10:1. Таким путем формируется мелкопористая губка. Несмотря на наличие мелких пор, реакционная масса из средней зоны сепарируется быстрее, чем из верхней зоны. Мелкие поры в средней зоне заполнены в основном магнием, а в верхней зоне - хлоридом магния.

По мере уплотнения губки в результате вторичной реакции доступ магния в зону реакции затрудняется, и процесс постепенно замедляется, переходя во вторую стадию. Кроме того, на затухание влияет еще и то обстоятельство, что к концу процесса почти весь оставшийся магний находится в порах губки и удерживается в них силами смачивания.

Блок губки занимает почти все сечения реактора (рис. 7.3, а). В центре — это монолитная масса, у стенок — более рыхлая, слоистая. Это означает, что процесс протекает не только в центре, а по всему сечению. Периферийные зоны блока формируются по той же схеме, что и центральные, только магния сюда поступает обычно меньше. В этих зонах расположены основные русла, по которым стекает хлорид магния. Во время проведения некоторых сливов структура блока нарушается (губка оседает, нарушается «мост» во второй стадии процесса и пр.).

Вследствие этого на периферии образуются также русла, по которым магний интенсивно поступает к поверхности губки. Такое положение подтверждается резким повышением температуры в отдельных местах периферийной зоны во второй стадии процесса.

Рассмотренный процесс является полунепрерывным, точнее — периодически-непрерывным, циклическим. О его жизнеспособности свидетельствуют следующие положительные факторы:

1. Сравнительная простота конструктивного оформления.

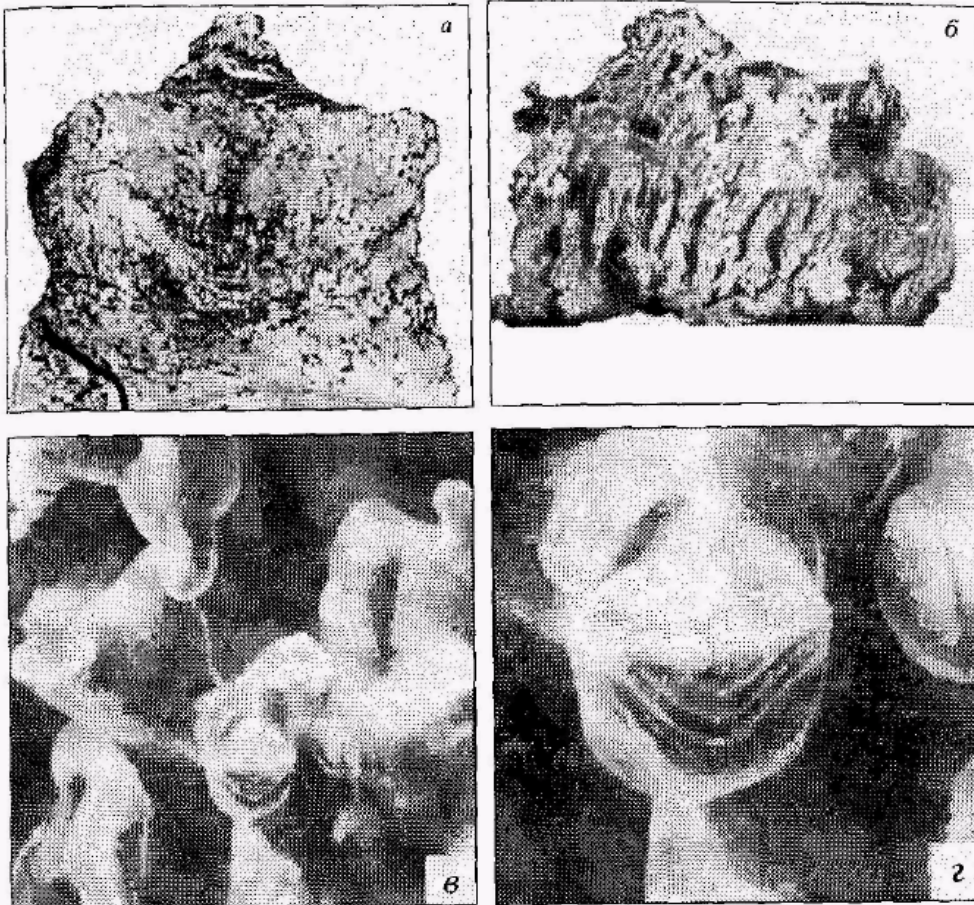


Рис. 7.3. Магниетермический губчатый титан:
a – блок, извлеченный из реактора; *b* – кусок гарниссажной губки; *v, z* – микроструктура губчатого титана под растровым электронным микроскопом (*v* – $\times 1000$, *z* – $\times 3000$)

2. Возможность предварительного рафинирования магния до начала процесса в том же реакторе.
3. Возможность отделения основного количества хлорида магния перед последующим процессом — вакуумной сепарацией.
4. Приемлемая производительность, которая может в дальнейшем возрасти.
5. Хорошее сочетание процессов восстановления и вакуумной сепарации, осуществляемых в одной реторте.
6. Высокий выход металлического титана, приближающийся к стехиометрическому.

Аппаратура процесса восстановления

Аппарат восстановления (реактор) является основным технологическим оборудованием передела. Он конструктивно тесно связан с последующим переделом - вакуумной сепарацией, поскольку в

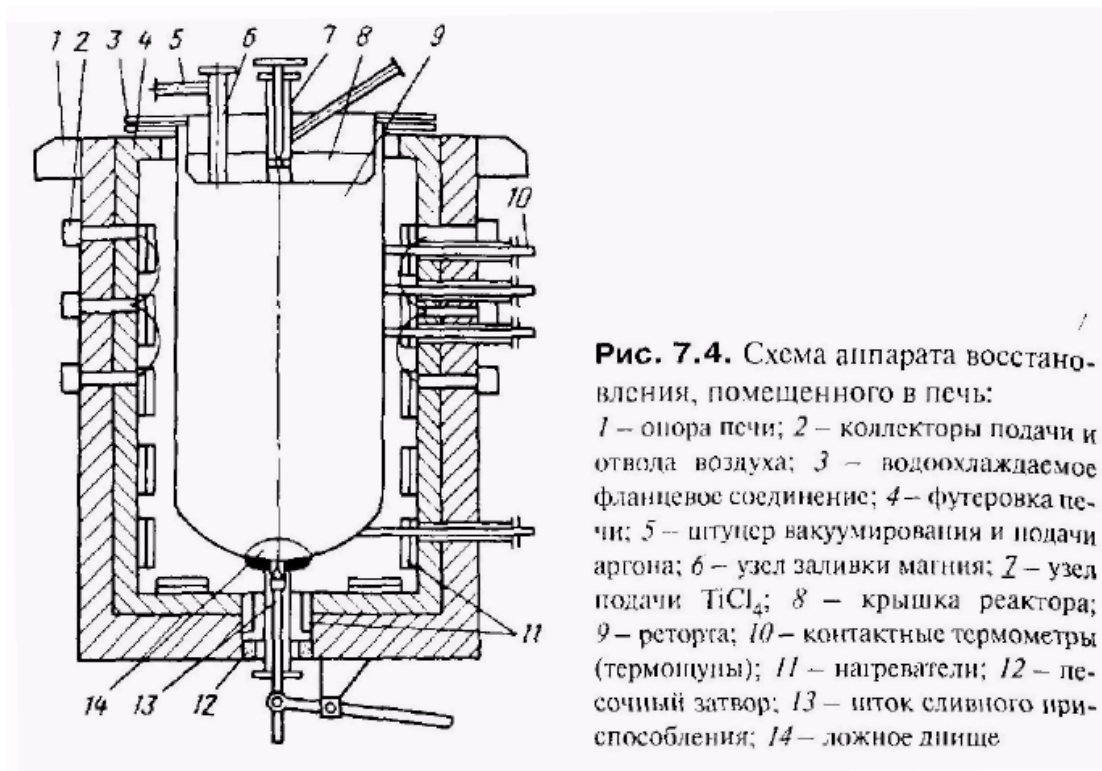


Рис. 7.4. Схема аппарата восстановления, помещенного в печь:

1 – опора печи; 2 – коллекторы подачи и отвода воздуха; 3 – водоохлаждаемое фланцевое соединение; 4 – футеровка печи; 5 – штуцер вакуумирования и подачи аргона; 6 – узел заливки магния; 7 – узел подачи $TiCl_4$; 8 – крышка реактора; 9 – реторта; 10 – контактные термометры (термоплены); 11 – нагреватели; 12 – песочный затвор; 13 – шток сливного приспособления; 14 – ложное днище

магнийтермическом процессе поочередно выполняет роль реактора (в процессе восстановления), муфеля и конденсатора (в процессе вакуумной сепарации). На рис. 7.4 схематически показано устройство аппарата восстановления. *Реактор* - это цилиндрическая стальная реторта с фланцем и сферическим дном. В таком исполнении конструкция устойчива, технологична в изготовлении, удобна и эксплуатации. Легированная сталь, из которой обычно изготавливают реторты, необходима главным образом для уменьшения окисления наружных стенок реактора, которые продолжительное время контактируют с воздухом при высоких температурах. Кроме того, несколько снижается опасность загрязнения титана железом. Применение хромоникелевых сталей обеспечивает получение высококачественного металла и достаточно продолжительную службу реактора.

Для надежной длительной работы и получения высококачественного губчатого титана материал реактора должен обладать комплексом свойств, следующих из специфики условий эксплуатации. Основные требования к материалу следующие:

1. Длительная коррозионная стойкость в расплавах и парах магния и хлорида магния, хлоридов титана различной валентности.
2. Жаростойкость в воздушной среде.
3. Отсутствие склонности к спеканию с титаном, к образованию эвтектических сплавов и соединений с титаном при > 1000 °С.
4. Высокий предел длительной прочности при 1000 °С и, соответственно, малая скорость ползучести, стойкость в условиях цикличности механических и термических нагрузок.
5. Высокая теплопроводность в интервале $20-1000$ °С.
6. Вакуумная плотность.

Материал реактора должен обладать хорошей свариваемостью, :варныс швы — стойкостью в указанных условиях.

Загрузка, собственная масса реторты и избыточное давление вызывают растягивающие кольцевые и меридиональные напряжения в цилиндрической оболочке. Указанные выше градиенты температуры выпивают значительные термические напряжения. Горячие слои и зоны с температурой, превышающей среднюю, подвергаются действию напряжений сжатия, а более холодные — действию напряжений растяжения. Сложение рабочих кольцевых и меридиональных напряжений с термическими дает пик растягивающих напряжений на наружной поверхности оболочки, а циклические тепловые удары приводят к знакопеременным пластическим деформациям, поскольку остаточные напряжения превышают предел текучести материала. Такие условия возникают в периоды подачи охлаждающего воздуха, когда температурный перепад по толщине стенки достигает 70 °С (наружная температура 850 °С).

Опора (подвеска) разогретого реактора на водоохлаждаемый фланец в печах и при транспортировке вызывает изгибающий момент, который передается на нагретый пояс оболочки. Возникающие при этом деформации зависят от градиента температуры, который находится в прямой зависимости от толщины оболочки. Следовательно, увеличение толщины стенок в данном случае усугубляет накопление деформаций и не приводит к существенному увеличению долговечности реторты.

Реактор может быть выполнен из двух самостоятельных деталей — реторты и стакана, который в нее вставляется на время процесса и извлекается вместе с продуктами после охлаждения. Такое усложнение конструкции реактора неоправданно, хотя в зарубежной практике подобные аппараты встречаются. Показатели эксплуатации реактора в значительной степени зависят от соотношения его высота к диаметру. При малом значении этого соотношения несколько уменьшается коэффициент использования объема реактора, при большом — усложняется операция извлечения спеченного блока титановой губки из реактора после проведения процесса.

Из анализа рассмотренного выше механизма процесса восстановления следует, что с увеличением диаметра реактора и уменьшением его высоты процесс ускоряется, так как при этом расширяется центральная зона интенсивной реакции и улучшаются условия транспортировки магния и хлорида магния внутри реактора.

Кроме того, с уменьшением высоты реактора снижается расход электроэнергии в процессе восстановления, потому что нижние зоны и сливное устройство при этом прогреваются за счет теплоты процесса. Большой диаметр реактора дает возможность отводить большее количество тепла через крышку, что более целесообразно, чем отвод тепла через стенки реактора, так как наибольшее количество тепла выделяется в центральной части реактора на поверхности реакционной массы.

Крышка служит в основном для герметизации реактора. Кроме того, она выполняет роль теплового экрана при нагреве реактора и теплоотводящего элемента при протекании реакции. Герметизация соединения крышки с реактором осуществляется при помощи резиновой прокладки, зажатой между водоохлаждаемыми фланцами крышки и реактора. В реакторе нежелательно иметь зоны с низкой температурой, а при наличии водоохлаждаемых фланцев они неизбежны. Существует несколько конструкций крышек восстановительных реакторов; назначение их - устранить или снизить влияние холодных зон. Монтаж и демонтаж крышки на болтовых соединениях несложен. Одним из преимуществ конструкции вогнутой крышки (см. рис. 7.4) является то, что через нее можно отводить из реактора значительное количество тепла, а это позволяет существенно ускорить ведение процесса. Кроме того, крышка размещается в реакторе в том же месте, где должны быть расположены экраны в период

сепарации. Такая конструкция крышки нашла широкое применение в промышленной аппаратуре для проведения металлотермических реакций.

Узел загрузки магния. Магний может быть загружен в реактор в жидком или твердом виде. В последнем случае он загружается в холодную реторту в виде чушек с тщательно очищенной поверхностью. Жидкий магний загружают в реактор тогда, когда он находится в печи и разогрет. Существуют различные технологические приемы загрузки жидкого магния. Наиболее простой — заливка из тигля с нижним сливом. На рис. 7.5 показан один из возможных вариантов подсоединения тигля с жидким магнием к реактору в период заливки. Такая конструкция надежно предохраняет магний от контакта с воздухом в период загрузки.

Узел подачи тетрахлорида титана. Это вертикальная или наклонная труба, располагаемая обычно в центральной части крышки реактора. Расход тетрахлорида титана измеряют по изменению уровня в расходном баке, из которого $TiCl_4$ подается в реактор, а также ротаметром или расходомером. Для разбрызгивания тетрахлорида титана, поступающего в реактор, и предотвращения зарастания питающей трубы применяют различные приспособления.

Узел ошва мюрида магния. Конструктивное оформление сливного приспособления зависит от особенностей конструкции реактора. Назначение приспособления — надежно перекрыть отверстие, через которое хлорид магния сливают из реактора. Обычно приспособление съемное, поскольку отверстие в днище реторты необходимо герметизировать перед проведением вакуумной сепарации. Механическое запорное приспособление (см. рис. 7.4) состоит из стального штока с шарообразной головкой и конусного гнезда в днище реторты. Для предотвращения попадания титановой губки на запирающие контактные поверхности над сливным приспособлением устанавливают ложное дно. После установки реактора в печь и заполнения его аргоном запорный шток соединяют с узлом управления сливом, например с пневмо-цилиндром. Применяют бесштоковые приспособления для слива хлорида магния «с замораживанием»

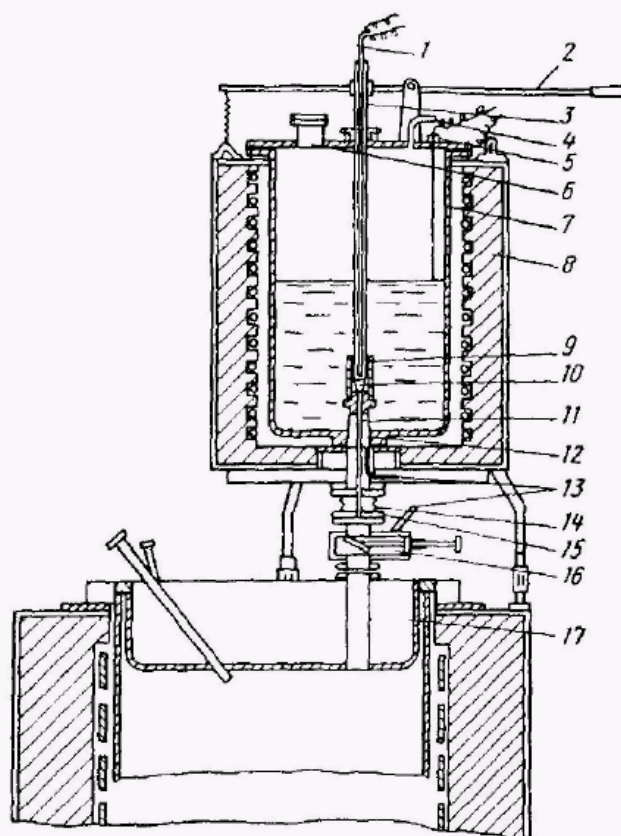


Рис. 7.5. Устройство для загрузки расплавленного магния в реактор:
 1 – термонара; 2 – управление штоком; 3 – шток; 4 и 13 – штуцеры подачи аргона;
 5 – контактный уровнемер; 6 – патрубок загрузки магния; 7 – тигель; 8 – футеровка;
 9 – стакан; 10 – запорная игла; 11 – сливная труба; 12 – теплоизоляция; 14 – пружинный компенсатор; 15 – фланцевое соединение; 16 – задвижка; 17 – крышка реактора

(рис. 7.6), однако управлять таким устройством сложно, обслуживание требует больших трудозатрат.

Печь Подвод тепла в реактор необходим только для подогрева магния в случае, если он загружен при температуре, недостаточно высокой для начала процесса (750-850 °С), и для подогрева сливного приспособления. Прогрев какой-либо из зон реактора в период проведения реакции требуется только при ненормальном ходе процесса или неудачной конструкции аппарата. Тем не менее печь является неотъемлемой частью аппарата восстановления и вместе с ним относится к основному технологическому оборудованию передела.

Отвод тепла из реактора обычно осуществляется путем обдува его стенок воздухом через фурмы в футеровке печи. Расположенные на одной высоте фурмы подсоединены к одному из коллекторов, приваренных к кожуху печи. Через эти коллекторы воздух нагнетается в печь и при отводится из нее. Тепло

отводится на том горизонтальном уровне, „районе которого в данный момент процесс протекает наиболее интенсивно.

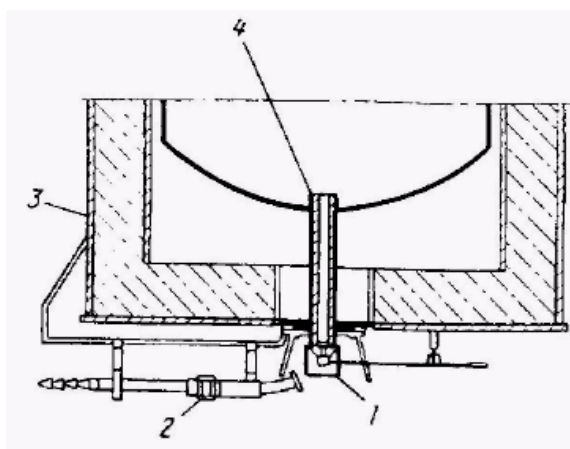


Рис. 7.6. Бесштоковое сливное приспособление
1 – рычаг; 2 – горелка; 3 – печь;
4 – сливная труба

Зону реакции определяют по температуре стенки реактора, которую измеряют контактными термомпарами.

Правильное расположение охлаждающих устройств, точности измерения температуры стенок реактора и герметичность печного пространства являются важными условиями управления процессом. Герметизация необходима в месте соприкосновения фланца реактора с крышкой печи и особенно в месте выхода из печи сливного приспособления, иначе крышка аппарата и сливной патрубков будут омываться холодным воздухом, в то время как в реакционную зону направится только часть охлаждающего воздуха.

Мощность нагревателей должна обеспечивать быстрый разогрев магния перед началом процесса, а в случае необходимости - и разогрев сливного приспособления или какой-либо из зон реактора.

Вспомогательное оборудование. Для обслуживания аппаратов восстановления необходимо разнообразное оборудование: ковши для загрузки расплавленного магния, монтажные стенды с вакуумной системой, демонтажные стенды с вытяжной вентиляцией, выставочные стенды, холодильники для охлаждения реакционной массы до комнатной температуры (для реакторов совмещенного и полусовмещенного типа не требуются), баки-мерники для временного хранения и текущего потребления тетрахлорида титана, вытяжные установки для отсоса газов от печей при сливе хлорида магния, ковши для слива из реакторов и

транспортировки хлорида магния в цех электролиза, грузоподъемные механизмы (мостовые краны, кран-балки и др.).

Основы расчета аппарата восстановления

Из технологических расчетов наиболее важными являются определение часовой (годовой) производительности одного аппарата, его геометрических размеров и вместимости, расчеты прочности стенок реторты и других конструктивных узлов. Вопросы, возникающие при расчете механической прочности реторты и конструктивных узлов аппарата, рассмотрены в предыдущем разделе. Расчеты вместимости и производительности изложены ниже.

Часовая производительность определяется отношением производительности основной аппаратуры за цикл к продолжительности цикла. Основной аппаратурой в цехе восстановления является печь и реторта. Продолжительность занятости реторты за цикл примерно в полтора раза больше, чем продолжительность занятости печи. Это объясняется тем, что перед установкой в печь реторта должна быть подготовлена к процессу и смонтирована с другими конструктивными узлами в виде реактора, и после извлечения ее из печи - охлаждена и демонтирована. Все эти операции выполняются на монтажных стендах, стоимость сооружения и эксплуатации которых значительно меньше, чем печных установок, поэтому продолжительность цикла следует считать по занятости печи.

Печной цикл последовательно состоит из следующих операций:

1. Установки реактора в печи и монтажа (подсоединения линии аргона, питания тетраглоридом титана, водоохлаждения, монтажа сливного приспособления).
2. Заливки магния.
3. Разогрева до температуры начала процесса.
4. Процесса восстановления.
5. Охлаждения печи.
6. Демонтажа и извлечения реактора из печи.

Все операции, кроме собственно восстановления (период подачи тетраглорида титана), называются вспомогательными.

Часовая производительность аппарата (по печному циклу), зависит от циклового съема (определяющегося загрузкой магния и коэффициентом его использования), скорости процесса (часового расхода тетрахлорида титана) и продолжительности вспомогательных операций.

Существенное увеличение часовой производительности может быть достигнуто путем повышения скорости процесса (продолжительность собственно процесса составляет 60—80% от продолжительности всего цикла), сокращения продолжительности ряда операций (загрузки жидкого магния вместо твердого, усовершенствования сливного приспособления и узлов питания магнием и тетрахлоридом титана). Уменьшение продолжительности охлаждения после проведения процесса позволяет уменьшить и продолжительность цикла сепарации. Такой результат достигается при эксплуатации совмещенного или полусовмещенного аппарата.

Цикловой съем (вместимость) аппарата определяется геометрическими размерами реторты, коэффициентом использования ее объема (80—90%), коэффициентом использования магния (58-63%) и плотностью блока реакционной массы.

В зависимости от режима процесса восстановления и геометрических размеров реторты плотность блока реакционной массы колеблется в пределах 1,3-2 г/см³. При расчете вместимости реактора плотность реакционной массы обычно вычисляют, исходя из соотношения ее компонентов (титана, магния, MgCl₂) и их плотностей при соответствующей температуре. Плотность блока губки значительно меньше

Методы переработки губчатого титана

При переработке губчатого титана прежде всего отделяют более качественный металл от менее качественного. При разделке блока губки от кричной (центральной части блока) отделяют низ и верх блока. Из криц комплектуют партии металла наиболее высокого качества; партии металла, отобранного из остальных частей блока, являются менее качественными. Благодаря такому методу предварительной сортировки удается получить часть металла высших

сортов, в которых концентрация примесей меньше, чем в среднем по блоку. Зато другая часть металла неизбежно получается менее высокого качества.

Кроме разделения блока губки на соответствующие части, проводят рассев губки по фракциям крупности, что ухудшает ее качество после дробления. В самые мелкие фракции губки (<2 мм) попадает наиболее хрупкий металл, имеющий самое низкое качество. Чем крупнее куски дробленной губки, тем они более высокого качества.

Технологическая схема переработки блоков губчатого титана в товарную продукцию включает следующие основные операции:

1. Подрезку гарниссажной части губки в реакторах.
2. Выемку губки из реторты.
3. Очистку блока губки от поверхностных пленок и загрязнений.
4. Разрушение блоков губки на куски с доведением их крупности до требуемого размера товарной продукции.
5. Рассев с выделением товарных фракций.
6. Сортировку товарных фракций с извлечением некондиционных кусков, обогащенных примесями.
7. Усреднение товарного губчатого титана.
8. Пробоотбор.
9. Комплектацию товарной партии губчатого титана: распределение губки одной крупности и одного химического состава по упаковочным местам и затаривание.

Перед извлечением блока губки из реактора освобождают его проходное сечение от гарниссажной губки. Для этой цели используют отбойные молотки или специализированные механизмы.

Блоки губки извлекают из реторт при помощи выталкивающих прессов, вибровстряхивающих машин или механических захватов.

При разделке блоков губчатого титана необходимо учитывать его особые свойства (см. выше): быструю окисляемость при нагреве на воздухе; низкую теплопроводность; неравнопрочность при нагреве на воздухе; низкую теплопроводность; неравнопрочность и уплотняемость при механической обработке, «схватывание» с инструментом. Принимая во внимание эти свойства, можно сделать вывод, что для измельчения губчатого титана на воздухе более всего пригодны схемы многостадийного дробления.

Чтобы разрушить целый блок губки или крупный кусок, требуется сосредоточить большое усилие на малой режущей кромке. Агрегат должен одинаково эффективно дробить куски различного размера, его производительность должна быть соизмерима с производительностью других агрегатов, осуществляющих последующие стадии дробления. Этим условиям удовлетворяют пресс-ножницы, обрезные и ковочные гидравлические прессы. Скорости резания на этих прессах составляют 30-150 мм/с, они допустимы для обработки губчатого титана на воздухе без заметного ухудшения качества. Эти прессы целесообразно использовать для получения кусков крупностью >300 мм.

Большого внимания заслуживает метод отслаивания, применяемый для обработки цилиндрических поверхностей крупных тол. Обработка осуществляется самовращающимися роликами, которые снимают слой металла с наружной поверхности блока. Отслаивание может быть применено для очистки блока губчатого титана от поверхностных загрязнений или для его измельчения в одну стадию. В основе метода отслаивания лежит процесс, промежуточный между обработкой давлением и резанием. Отсутствие острых режущих кромок в роликовом инструменте позволяет применить форсированные режимы обработки, существенно не повышая температуру в зоне контакта с инструментом. Важное преимущество метода — получение крупной дробленой стружки регулируемого размера.

Кусковой материал крупностью <300 мм измельчают в дробилках различных конструкций. Наиболее производительное измельчение в дробилках ударного действия. В щековых и конусных дробилках может быть достигнута большая степень измельчения. Если в таких дробилках не применять инертной атмосферы (это сложно), то вследствие высокой скорости дробящих органов губка нагревается и окисляется, образуя «окатыши».

Валковые дискозубчатые дробилки являются тихоходными агрегатами, их обычно применяют в многостадийных схемах. Дробимый материал в них разогревается несущественно, так как инструмент периодически выводится из зоны обработки на сравнительно большой промежуток времени.

Дробленую губку рассеивают на барабанах или вибрационных грохотах для сортировки по фракциям. Внешний вид товарной титановой губки показан на рис.

9.11.

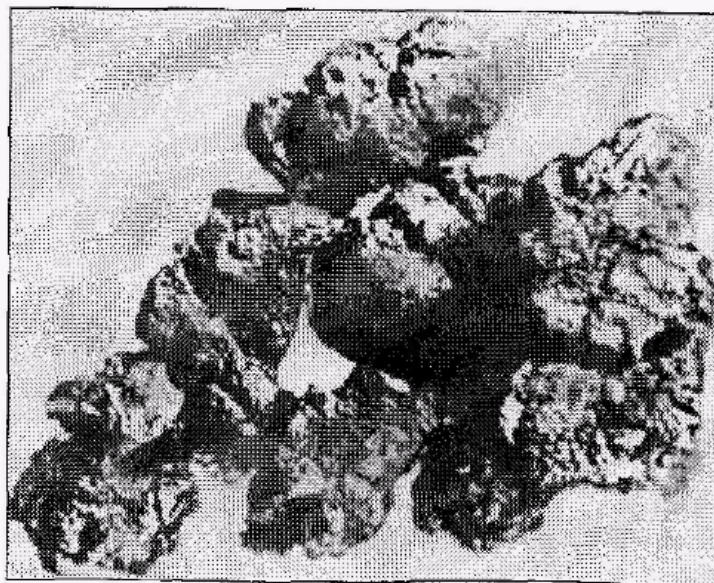


Рис. 9.11 . Внешний вид дробленного губчатого титана после грохочения

Приготовление однородных по химическому составу товарных партий губчатого титана - важная технологическая операция. Трудность усреднения состоит в том, что фракционный состав товарной партии имеет широкий диапазон крупности кусков, существенно различающихся химическим составом и механическими свойствами- Для усреднении состава используют различные смесители и гомогенизаторы, не имеющие движущихся перемешивающих органов, способных вызвать искрение и возгорание губчатого титана. Применяют барабанные смесители периодического действия; гравитационные смесители непрерывного действия — бункерные, лотковые; конусные распределители.

Требования к устройствам для транспортировки и дозирования кускового материала связаны со свойствами губчатого титана и относятся в основном к материалу, из которого должны изготавливаться детали, соприкасающиеся с губчатым титаном: материалы не должны вызывать искрения и возгорания его при трении и должны быть способны длительное время работать в присутствии мелких частиц губки на трущихся поверхностях.

Для блоков губчатого титана и крупных кусков целесообразно использовать манипуляторы, толкатели и адресователи. Наиболее подходящий агрегат для обращения с крупным материалом — манипулятор типа «механическая рука».

Для средних и мелких кусков губчатого титана (крупностью < 100 мм) можно использовать ленточные транспортеры и элеваторы. С целью сокращения протяженности транспорта применяют вибротранспортеры.

От правильного выбора и расчета размеров бункеров, затворов и питателей зависит непрерывность и равномерность подачи губчатого титана в технологическом потоке. Для предотвращения сводообразования устанавливают побудители (вibrаторы и пр.). Беспрепятственное естественное истечение сыпучих материалов происходит благодаря соответствующим размерам выпускных отверстий, принятым в результате эксплуатации.

Титановую губку после усреднения упаковывают в герметичную или пылевлагонепроницаемую тару: бочки вместимостью 250 л или контейнеры вместимостью 500 л. Тара с продукцией может быть заполнена инертным газом для улучшения сохранности качества титана.

На рис. 9.12 приведена аппаратурно-технологическая схема переработки блоков губчатого титана в товарную продукцию.

Учитывая особенности строения губчатого титана, его физико-химические и механические свойства, при его переработке в товарную продукцию необходимо выполнять следующие условия:

1. Предотвращать контакт блоков губки и ее кусков с возможными источниками загрязнения: окалиной, маслом с оборудования, обломками инструмента, грязью на транспортных средствах и пр.
2. Рационально разделять блок губки на категории, различающиеся по качеству;

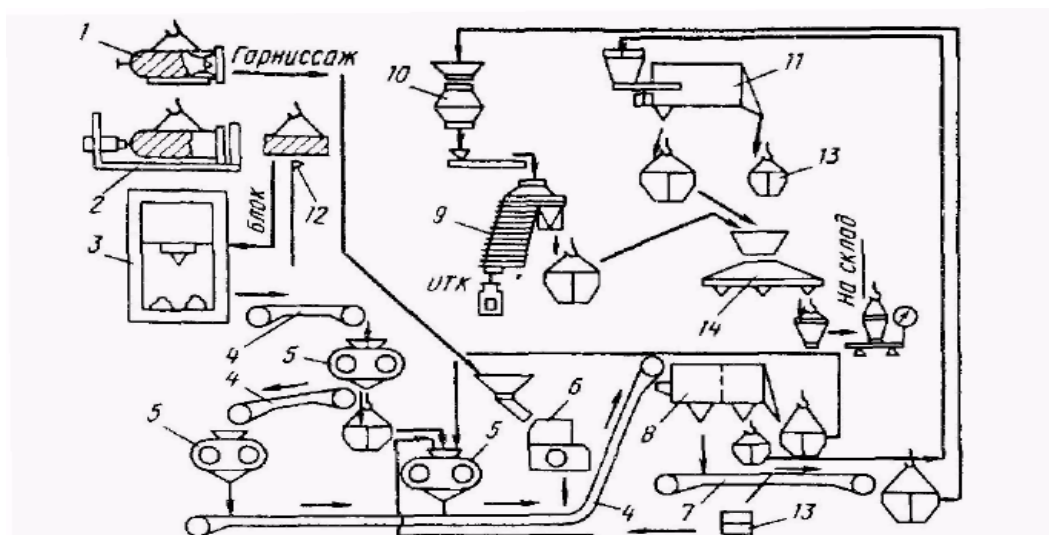
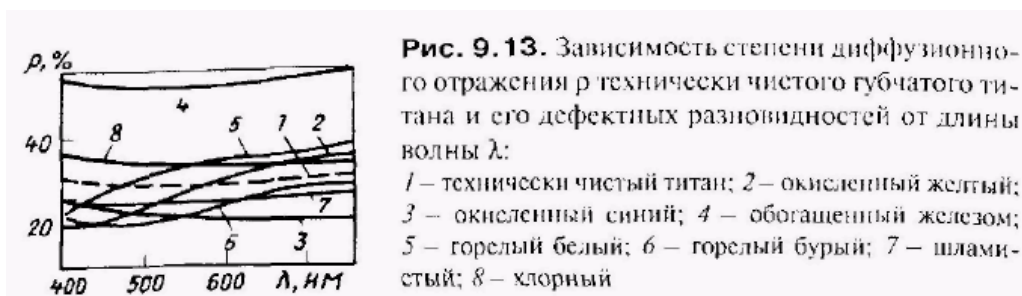


Рис. 9.12. Схема переработки губчатого титана в товарную продукцию:
 1 – реактор с губкой; 2 – пресс для выталкивания блока губки из реторты; 3 – пресс крупного дробления; 4 – транспортировочный конвейер; 5 – дискозубчатая дробилка; 6 – щековая дробилка; 7 – сортировочный конвейер; 8 – грохот; 9 – пробоотборник; 10 – усреднитель; 11 – воздушный классификатор; 12 – инструмент для очистки блока губки от шлаков и загрязнений; 13 – контейнер; 14 – распределитель по упаковочным местам

3. Исключать смешивание различных категорий дробленой губки, различающиеся химическим составом и однородностью.
 4. Предотвращать россыпь губки; защищать движущиеся и трущиеся части механизмов от попадания мелких кусочков губки и титановой пыли.
 5. Ограничивать крупность кусков, направляемых на каждую стадию измельчения (организация работы дробильных установок в «замкнутом цикле»).
- Технологический процесс переработки блоков губчатого титана в товарную продукцию строят по принципу поточного производства с механизацией трудоемких подготовительных и заключительных операций.
- На завершающем этапе производства товарной продукции необходимой операцией является сортировка, вызванная тем, что, несмотря на визуальный контроль на всех предшествующих операциях, в дробленном материале могут присутствовать в небольшом количестве куски губчатого титана с дефектами. Обычно сортировку осуществляют вручную на движущейся транспортерной ленте или на сортировочных столах. Метод визуального контроля является субъективным и недостаточно надежным, поэтому совершенствование процесса сортировки, создание автоматизированного метода на основе объективных



признаков разделения качественных и некондиционных кусков — важное направление дальнейшего повышения качества продукции.

Автоматизированная сортировка кусковых материалов заключается в экспрессном определении каких-либо физических свойств сортируемого материала, тесно связанных с показателями его качества. К эффективным и широко применяемым методам относятся радиометрические, электромагнитные, ультразвуковые.

Известны более 40 типов отечественных и зарубежных сепараторов, которые применяют для сортировки руд, минералов, угля, сельскохозяйственных продуктов.

Для губчатого титана, который приобретает существенную и разнообразную цветовую окраску при повышенной концентрации регламентированных примесей, основным разделяющим признаком служат оптические свойства в видимой и прилегающих областях спектра: коэффициент отражения, яркость. Спектры отражения технически чистого титана отличаются от спектров отражения дефектных кусков (рис. 9.13). Коэффициенты отражения большинства разновидностей дефектов на кусках губчатого титана имеют максимальное различие при длинах волн λ около 400 и 750 нм.

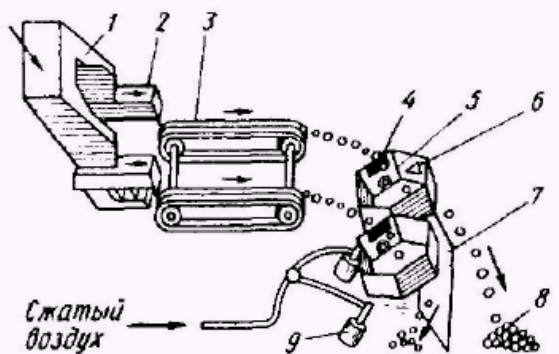
Существует также определенная зависимость между электрическими свойствами титана (коэффициент т.э.д.с.) и его структурой, фазовым составом, твердостью. Эффективно использовать этот разделяющий признак можно для мелких фракций губчатого титана - с размерами кусков от 12 до 5 мм. Для еще более мелких кусков можно применять магнитную сепарацию, широко используемую и для других слабомагнитных материалов.

Малая концентрация дефектных кусков в исходном материале, высокие требования к качеству конечного продукта, полидисперсность и разнообразие геометрических форм кусков определяют некоторые особенности конструктивного исполнения сепараторов. В частности, исходный материал необходимо рассеивать на узкие классы крупности, давать определение разделяющему признаку в каждом куске (а не в слое) и пр.

Методы фотометрической сортировки имеют преимущества перед другими в том, что в основе их лежит бесконтактное измерение физического свойства. Фотометрические сепараторы от приборов-автоматов отличаются относительно простым техническим исполнением и

Рис. 9.14. Схема фотометрического сепаратора:

1 – бункер; 2 – вибрлоток; 3 – конвейерная желобчатая лента; 4 – фон; 5 – фотозлемент; 6 – осветитель; 7 – разделительная стенка; 8 – качественный губчатый титан; 9 – пневмоклапан



достаточно большой производительностью, легко стыкуются с управляющей ЭВМ. Фотометрическая сортировка включает ряд операций: подачу куска в зону «осмотра», освещение всей его поверхности, измерение оптических свойств в отраженном свете, преобразование измеряемой величины в электрический сигнал, сравнение полученного сигнала с граничной величиной разделения материала, выдачу сигнала на соответствие или несоответствие оптического свойства регламентированному для товарной продукции, удаление некондиционного куска.

Схема фотометрического сепаратора показана на рис. 9.14. Кусковой материал, разделенный на узкие классы крупности, подается с конвейерной желобчатой ленты по одному куску внутрь фотокамеры. Кусок пролетает фотокамеру в течение нескольких микросекунд. За этот промежуток времени и выполняются измерения коэффициента отражения. На дальнейшем участке полета куска до приемного бункера в управляющей ЭВМ принимается решение о соответствии его качества установленным требованиям. Некондиционному куску изменяет траекторию полета быстродействующий пневмоклапан, сигнал которому поступает из ЭВМ, и такой кусок попадает в другой бункер — для некондиционного материала.

Автоматическая сортировка губчатого титана фракции (<12)—(>2) мм осложняется тем, что мелкие куски трудно разделить по одному признаку, необходимо измерять ряд свойств.

Комплексная автоматическая сортировка должна включать не только процесс отделения дефектных кусков из технически чистого титана, но и извлечение последнего из отходов.

В промышленной практике широко используют восстановление хлоридов титана. Восстановление $TiCl_4$ металлами осуществляется в крупномасштабном производстве, поэтому выбор подходящего восстановителя определяется не только термодинамическими данными, но также соображениями экономики и технической осуществимости. Наиболее интересны с этой точки зрения реакции, перечисленные в табл. 27.

Уравнения для расчета изменения энергии Гиббса реакций восстановления металлами

Реакция	Уравнение энергии Гиббса, ккал
$\frac{1}{2} \text{TiCl}_4 + 2 \text{Na} = 2 \text{NaCl} + \frac{1}{2} \text{Ti}$	$-110\,200 + 28 T$
$\frac{1}{2} \text{TiCl}_4 + \text{Ca} = \text{CaCl}_2 + \frac{1}{2} \text{Ti}$	$-94\,200 + 15,9 T$
$\frac{1}{2} \text{TiCl}_4 + \text{Mg} = \text{MgCl}_2 + \frac{1}{2} \text{Ti}$	$-66\,800 + 22 T$
$\frac{1}{2} \text{TiCl}_4 + \frac{2}{3} \text{Al} = \frac{2}{3} \text{AlCl}_3 + \frac{1}{2} \text{Ti}$	$-9600 + 12,3 T$

Б

промышленности широкое распространение получили процессы восстановления магнием и натрием. Для восстановления TiCl_4 алюминием требуется более высокая температура. Этот процесс осложнен также образованием сплава $\text{Ti} - \text{Al}$.

Способ магнийтермического восстановления TiCl_4 — основной в технологии титана. Достаточно сказать, что при проектировании всех заводов в СССР принят этот способ производства металлического титана. Приемлемый для промышленного производства способ получения титана магнийтермическим восстановлением впервые был предложен Кроллем в 1940 г., причем первый аппарат Кролля был рассчитан на получение менее 300 г металла за цикл. Советский Союз по производству титана вышел на одно из первых мест в мире. В нашей стране созданы аппараты, позволяющие за один цикл получать 1,5—2 г титановой губки («Редмет-500», «Редмет-501»)

Для реакции



выражение для константы имеет вид

$$K_p = \frac{1}{p_{\text{TiCl}_4} \cdot p_{\text{Mg}}^2}$$

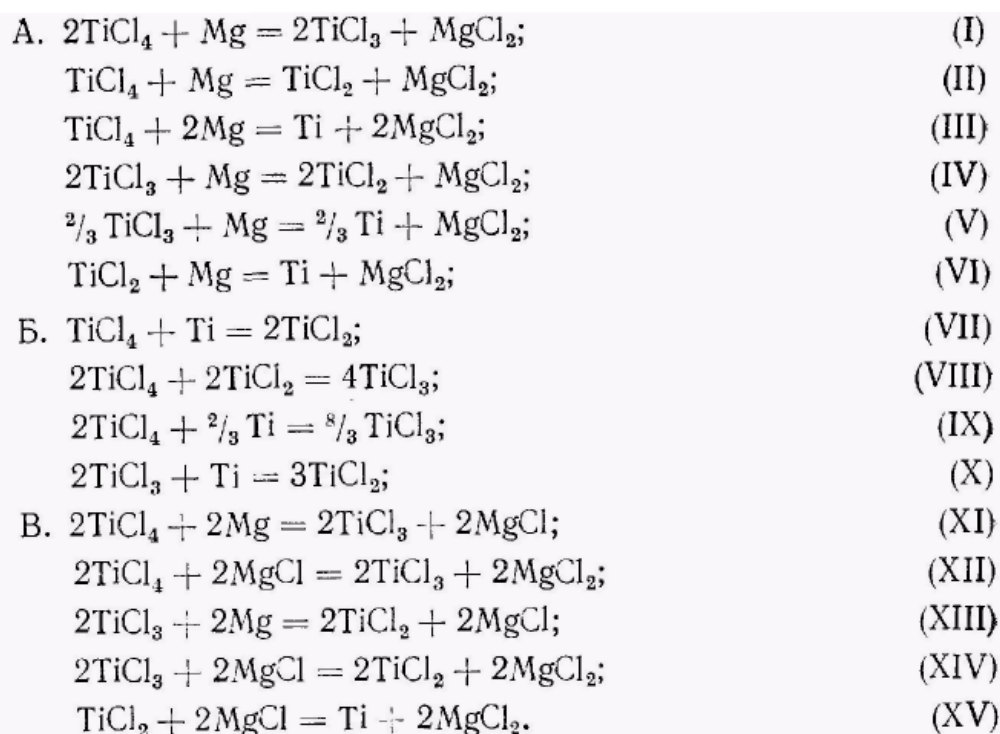
При избытке магния $p_{\text{Mg}} = \text{const}$ и определяется температурой проведения реакции. Зная p_{Mg} и рассчитывая K_p реакции по уравнению (13), легко определить равновесное давление пара TiCl_4 , или, иными словами, полноту протекания

поопесся. Так, принимая для 800°C $\Delta C^\circ \sim 80$ ккал, имеем

$$\lg K_p = \frac{80\,000}{4,57 \cdot 1073} \approx$$

$$\approx 16. \text{ При избытке магния (800}^\circ\text{C) } p_{\text{Mg}} = 0,04 \text{ ат.: } p_{\text{TiCl}_4} = \frac{1}{p_{\text{Mg}}^2 K_p} = \\ = \frac{1}{0,04^2 \cdot 10^{16}} = 6,25 \cdot 10^{-14} \text{ ат.}$$

В реакционной системе кроме основной реакции восстановления могут протекать и другие реакции:

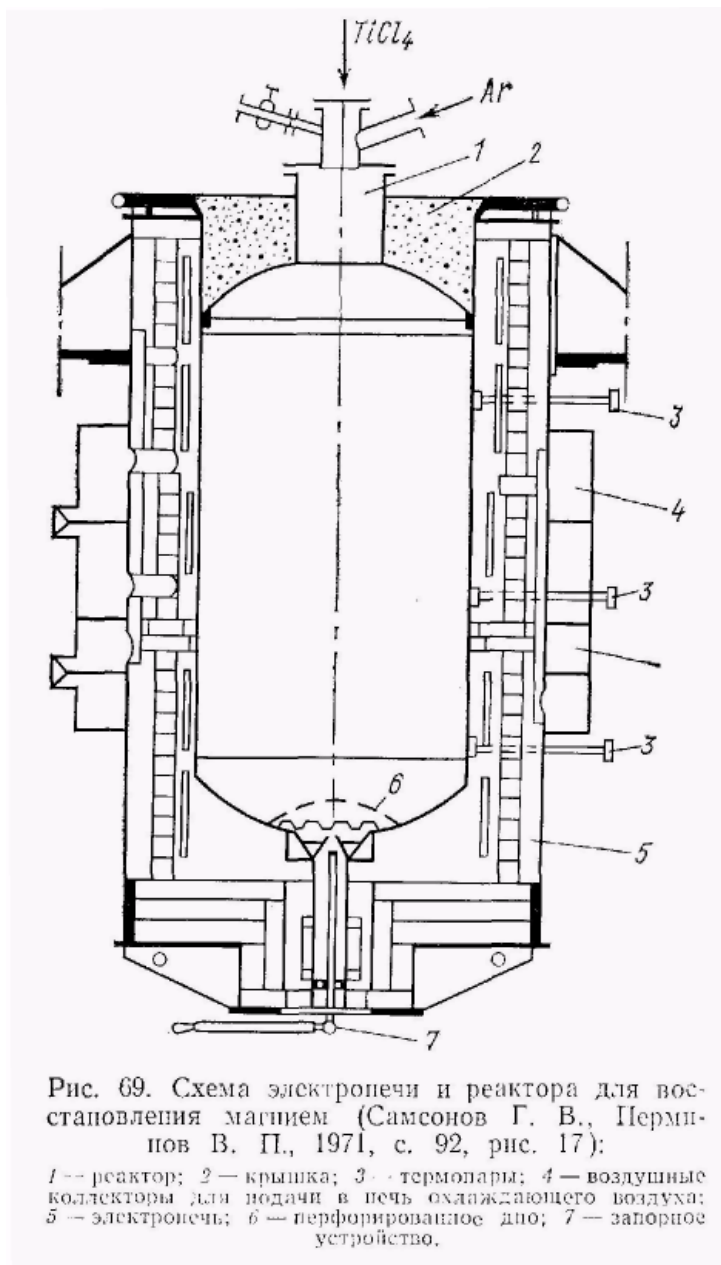


Все возможные реакции разбиты на три группы: А — основные реакции — восстановление TiCl_4 магнием до TiCl_3 , TiCl_2 , Ti , а также реакции довосстановления низших хлоридов; Б — вторичные реакции — взаимодействие TiCl_4 с продуктами основных реакций, реакции диспропорционирования низших хлоридов; В — реакции с образованием субхлорида магния и его участием в качестве восстановителя.

При взаимодействии в конденсированных фазах термодинамически вероятны реакции (I — VI), а также (XI—XIII). Из вторичных процессов наиболее вероятна реакция (VII). Реакции (VIII) и (IX) характеризуются малой убылью энергии Гиббса, однако протекание их возможно, поскольку TiO_3 обладает высоким давлением насыщенного пара и может удаляться из сферы реакции.

В газовой фазе наиболее вероятны реакции первичного образования низших хлоридов TiCl_2 и TiCl_3 ; возможны также и вторичные реакции их образования.

Все реакции с участием субхлорида магния в качестве восстановителя характеризуются большой убылью энергии Гиббса, что может способствовать протеканию реакций его образования. В настоящее время реакторы восстановления в промышленных условиях имеют диаметры от 850—1000 до 1300—1500 мм при высоте от 1800—2000 до 3000 мм. Наиболее употребляемые материалы для их изготовления — малоуглеродистые, хромоникелевые стали, а также биметаллы.



Обычно используют два типа реакторов: с вставным реакционным стаканом и без стакана. Реакционный стакан предохраняет корпус реактора от проплавления и облегчает удаление реакционной массы, однако зазор между стенками стакана и аппарата резко ухудшает теплоотвод, уменьшает полезный объем аппарата.

Вакуумируют реактор и подают в него $TiCl_4$ и аргон через центральную трубу на крышке, $MgCl_2$ сливают с помощью сифона или патрубков, расположенных сбоку или центре днища. На рис. 69 приведена схема промышленного аппарата без стакана. Тепло от реактора отводят, как правило, охлаждая зону преимущественного протекания реакции воздухом. Охлаждающий воздух подают в нескольких точках по окружности печи. Вентиляторы включают и подают охлаждающий воздух с помощью автоматической системы. Разнообразие возможных реакций определяет сложность установления истинного механизма протекания процесса восстановления. В настоящее время наибольшее распространение получило следующее описание процесса. Реакция происходит между жидким магнием и $TiCl_4$ на поверхности губки, растущей у стенок аппарата, выше первоначального уровня восстановителя. Магний к поверхности губки поднимается капиллярными силами по порам и покрывает ее поверхность пленкой. Процесс носит автокаталитический характер. Катализатором служит активная (не перекрытая хлористым магнием) поверх-

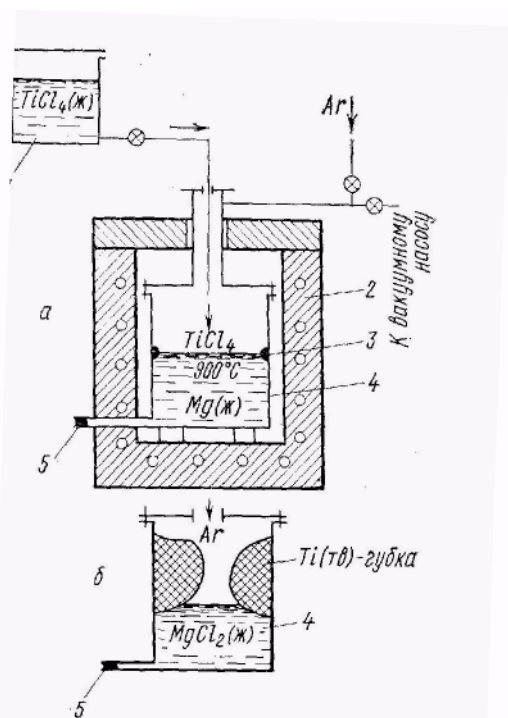


Рис. 70. Восстановление $TiCl_4$ магнием (Вольский А. Н., Сергиевская Е. М., 1968, с. 260, рис. 128):

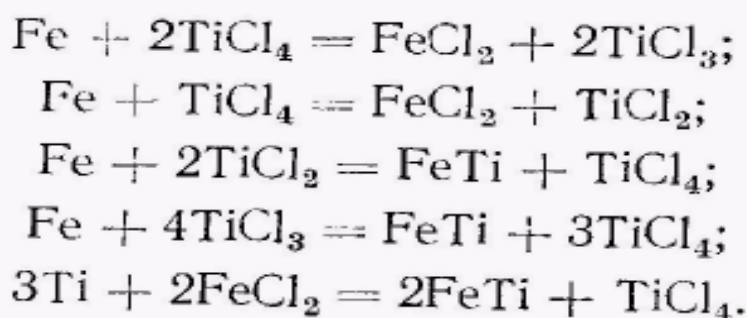
a — начало процесса; *b* — конец процесса; 1 — бачок с $TiCl_4$; 2 — электропечь; 3 — место появления титановой губки; 4 — аппарат восстановления; 5 — лоток для выпуска расплава $MgCl_2$.

ность губки. Предполагается, что молекулы $TiCl_4$ проходят через стадию активированной

адсорбции.

Образующийся по реакции хлористый магний опускается под слон расплавленного магния (плотность $MgCl_2$ 1,68 г/см³, Mg 1,57 г/г.;³). Схематично рост губки в аппарате восстановления TiCh, представлен на рис. 70. Плотность титана больше плотности $MgCl_2$, и часть титана опускается на дно.

При высоко¹ температуре $TiCl_4$ реагирует с материалом реактора— железом. При этом получают низшие хлориды и титаниды железа:



Побочные реакции загрязняют губку железом и низшими хлоридами. Часть низших хлоридов растворяется в хлористом магнии и довосстанавливается до титана магнием, также растворенным в $MgCl_2$. Однако значительная часть образовавшихся низших хлоридов остается на поверхности губки, крышке и боковых стенках реактора. При демонтаже реактора низшие хлориды взаимодействуют с влагой воздуха и разлагаются с образованием окиси титана и $MgCl_2$. Происходит также реакция диспропорционирования с образованием тонкодисперсного порошка металлического титана и паров $TiCl_4$.

Мелкодисперсный титан пирофорен и при выборке губки часто загорается. Пары $TiCl_4$ портят вакуумное масло и насосы.

Большинство исследователей считают, что реакции в газовой фазе не имеют места или протекают в особых условиях (пониженные концентрации, начало процесса и т. п.).

В настоящее время из двух вариантов процесса: с догрузкой восстановителя и с единовременной загрузкой — предпочтение отдается последнему.

Представляет интерес разработка процесса восстановления $TiCl_4$ магнием в условиях одновременной подачи исходных реагентов: магния и $TiCl_4$. При этом могут создаться более благоприятные условия для реагирования.

Рассмотрим более подробно современную технологию. Реакционный стакан и реактор перед проведением процесса тщательно очищают (механическим способом, травлением соляной кислотой, металлическими щетками и обдувкой). Магний загружают в виде чушек, слитков или в расплавленном состоянии. Твердый магний перед загрузкой очищают от поверхностных пленок и шлаковых включений травлением в 0,5—1%-ном растворе HCl с последующей промывкой водой. Загрузка в реактор проводится в «сухих комнатах». Для загрузки расплава применяют специальный вакуумный тигель — дозатор. Реактор перед установкой в печь восстановления вакуумируют и проверяют на герметичность, затем заполняют сухим инертным газом. В печи реактор разогревается до 400—600° С с одновременным вакуумированием. Затем его снова заполняют аргоном и разогревают до 650—760° С. При этой температуре давление инертного газа в реакторе снижают до 0,05—0,1 ат и подают $TiCl_4$. Вначале процесс восстановления протекает медленно — до появления на стенках реактора первых частиц титана. После этого процесс вступает в основную стадию. В процессе восстановления периодически производится слив $MgCl_2$. В конце, процесса восстановления после прекращения подачи $TiCl_4$, для восстановления низших хлоридов и более полного отделения $TiCl_4$ делают 30–60-минутную выдержку при 900° С, после чего проводят последний слив $MgCl_2$. Затем в аппарат подают хлор и охлаждают в печи до 800° С (если реактор изготовлен из нержавеющей стали) или до 600° С (из малоуглеродистой

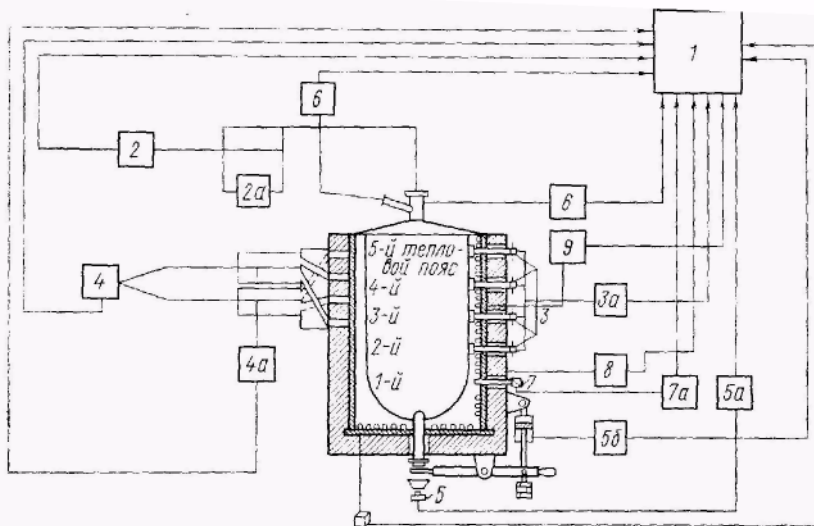


Рис. 71. Схема автоматического регулирования процесса восстановления (Самсонов Г. В., Перминов В. П., 1971, с. 70, рис. 14):

1 — пульт программирования и сигнализация; 2 — расходомер $TiCl_4$ с регулирующим клапаном 2а; 3 — термошупы для измерения температуры в зоне реакции с многопозиционным потенциометром 3а; 4 — вентилятор охлаждения печи с исполнительным механизмом переключения шибберов воздушного коллектора 4а; 5 — тензочасы с весозмером 5а и клапаном 5б пневмоцилиндра привода устройства для слива хлористого магния; 6 — приборы регулирования давления аргона и $TiCl_4$ в реакторе; 7 — термовара с потенциометром 7а для измерения температуры в нижней зоне реактора; 8, 9 — вольт-амперметры.

стали), чтобы избежать окисления поверхности реактора па воздухе Дальнейшее охлаждение аппарата до 20—40° С проводят на специальном стенде с орошением его поверхности водой или обдувкой.

Реакционная масса состоит из 45—60% губчатого титана. 15- 35% $MgCl_2$. и 25—35% Mg. Содержимое аппарата восстановления высверливается на станке или удаляется с помощью отбойного молотка.

Предложено несколько режимов подачи $TiCl_4$. в аппарат, однако, лучшие показатели получены для режима стабильной максимально возможной скорости подачи в течение всего процесса. На рис. 71 показана схема автоматического регулирования процесса восстановления.

Лекция 16

АППАРАТ ДЛЯ ИОДИДНОГО РАФИНИРОВАНИЯ

Иодидное рафинирование титана

Титан, полученный металлотермическими способами, содержит довольно значительное количество примесей, меняющих его свойства. Однако в ряде отраслей новой техники, например в электронной промышленности, требуется титан высокой чистоты.

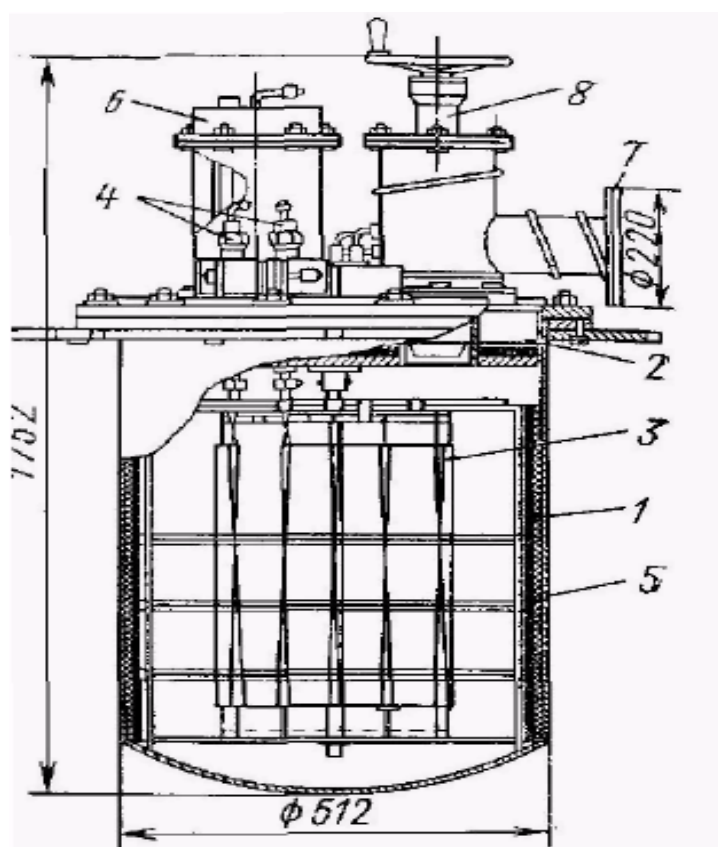
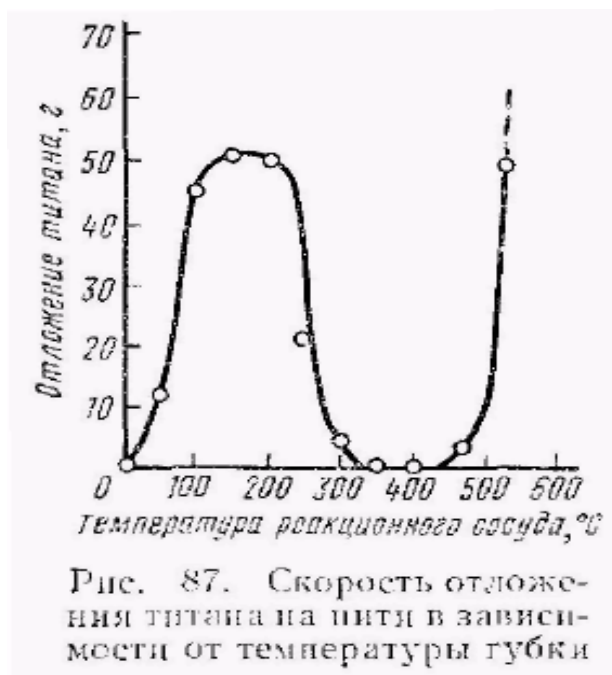


Рис. 86. Аппарат для иодидного рафинирования титана:

1 — корпус; 2 — крышка; 3 — титановая нить, нагреваемая электрическим током; 4 — тоководы; 5 — молибденовые кассеты с губкой; 6 — термостат с ампулой иода; 7 — патрубок для присоединения к вакуумному агрегату; 8 — вакуумная задвижка

Наибольшее развитие получило рафинирование титана методом термической диссоциации иодидов. Метод основан на переносе титана в виде легколетучих иодидов. Он осуществляется в аппарате, имеющем две температурные зоны (рис. 86). В низкотемпературной зоне титан реагирует с иодом, образуя TiI_4 или TiI_2 , которые диффундируют в зону высоких температур. В высокотемпературной зоне происходит термическая диссоциация иодидов; титан отлагается на накаливаемой металлической нити, а иод возвращается в зону реакции образования иодидов. Процесс проводят в вакууме ($1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.).

На рис. 87 показана зависимость скорости отложения титана на нити (при постоянной ее температуре) от температуры в зоне реакции. Максимальная скорость отложения титана наблюдается при 150 — 200° и выше 50 (в интервале 320 — 470° она практически равна нулю). При низкой температуре образуется TiI_4 выше 200° начинается образование TiI_2



В указанном интервале температур многие примеси, находящиеся в черновом металле, не реагируют с иодом (кислород, азот) либо образуют нелетучие (магний) или термически нестойкие иодиды (хром, медь, железо, никель, кремний и др.). И те и другие к нити не переносятся. Высокотемпературный

процесс имеет некоторые преимущества; например, при 500° увеличивается образование FeI_2 , менее летучего, чем FeI_3 , и перепое железа уменьшается; уменьшается перенос кремния, фосфора, марганца, никеля и др.

Термическая диссоциация иодидов начинается при 1100° , с повышением температуры скорость ее увеличивается. Однако выше $1500—1550^{\circ}$ скорость отложения титана замедляется вследствие возрастания скорости испарения металлического титана. Оптимальная температура нити — 1400° . Скорость отложения титана зависит также от давления паров TiI_4 в аппарате и расстояния между зоной образования иодида и накаливаемой нитью. При повышении давления до 15 мм рт. ст. скорость отложения титана растет, а затем начинает уменьшаться. Это объясняется возникновением градиента парциальных давлений паров иода, препятствующего диффузии.

Промышленные реакторы выполняют из материалов, не взаимодействующих с иодом (молибден, нихром, специальные эмали). Рафинируемый материал в раздробленном состоянии помещают в кассетах около боковых стенок реактора, температуру которых поддерживают постоянной (100°) с помощью водяного термостата. В промышленных аппаратах получают прутки титана диаметром 3'—40 мм и весом до 15 кг. Иодидный процесс недостаточно производителен, в нем велики энергетические затраты (до 200 кВт·ч на 1 кг Ti). Иодидный титан почти в 4 раза дороже магниетермического. Однако иодидный способ позволяет получить наиболее чистый металл. Имеются данные о получении безтигельной зонной плавкой иодидного металла с содержанием титана 99,9999%.

Иодидные процессы

Металл, получающийся в виде губки в результате металло-термического восстановления, обычно недостаточно чист и однороден по содержанию примесей и по свойствам. Слитки, полученные плавкой из губки, обладают низкой пластичностью.

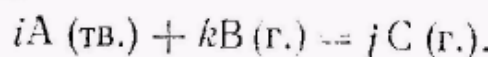
Редкие металлы наиболее высокой степени чистоты, обладающие хорошей пластичностью, можно получить термическим разложением их иодидов. Процесс, сочетающий образование, а затем термическое разложение иодидов металлов, относится к транспортным химическим реакциям.

Транспортными реакциями называются гетерогенные обратимые реакции, при помощи которых можно осуществить перенос вещества из одной зоны в другую, если между этими зонами имеет место разность значений температуры или давления, создающая градиент концентраций. Процесс состоит из трех стадий: 1) образования из твердого вещества и газообразного реагента летучего продукта в первой зоне; 2) переноса летучего продукта из первой зоны во вторую; 3) разложения летучего продукта на элемент и газообразный реагент во второй зоне.

Транспорт вещества осуществляется в процессе перемещения газообразной фазы, которое происходит в зависимости от условий в потоке или посредством диффузии или конвекции.

В технологии редких металлов процесс иодидного рафинирования проводят в закрытых сосудах при глубоком вакууме, поэтому перемещение газа между зонами происходит в результате диффузии и скорость транспорта вещества определяется скоростью диффузии. Термическая конвекция в иодидных процессах, как правило, незначительна.

Вещество А переносится диффузией вдоль оси ампулы из равновесной зоны 1 в равновесную зону 2 (рис. 85). В зоне 1 происходит реакция



Количество молей перенесенного вещества А:

$$n_A = \frac{i}{k} n_B = \frac{i}{j} n_C.$$

Если гетерогенная реакция протекает с изменением мольных количеств газообразных веществ ($k \neq j$), то в соответствии с очевидным требованием равенства общего давления по длине трубки возникает **перемещение** всей массы газа. Этот газовый поток непосредственно связан с диффузией.

Обозначим n_B , n_C — количества молей В и С; переходящие из зоны 1 в зону 2 благодаря перемещению всей массы газа и диффузии; C_B , C_C - концентрации В и С, моль/см³; D — коэффициент диффузии

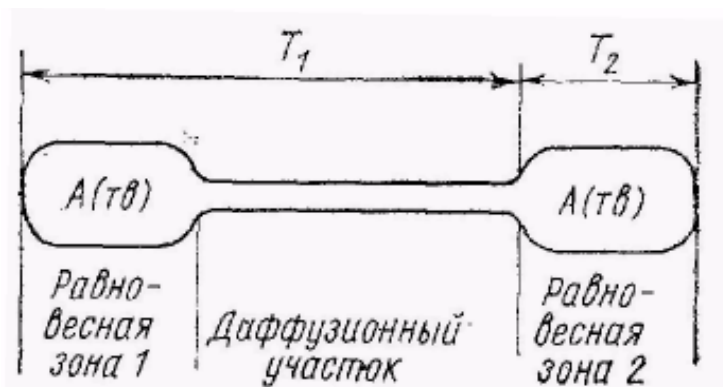


Рис. 85. Схема установки для транспортной реакции посредством диффузии.

мг/сек, для газовой смеси В + С в условиях опыта Σp ,
 T); q — сечение диффузионного участка, см²; l — длина диффузионного участка, см; τ — продолжительность опыта, сек. Количества молей транспортируемого газа:

$$n_B = Dq\tau \frac{dc_B}{dl} \cdot \frac{k(c_B + c_C)}{jc_B + kc_C}$$

$$n_C = Dq\tau \frac{dc_C}{dl} \cdot \frac{j(c_B + c_C)}{jc_B + kc_C} \quad (97), (98)$$

Дробь в правой части уравнений (97) и (98) называется фактором потока, она характеризует перемещение всей массы газа в потоке. Если $k=j$, то фактор потока равен 1; но если даже то значение фактора потока также можно без существенной $k \neq j$ погрешности принять равным единице. Тогда, переходя от концентраций к давлениям, получим:

$$n_C = \frac{Dq\tau}{lRT} \Delta p_C \text{ моль, (99)}$$

где $\Delta p_C = p_{C(1)} - p_{C(2)}$. Тогда количество перенесенного вещества А

$$n_A = \frac{i}{j} \cdot \frac{Dq\tau}{lRT} \Delta p_C \text{ моль, (100)}$$

где T — температура диффузионного участка, °K; R — универсальная газовая постоянная ($82 \text{ см}^3\text{-ат-град}^{-1}\text{моль}^{-1}$); $p_{C(1)}$ и $p_{C(2)}$, — парциальное давление C в зонах 1 и 2.

Для расчета выхода транспортной реакции нужно знать значение коэффициента диффузии D в условиях опыта и равновесное парциальное давление $p_{C(1)}$ и $p_{C(2)}$.

Значение D в условиях опыта ($\Sigma p, T$) можно найти из полуэмпирического уравнения

$$D_0 \frac{\Sigma p_0}{\Sigma p} \cdot \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1,8}, \quad (101)$$

где D_0 — коэффициент диффузии при давлении $\Sigma p_0 = 1 \text{ ат}$ и температуре $T_0 = 273^\circ\text{K}$. Тогда

$$n_A = \frac{i}{j} \cdot \frac{\Delta p_C}{\Sigma p} \frac{D_0 \Sigma p_0 T^{0,8} q \tau}{T_0^{1,8} l R} \cdot (102)$$

Для газовых систем, не содержащих водорода, A_i можно принять равным

$0,1 \text{ см}^2/\text{сек}$. Подставив в уравнение (102) это значение D , а также значение $T = 273^\circ\text{K}$ и $\Sigma p_0 = 1 \text{ ат}$ и выразив время τ как τ' в часах, получим

$$n_A = \frac{i}{j} \cdot \frac{\Delta p_C}{\Sigma p} \cdot \frac{T^{0,8} q \tau'}{l} 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль}. \quad (103)$$

В этом уравнении Δp_C — разность значений равновесного давления; Σp — общее давление газа в реакционной трубке; T' — средняя температура диффузионного участка. Значения $p_{C(1)}$ и $p_{C(2)}$ можно вычислить с помощью известных функций $\lg K_p/T$ или значений ΔH^0 и ΔS^0 , учитывая, что общее давление Σp одно и то же во всему объему трубки. Значения p_C можно также найти графически из зависимостей p_C от Σp для каждой температурной зоны.

При оценке транспортных свойств данной реакции величине

Δp приписывают решающее значение: транспорт вещества происходит в том случае, если разность значений парциального давления достаточно велика. Поскольку транспорт вещества можно представить как перемещение газа между двумя равновесными зонами, то при установившемся режиме движения газа Δp является непосредственной мерой количества перенесенного вещества. Приведенные уравнения соответствуют диффузионному переносу вещества, который обычно наблюдается в аппаратах для иодидного рафинирования. Более строгие уравнения должны учитывать также так называемый стефановский поток, т. е. конвективный поток, возникающий в случае, когда гетерогенная реакция сопровождается изменением объема. Такие уравнения приводятся в специальной литературе.

Как показал термодинамический анализ, при транспортных реакциях равновесие системы не должно быть резко смещено ни вправо, ни влево, так как при больших абсолютных значениях ΔH° значение Δp мало. Направление транспорта определяется знаком ΔH° .

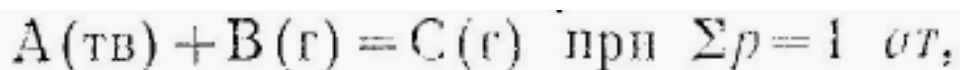
При экзотермических реакциях транспорт идет в направлении от T_1 к T_2 , а при эндотермических — от T_2 к T_1 . Если $\Delta H^\circ = 0$, то и $\Delta p = 0$, переноса нет. На рис.

86 приведены графические

зависимости Δp от стандартных значений ΔH° при постоянных значениях

$$T_1 = 1273^\circ \text{K} \text{ и } T_2 = 1073^\circ \text{K}.$$

ΔS° для реакции:



по использовать в количестве 7—10% теоретически необходимого для образования тетраиодида.

Для реакции образования тетраиодида циркония $Zr + 2I_2 = ZrI_4$ приводятся следующие значения ΔA при различных температурах:

$T, ^\circ\text{K}$	298	500	700	1000	1500	1673
$\Delta A, \text{ ккал/моль}$	-137,8	-123,5	-109,9	-101,0	-84,9	-80,8

Возрастание энергии Гельмгольца и, следовательно, уменьшение константы равновесия с ростом температуры указывают на возрастание роли обратной реакции, реакции разложения тетраиодида при высокой температуре.

В процессе реакции осуществляется очистка главным образом от примесей азота, кислорода и водорода, наличие которых лишает металл пластичности и коррозионной устойчивости. Нитриды, окислы, гидриды не взаимодействуют с иодом и остаются в неочищенном металле. В процессе иодидной рафинировки не происходит очистка от элементов, которые также способны образовывать летучие иодиды.

Термическое разложение тетраиодида осуществляется на нити накала, нагреваемой электрическим током. Нить накала изготавливают из вольфрама, который не взаимодействует с иодом, или же из самого рафинируемого металла. Из молибдена нить не делают, так как возрастает вероятность ее переплавления в начале процесса из-за того, что эвтектика Zr—Mo имеет температуру плавления 1520°С, а эвтектика Zr—W—1650°С.

Принцип устройства аппарата

Аппарат представляет собой цилиндрический сосуд, в котором возле стенки помещается стружка неочищенного металла, нить накала находится в центре аппарата. Стенка аппарата нагревается с помощью внешнего электронагревателя до температуры 300°С; на нить подается ток, в аппарат впускаются пары иода. Образующийся тетраиодид металла диффундирует к раскаленной нити и под действием высокой температуры разлагается. Кристаллы металла оседают на нити, а пары иода возвращаются в процесс. Термическая диссоциация происходит на проволоке при температуре 1100-1300°С. Нить нагревается за счет своего электрического сопротивления. Так как на нити оседают кристаллы металла и толщина ее увеличивается, то сопротивление ее уменьшается и ток возрастает. Возможный предел увеличения тока ограничивает максимальный диаметр прутка, который может быть получен. Даже в крупномасштабном производстве диаметр получаемого стержня из редкого металла не превышает нескольких сантиметров.

С увеличением силы тока увеличиваются затрачиваемая мощность и количество тепла, излучаемое раскаленной нитью. Если в начале процесса температуру неочищенного металла надо поддерживать с помощью электронагревателя, то

далее нагреватель постепенно отключают и в дальнейшем может даже возникнуть необходимость в охлаждении стенок аппарата для поддержания нужной температуры.

Создание в одном аппарате двух различных температурных зон представляет определенные трудности, по является необходимым условием успешного проведения иодидного процесса. В случае получения нодидным способом титана, циркония и гафния оптимальная температура зоны, в которой находится исходный металл, не выше 200—300° С. При этом достигается максимальная скорость процесса.

При температуре выше 300° С ZrI_4 восстанавливается до нелетучего трииодида, а при 500° С --до диодида. Низшие иодиды частично диспропорционируют с выделением тетраиодида, по скорость отложения металла на нити заметно падает. Диоидиды обладают значительной летучестью только при температуре выше 560° С. Скорость осаждения может в этом случае быть даже больше, чем при использовании тетраиодидов. К тому же рафинированный металл в этом случае не загрязняется железом » кремнием, поскольку их иодиды в этих условиях разлагаются и не могут попасть на нить накала.

По обычно работа в условиях высокой температуры стенки аппарата затруднительна.

Температура раскаленной нити в иодидном процессе может быть в пределах 1100—1600° С, однако в аппарате стараются поддерживать температуру нити не выше 1300° С, так как установлено, что повышение температуры нити выше 1450° С не увеличивает скорости осаждения металла, а при чрезмерно высокой температуре нить легко может перегореть.

Перед проведением процесса воздух из аппарата откачивают и аппарат герметизируют. Сам процесс идет при некотором давлении, так как реагирующий иодид и образующийся иод являются газами.

Аппаратурное оформление процесса.

Для производства иодидного металла в лабораторном масштабе обычно используют стеклянную или кварцевую аппаратуру. Применение стеклянных аппаратов в промышленном производстве затруднительно, так как стекло хрупко, чувствительно к механическим и термическим воздействиям; в стеклянный сосуд

можно впаять лишь электроды, рассчитанные на прохождение сравнительно небольшого тока; стеклянный сосуд необходимо разрезать после каждого цикла для удаления нити и запаивать перед каждым новым циклом.

Использование металлического аппарата позволило преодолеть эти затруднения, однако потребовалась большая предварительная работа по выбору подходящего материала и конструкции аппарата. Материал аппарата должен быть коррозионно устойчивым в атмосфере иода или иодида титана или циркония.

Коррозия не только сокращает срок служим аппарата: летучие продукты коррозии могут отлагаться на раскаленной поверхности и загрязнять получаемый продукт.

Аппарат должен быть герметичным и после откачки должен выдерживать воздействие высоких температур в течение продолжительного времени при незначительном натекании атмосферных газов, так как эти газы поглощаются раскаленной нитью и вызывают увеличение твердости и хрупкости металла. Подходящими материалами оказались вольфрам, молибден, никопель (70% Ni), Для уплотнения используют охлаждаемые водой резиновые прокладки, которые могут работать при высокой температуре. Одной из основных трудностей при конструировании аппарата является разработка способа прикрепления нити к электродам (токовводам). Раскаленная нить питается переменным током, так как при постоянном токе кислород в металле ведет себя 1чак отрицательный ион п перемещается по направлению к положительному полюсу, что вызывает неравномерное его распределение вдоль прутка.

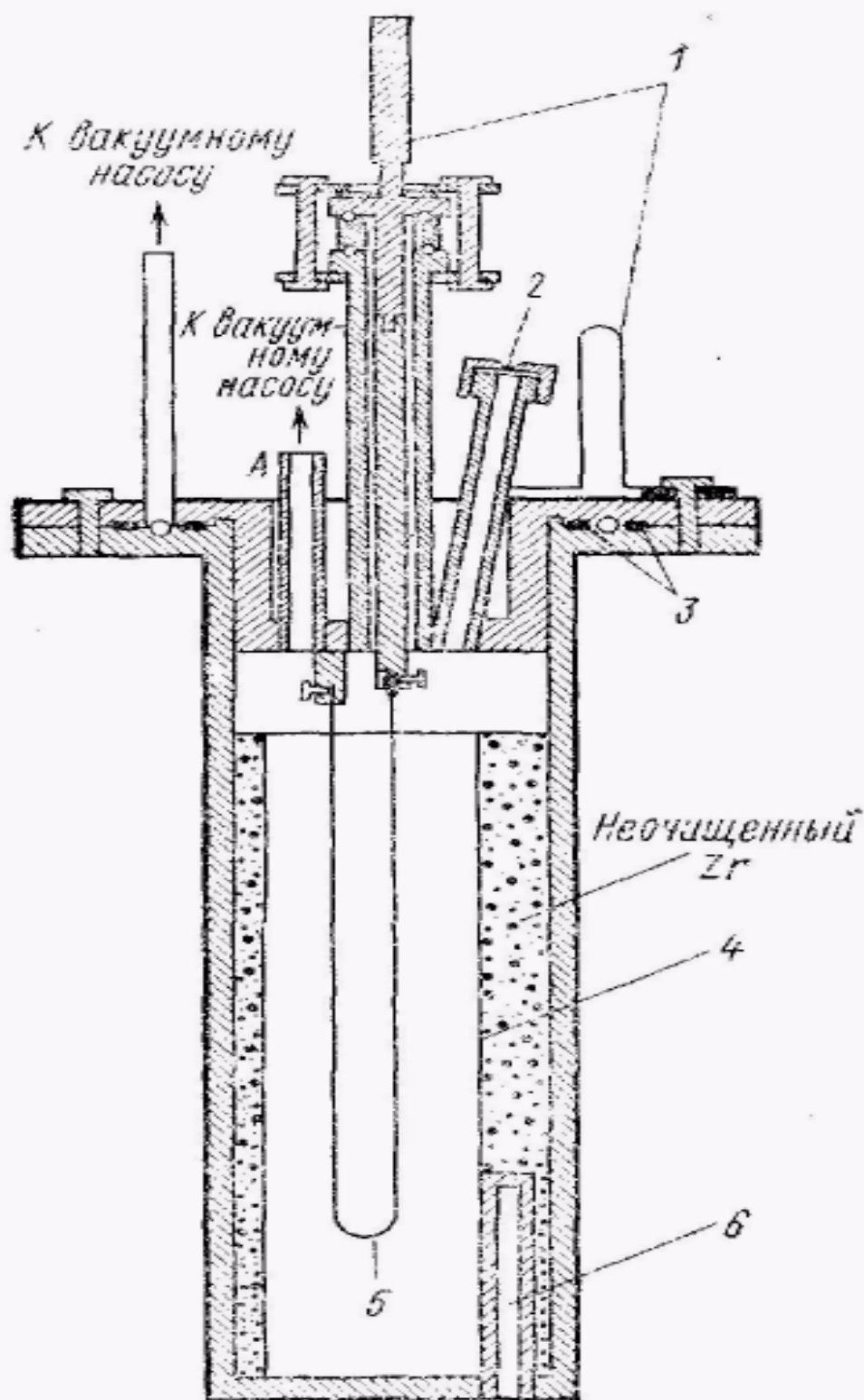


Рис. 87. Металлический реактор для проведения подпленного рафинирования циркония (Новоселова А. В., М., 1966, рис. 5):

1 — электрические контакты; 2 — смотровое окно; 3 — резиновое уплотнение; 4 — сетка; 5 — штырь; 6 — карман для термометра.

Эффект очистки циркония иодидным методом

Элемент	Содержание, 10^{-4} масс. %		Элемент	Содержание, 10^{-4} масс. %	
	Исходный Zr	Очищенный Zr		Исходный Zr	Очищенный Zr
Ni	1600	10	Si	1100	130
Cr	1000	12	Fe	1200	280—390
N	1100	3—82	Al	1100	700—800
C	2900	60—310			

Эффект очистки ниобия иодидным методом

Элемент	Содержание, 10^{-4} масс. %		Элемент	Содержание, 10^{-4} масс. %	
	Исходный Nb	Очищенный Nb		Исходный Nb	Очищенный Nb
N	180	60	H	21	2
O	4350	1310	C	500	(<10)

Лекция 17

УСТАНОВКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПЛАЗМА

В ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

В сфере развития современной техники и технологии наблюдается все более широкое использование высоких параметров технологических процессов: температуры, скорости, времени контакта и т. д. Обусловлено это, в основном, следующими факторами развития цивилизации в последние десятилетия.

С одной стороны, основные производства, обеспечивающие человечество традиционными многотоннажными продуктами (энергоносителями, металлами, пластмассами и др.) сформировались, в основном, на базе научных концепций XIX, начала XX веков или еще более раннего времени (например, металлургия) и обладают рядом недостатков, связанных с многостадийностью, громоздкостью, расточительностью по энергии и ресурсам, а также большими отходами. Большинство технологий в рамках традиционных подходов достигли своего критического состояния.

Дальнейшее развитие промышленной базы с использованием таких подходов невозможно, так как влечет за собой необоснованное наращивание объема отдельных производств, неоправданных затрат ресурсов для создания производственных площадок и оборудования, быстрого истощения полезных ископаемых, существенного ухудшения экологической обстановки.

С другой стороны, во второй половине XX века началось бурное развитие новых отраслей (атомной промышленности, реактивной техники, электроники и др.), что потребовало качественного улучшения традиционно используемых материалов, а также создания новых материалов, уникальных по своим свойствам (чистоте, термической и химической стойкости, твердости и т. д.).

Все это предопределило интенсивную работу по поиску и разработке новых технологических решений в металлургии, химической промышленности, энергетике, машиностроении, электронике и др.

Одним из путей решения данных проблем является существенное повышение температуры, при которой реализуется тот или иной технологический процесс. Указанные причины привели к возникновению и развитию нового направления физической химии и химической технологии – плазмохимии (ПХ), где осуществление химических реакций происходит в высокотемпературной среде плазмы или созданной при помощи плазмы.

В результате, в среде за счет повышения температуры T значительно повышаются скорости химических реакций w , поскольку по формуле Аррениуса $w \sim \exp(-E_a/T)$.

Кроме того, в плазме, из-за появления высокорреакционных частиц и излучения возникают физико-химические взаимодействия, которые могут приводить к образованию новых соединений, не образующихся в обычном (низкотемпературном) состоянии (например, соединений из инертных газов). Более того, традиционные химические продукты, полученные с помощью ПХ технологий, часто отличаются по своим свойствам от тех же продуктов, но полученных при обычных температурах.

В зависимости от свойств плазмообразующей среды и условий реализации разряда состояние плазмы может иметь существенное различие. В частности, состояние плазмы может быть достаточно близким к состоянию термодинамического равновесия (квазиравновесие), а может быть далеким от него (неравновесная плазма). Поэтому ПХ системы иногда условно разделяют на два больших класса – неравновесные и квазиравновесные.

Состояние квазиравновесной плазмы, характеризующееся одной температурой, можно достаточно точно описывать с помощью равновесной термодинамики (ТД) и статистической физики. Это позволяет предсказать и рассчитать различные параметры, а также продукты химических процессов, которые образуются в такой плазме, не вдаваясь в суть происходящих элементарных явлений, которые в данном случае описываются классической равновесной химической кинетикой.

Гораздо более богатой по реакционным возможностям является неравновесная плазма, которую нельзя характеризовать одной температурой. В такой плазме каждый сорт частиц и его состояние можно характеризовать своей температурой (например, температура электронов, температура ионов, вращательная температура, колебательная температура, температура заселения и др.). При этом надо отметить, что здесь «температура» не является истиной термодинамической температурой, а является просто удобным параметром, позволяющим использовать при расчетах известные статистические функции распределения (функции Максвелла, Больцмана, Саха, Планка и др.) для соответствующего рода частиц. Эти температуры могут сильно отличаться друг от друга. Например, в разряде низкого давления температура электронов (десятки тысяч градусов) может быть в сотни раз больше температуры атомов и ионов (сотни градусов). В неравновесной плазме можно получить самые экзотические продукты (например, различные соединения инертных газов).

Как правило, неравновесная плазма получается при низких давлениях плазмообразующей среды ($P \leq 100$ мм рт. ст.) и небольших токах, а квазиравновесная – при высоких давлениях ($P \geq 1$ атм).

Для получения газоразрядной плазмы используют все виды электромагнитных полей: постоянное, переменное, высокочастотное (ВЧ), сверхвысокочастотное (СВЧ), оптическое излучение и т. д.

При ПХ переработке материалов все исходное вещество (а не только его поверхность) проходит стадию высокотемпературного состояния, обусловленного взаимодействием с плазмой. Из-за необходимости иметь высокую производительность в многотоннажных технологиях используется, как правило, квазиравновесная плазма при высоком давлении, которая получается в специальных устройствах – генераторах плазмы (плазмотронах). В результате здесь не используются преимущества неравновесной плазмы, а плазма является просто тепловым источником.

Однако в отличие от других тепловых источников (например, от источников сгорания) плазменный тепловой источник обладает следующими преимуществами: высокими температурами (вплоть до 50000 К),

высокими удельными концентрациями энергии (энтальпии) и возможностью использования любого химического состава газовой среды. Схема организации ПХ переработки материалов приведена на рис. 1.

Перед тем,

как попасть в ПХ реактор, исходное сырье претерпевает некоторые стадии обработки, среди которых следует отметить измельчение (диспергацию). Чем более диспергировано вещество, тем более эффективна переработка, поскольку нагрев и испарение более мелких частиц происходит быстрее и с меньшими затратами энергии.

Из узла подготовки сырье поступает в ПХ реактор, где перемешивается с плазмой, поступающей из плазмотрона, нагревается, испаряется, вступает в различного рода химические реакции. Нередко плазма образуется в том же ПХ реакторе (совмещенный реактор – плазмотрон).

Продукты реакций охлаждаются и разделяются. Часто охлаждение производится с очень высокой скоростью (закалка): 104 – 108 К/с.

Задача закалки состоит в сохранении тех продуктов, которые получились при высоких температурах и которые при охлаждении могут либо разложиться, либо вступить в другие химические реакции в процессе охлаждения.

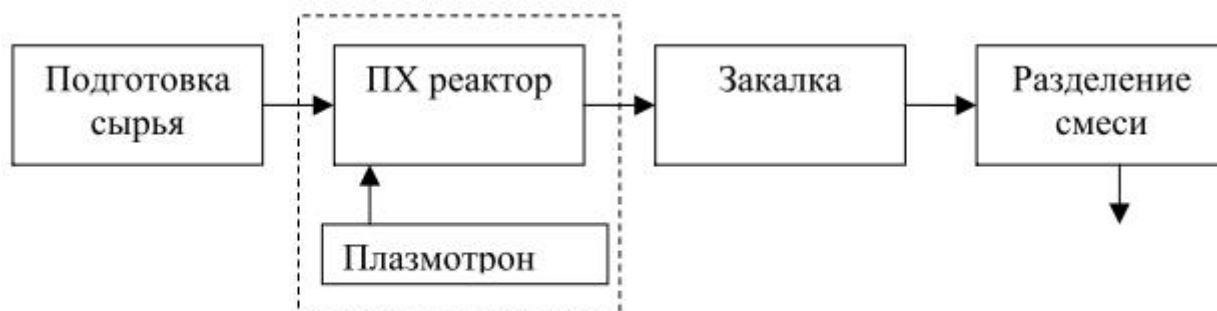


Рис. 1. Схема технологии плазмохимической переработки сырья

С помощью закалки можно получать вещества в метастабильном состоянии, отличающимся от нормального состояния (структурой, электрическими, термическими и другими свойствами).

Наиболее масштабные плазменные процессы реализованы в металлургии, причем

на всех ее стадиях: вскрытия рудного сырья, восстановления металлов, финишной обработки полученных продуктов.

Плазменные процессы вскрытия рудных минералов

Под вскрытием подразумевается разложение химически сложного минерала на бо-

лее простые вещества, из которых легко выделить необходимые продукты.

В качестве примера отметим плазменную переработку минерала циркона $ZrSiO_4$.

Схемы ПХ реакторов для этого процесса, которые, в общем, являются типичными для

большинства процессов плазменной переработки неорганического сырья, приведены на

рис. 2 [1]. Измельченное исходное сырье подается в плазменную струю, нагревается до

высоких температур, испытывает превращения и падает вниз, где охлаждается и проходит

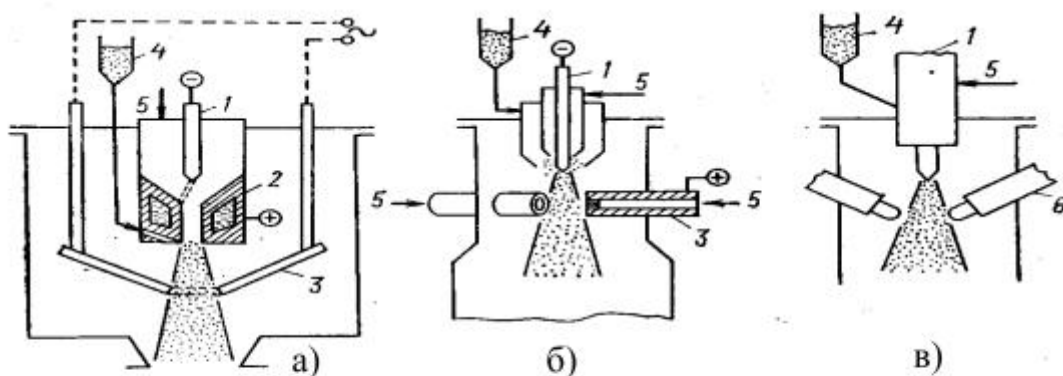


Рис. 2. ПХ реакторы для переработки циркона фирмы «Ионарк смелтерс»: а – с графитовыми электродами; б – с электродами, продуваемыми газом; в – с фазными плазмотронами-анодами; 1 – катод; 2 – сопло-анод; 3 – графитовые электроды; 4 – бункер с измельченным сырьем; 5 – плазмообразующий газ; 6 – фазные плазмотроны-аноды

дальнейшую обработку.

В случае циркона после его прохождения через плазму образуется механическая смесь окислов циркония и кремния ($ZrO_2 + SiO_2$), которая легко разделяется. На этом принципе в США организовано промышленное производство окиси циркония. Получаемая таким образом ZrO_2 оказывается более высокого качества, чем в обычной технологии при более низких

капиталовложениях и удельных расходах электроэнергии (2.2 кВт·ч/кг против 9.2 кВт·ч/кг в обычных печах). Данный процесс характеризуется отсутствием загрязнения окружающей среды отходящими газами и побочными продуктами. Аналогичным образом обрабатывают роданит, серпентиновую руду, ильменит, молибденит и другие минералы с целью получения оксидов металлов с дальнейшим их восстановлением до металлов.

ПХ процессы восстановления в черной металлургии

Металлургия входит в число наиболее экологически «грязных» производств и образует около одной четверти всех мировых загрязнений. Большая часть из них приходится на черную металлургию. Рассмотрим тенденции развития черной металлургии и возможную роль плазменных процессов. В черной металлургии наибольший экологический ущерб наносит агломерационное производство (51–53 %) и существенный – коксохимическое производство (6–12 %). Известно, что широко распространенный традиционный доменный способ получения металла, несмотря на большую производительность и высокую степень освоения, обладает рядом недостатков: многостадийностью, связанной с предварительной стадией переработки сырья (агломерация, окомковывание) и восстановителя (коксохимическое производство), загрязнением окружающей среды, материалоемкостью и энергоемкостью.

Поэтому в мире всегда проявлялся интерес к поискам бескоксовой и безагломерационной металлургии. Особенно этот интерес усилился в последние 10–15 лет. Это связано с истощением запасов качественных коксующихся углей и вынужденным переходом на некачественные угли, с увеличением стоимости кокса, с ужесточением требований по охране окружающей среды, с постоянно растущими требованиями к качеству металлов, с возможностью организации эффективного маломасштабного производства металла бескоксовым способом на базе местных ресурсов сырья и топлива при ограниченных финансовых возможностях.

Развитие процессов бескоксового производства металла в настоящее время связано с развитием сектора мини-заводов. В черной металлургии мира эта динамика наблюдается уже 25 лет. Более 300 мини-заводов выплавляют около 30 % мирового производства стали, составившего в 2000 г. 828 млн. т [2].

В настоящее время происходит постоянное наращивание мощностей бескоксовой металлургии (удвоение производства происходит каждые 7–8 лет), связанной, в основном, с бескоксовым получением в шахтных печах металлизированного сырья (губчатого железа) со степенью металлизации более 90 % (обычно 92–96 %) для выплавки стали с использованием в качестве восстановителя природного газа (способы «Мидрекс», «ХиЛ» и др.).

В 2000 г. было произведено в мире 43.2 млн. т металлизированного сырья. Однако считается, что темпы роста бескоксового производства с использованием природного газа в качестве восстановителя в дальнейшем будут снижаться из-за удорожания природного газа.

Здесь следует отметить, что в упомянутых выше процессах непосредственным восстановителем является не природный газ, а синтез-газ ($\text{CO} + \text{H}_2$), который получают на дополнительной стадии конверсии природного газа.

Таким образом, получается, что природный газ, в общем, не нужен, а нужен синтез-газ, который можно получить, в принципе, из любых органических веществ путем их термической переработки. И здесь роль плазмы оказывается существенной.

Углеродсодержащим сырьем для получения синтез-газа может служить любой вид материалов, содержащих углерод: газообразные и жидкие углеводороды, уголь, торф, биомасса, промышленные и бытовые отходы. Для техниметричности состава в качестве недостающего кислородсодержащего сырья используются вода (водяной пар), двуокись углерода, воздух и кислород.

В принципе синтез-газ можно получать (и получают) без всякой плазмы обычным процессом сжигания. Однако в отличие от таких методов плазменный метод позволяет обеспечить низкое содержание CO_2 , H_2O в продуктах конверсии или полное их отсутствие и, таким образом, исключить дорогостоящую операцию очистки там, где синтез-газ требуется достаточно чистым, в том числе в металлургии.

При плазменном пиролизе, благодаря высоким температурам, реализуемым в зоне реактора, продукты пиролиза состоят из газовой составляющей. Степень превращения сырья в целевые продукты при этом близка к 100 %. Причем в газообразных продуктах отсутствуют смолы, фенолы и углеводороды, загрязняющие продукты обычной газификации сырья.

Для реализации процесса в качестве ПХ реакторов часто используют достаточно вместительные емкости, обычно футерованные внутри

высокотемпературными материалами, выдерживающими рабочие температуры процесса (рис. 3 [3] и 4 [4]).

Плазменный газификатор, схема которого приведена на рис. 4, используется для получения газа–восстановителя при производстве губчатого железа в процессе Plasmared, разработанного шведской фирмой SKF Steel Engineering AB. В первом варианте для получения восстановительного газа использовали только уголь и водяной пар (реакция $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$). В дальнейшем фирма SKF разработала процесс получения синтез-газа из различных углесодержащих соединений: торфа, биомассы, отработанных масел, угля, бытовых и промышленных отходов.

Фирма «Плазма энеджи» (США) также разработала ПХ процесс получения топливного газа из угля, торфа и различных органических отходов (в том числе из старых автопокрышек). Стоимость такого топлива сопоставима со стоимостью импортируемой в США нефти.

Наиболее крупное производство конвертированного газа из угля и биомассы для восстановления губчатого железа реализована в ЮАР немецкой фирмой «Хюльс» (более 250 тыс. т в год).

Таким образом, ПХ переработка органических материалов в конвертированный газ (синтез-газ), уже в настоящее время становится рентабельным и развивается, особенно в металлургии, которая постепенно переходит к бескокосовым способам производства металла, а синтез-газ в будущем станет основным восстановителем.

Поэтому среди разрабатываемых технологий бескокосовой металлургии являются перспективными технологии плазменного восстановления. При этом большое внимание во многих странах уделяют разработке ПХ процессов для черной металлургии, что связано с устранением присущих ей недостатков, отмеченных выше.

Плазменное восстановление железорудного сырья разрабатывается в двух направлениях: твердофазное получение губчатого или порошкового железа и восстановительная плавка.

Типичная схема данных технологических процессов приведена на рис. 5 [5], где представлена схема процесса, разработанная фирмой SKF (Швеция). В качестве сырья для восстановительного газа могут использоваться любые органические материалы.

Интенсивно ведутся работы по плазменной восстановительной плавке чугуна из рудного сырья. Такие опытно-экспериментальные установки с противоточной шахтой, прямоточными вертикальными реакторами с водоохлаждаемыми или футерованными металлическими стенками, установленными над ванной-сборником расплава, имеются в США, Франции, Швеции, Австрии, Бельгии и ряде других стран. Получающийся чугун по составу

близок к доменному.

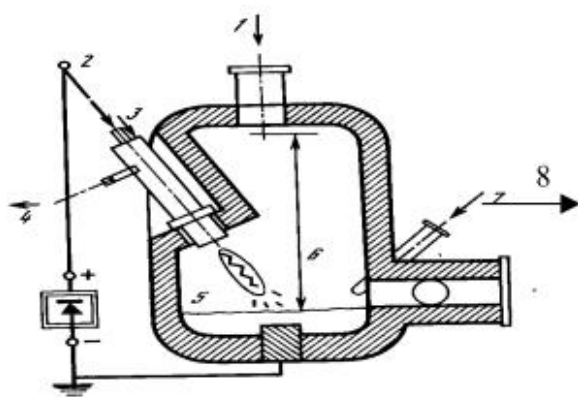


Рис. 3. ПХ реактор с расплавом стали: 1—4 — подача угля (размер зерен 1.8 см), воды, азота и воды соответственно; 5 — расплав стали; 6 — зона выделения летучих; 7 — пар; 8 — газовый продукт

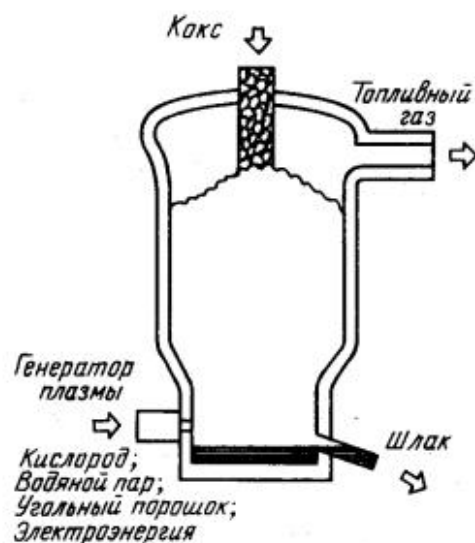


Рис. 4. Плазменный газификатор шахтного типа

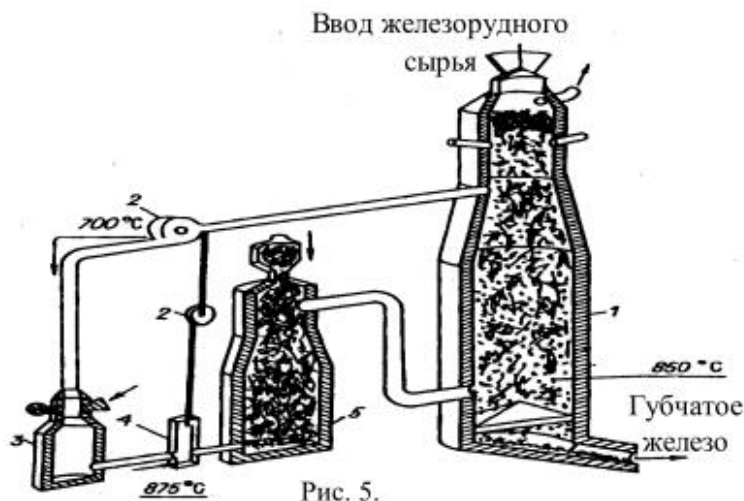


Рис. 5. Схема процесса получения губчатого железа
1 — восстановительная печь; 2 — компрессоры; 3 — плазменный газификатор; 4 — смеситель газов; 5 — доломитовый фильтр.

Восстановление цветных и редких металлов и их соединений. Получение цветных, редких металлов и восстановительный синтез соединений их с углеродом, азотом, бором, кремнием предоставляют намного более широкие возможности для применения низкотемпературной плазмы, чем черная металлургия. Это

обусловлено не только обширной номенклатурой видов сырья и продуктов, но и меньшими объемами производства, а также повышенными требованиями к его экологической чистоте [5].

Все варианты существующих восстановительных плазменных агрегатов в этой области можно разделить на две основные группы: в первой процессы идут с жидкой ванной расплава, во второй формирование целевого продукта осуществляется в газодисперсном потоке при смешении его с плазменной струей. Сырье в обоих случаях может быть введено в высокотемпературную зону аппарата в виде паров, расплава, раствора или порошка необходимой крупности. Плазменные печи с керамической ванной обладают достаточной универсальностью и поэтому многие из них, опробованные в черной металлургии, с успехом используются для получения цветных металлов, таких как никель, кобальт, магний, ванадий, молибден, олово и др.

Для многотоннажных процессов цветной металлургии значительный интерес представляет проблема переработки рудного трудновоскрываемого сырья и промышленных отходов с выделением таких металлов, как Zn, Pb, Cu, Ni, Co, Sn, Cd, Bi, PMЗ, драгметаллов, платиноидов. Некоторые из таких процессов реализованы [5, 6].

Третьей стадией использования плазмы в металлургии является заключительная (финишная) обработка продуктов: переплав металлов и сплавов, их рафинирование, легирование и др. Следует отметить, что в данных промышленных процессах роль плазмы наиболее значительна. Плазменный переплав по сравнению с другими способами получения чистых металлов и сплавов обладает рядом технологических преимуществ. Это, прежде всего, возможность широкого регулирования состава и давления газовой атмосферы над расплавом, скоростей плавления заготовок и кристаллизации слитка, выбора различных рафинирующих флюсов. В зависимости от состава газовой смеси при плазменном переплаве могут проходить либо процессы рафинирования, либо легирования. Например, переплав в восстановительной атмосфере позволяет эффективно удалять кислород, а в атмосфере азота или углеводородов проводить легирования расплава азотом, углеродом или водородом [5].

Среди плазменных процессов в металлургии особое место занимают процессы получения и формообразования дисперсных материалов: плазменная порошковая металлургия – один из наиболее перспективных путей применения

плазмы. Это направление охватывает получение порошков (в том числе ультрадисперсных) плазмохимическим образом (восстановление, синтез), испарением и переконденсацией, диспергированием расплавов, а также процессов формообразования, сфероидации и плакирования. Последний процесс представляет большие возможности для создания композитных материалов. Наиболее освоенными являются процессы получения высокодисперсных порошков металлов и их соединений: карбидов, нитридов, карбонитридов, боридов, силицидов при струйно-плазменном восстановлении оксидного и галоидного сырья. В лабораторном и промышленном масштабах освоены процессы производства высокодисперсных порошков W, Wo, Ta, Nb, карбидов Ta, Nb, Ti, Si, B, W, V, Zr, Hf, нитридов Ti, Si, Nb, Ta, B, V, карбонитридов, боридов, силицидов и других соединений при восстановлении оксидов, хлоридов, фторидов и других солей этих элементов при контакте с водородом, природным газом, аммиаком, азотом и при использовании дуговых, высокочастотных и сверхвысоко частотных генераторов низкотемпературной плазмы [5–10].

В качестве примера рассмотрим возможное использование ПХ технологий в Карелии, где сложилась следующая ситуация:

– с одной стороны, в результате производственной деятельности лесопромышленного комплекса (лесных, деревообрабатывающих и целлюлозно-бумажных предприятий) накоплены и ежегодно образуются сотни тысяч тонн органических отходов, которые, в основном, выбрасываются и загрязняют окружающую среду. Утилизация данных отходов является актуальной задачей;

– с другой стороны, имеются рудные ископаемые (оксиды металлов железа, титана, олова, цинка, меди, ванадия и др.), которые могут использоваться для получения металлов и сплавов. Поиск способов и технологий, способствующих вовлечению в производство данных ископаемых (то есть развития металлургии), также является актуальной задачей.

Имеющийся в Карелии Костомукшский ГОК сосредотачивает в себе наиболее экологически «грязную» часть доменного производства и производит к тому же наименее ценную продукцию (окатыши) в цепочке доменного производства.

Для улучшения данной ситуации, повышения степени передела исходного сырья и повышения стоимости конечной продукции и увеличения рентабельности ГОКа является перспективным дооснащение (хотя бы частично) его агрегатами бескоксовой металлургии, тем более, что исходное сырье ГОКа (магнетитовые

концентраты), содержащие более 65 % железа, допускает дальнейшую металлизацию. При этом в качестве восстановителя может использоваться синтез-газ, получаемый при пиролизе органического сырья, в основном, растительного происхождения: древесное сырье, торф, отходы лесной, деревообрабатывающей и целлюлозно-бумажной промышленности, а также бытовых отходов (в Карелии отсутствуют ископаемые восстановители – природный газ, нефть, уголь).

В качестве дополнительных агрегатов бескоксовой металлургии здесь могут быть использованы агрегаты, схемы которых приведены на рис. 4, 5. В табл. 1 приведены некоторые экономические показатели организации производства мощностью 500 тыс. тонн по переработке железорудных окатышей Костомукшского ГОКа в губчатое железо бескоксовым способом. Считалось, что стоимость восстановительного газа после транспортировки отходов и газификации не будет превышать стоимость восстановителя, полученного из природного газа. При расчетах использовались данные, приведенные в работе [2].

Таблица 1

Некоторые ориентировочные показатели для производства первичного железа на Костомукшском ГОКе по внутренним ценам России 2000г.

Исходное сырье	Железорудные окатыши
Продукция	Губчатое железо в форме окатышей
Мощность	500 000 тонн в год
Сухие органические отходы	500 000 тонн в год
Расход электроэнергии (в зависимости от степени применимости плазмы)	5–500 миллионов кВт·ч.
Капитальные затраты на строительство	30 млн. долларов США
Себестоимость 1 тонны губчатого железа	44 долл. США
Цена на рынке СНГ за 1 т	50–60 долл. США
Цена на рынке Европы и США	130–180 долл. США

Однако более существенным улучшением ситуации явилось бы переход не только к бескоксовой, но и безагломерационной технологии.

Концентраты Костомукшского ГОКа чрезвычайно мелки (размеры частиц меньше 60 мкм). Материалы именно такой степени измельченности успешно применяются в плазменных метода переработки, в том числе и при восстановлении оксидов металлов.

Поэтому, данные концентраты напрямую, без какого либо укрупнения могут использоваться в плазмохимических технологиях восстановления и получения первичного железа как в дисперсном, так и в компактном виде. При этом из

технологической цепочки исключались бы многие стадии, в том числе наиболее экологически «грязные» стадии агломерации.

Однако в отличие от вышеприведенной технологической схемы металлизации окатышей, которая достаточно хорошо отработана в мире, безагломерационная схема восстановления такого мелкодисперсного концентрата разработана пока недостаточно для промышленного воплощения.

Данная технология разрабатывается в Петрозаводском университете. На рис. 6 представлена схема установки для обработки процессов прямого восстановления магнетитовых концентратов на лабораторном уровне с электрической мощностью до 30 кВт и производительностью до 20 кг концентрата в час.

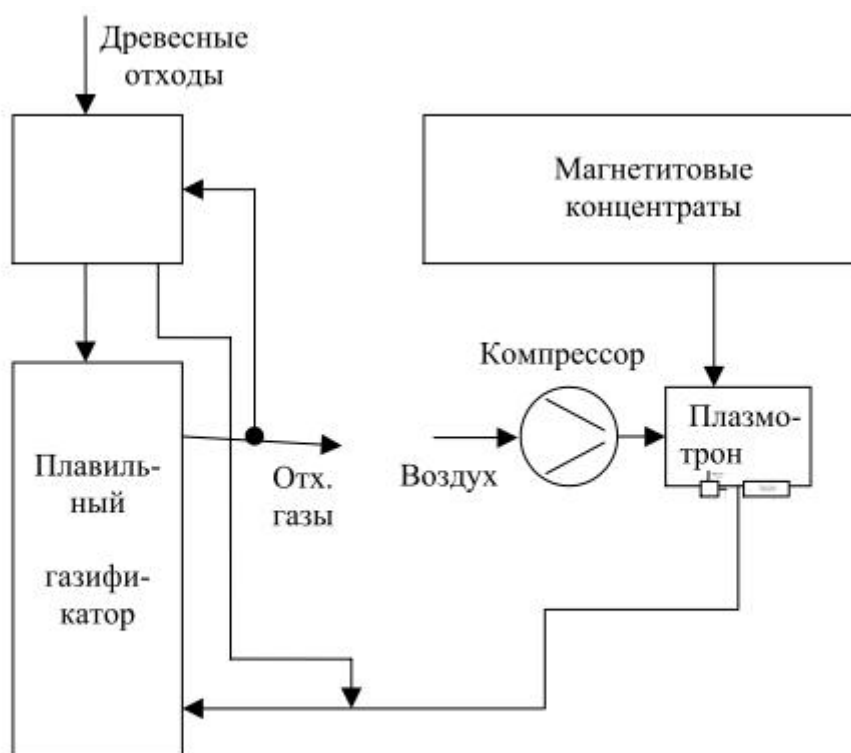


Рис. 6. Схема лабораторной технологической установки для восстановления магнетитовых концентратов древесными отходами

Основным недостатком плазменных технологий, до сих пор сдерживающих их широкое применение, является потребление большого количества электроэнергии. Однако при наличии достаточно дешевого органического сырья потребление электроэнергии можно существенно уменьшить за счет окисления (сжигания) части этого сырья, то есть перейти от чисто плазменных к топливно-плазменным методам, а генераторы плазмы (плазмотроны) использовать только для поддержания и стабилизации необходимых температурных режимов с минимальным потреблением электроэнергии. Табл. 2

иллюстрирует степень уменьшения потребления электроэнергии при прямом восстановлении концентратов древесными отходами на упомянутой установке.

Таблица 2

Соотношение затрат электроэнергии и сухой древесины на восстановление 1 кг железа из магнетитового концентрата (67 % Fe) с воздушным дутьем при 100 % восстановлении

Масса древесины на 1 кг Fe (кг)	Масса древесины на 1 кг концентрата (кг)	Содержание воздуха (в массовых % к древесине)	Соотношение масс концентрата и древесины	Потребление электроэнергии (кВт·ч/кг Fe)
0,50	0,33	0	3,0	1,1
0,68	0,45	25	2,2	0,8
0,84	0,56	67	1,8	0,7
1,07	0,71	100	1,4	0,5
1,16	0,77	122	1,3	0,3
1,50	1,00	150	1,0	0
2,10	1,40	186	0,7	-1,1

Лекция 18

ОСНОВЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ И РЕКОМЕНДАЦИИ ПО РАСЧЕТУ И КОНСТРУИРОВАНИЮ

8.1.1. ТРЕБОВАНИЯ К МАШИНАМ И АППАРАТАМ. ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ

При большом разнообразии типов и конструкций химических аппаратов большей частью они, состоят (рис. 1.1) из следующих основных стандартных и унифицированных элементов: корпуса 1 (цельносварного из обечаек или собранного из царг на разъемных соединениях); крышки 2 и днища 7; штуцеров 3 для ввода и вывода рабочих сред или присоединения к аппарату различных устройств; люка-лаза 4 и смотровых окон; опоры 5; внутренних устройств 6, конструкция которых определяется технологическим назначением аппарата (тарелки, насадка, перемешивающие органы, трубный пучок, змеевики и др.); строповых устройств 8 для монтажа аппарата.

Конструктивное оформление этих элементов, для большей части аппаратов одинаковое, определяется соответствующей нормативно-технической документацией.

Основные детали и сборочные единицы машин химических производств: станина (корпус, опорная плита или основание); рабочий орган (например, у центрифуги — ротор, у барабанной сушилки — вращающийся барабан); подшипниковые узлы, служащие опорами вращающегося рабочего органа; привод (электрический, пневматический или гидравлический); элементы механических передач; крепежные элементы (болты, шпильки, гайки, винты, шайбы и др.).

Современный уровень производства требует проектирования и изготовления химических машин и аппаратов высокого качества. Это возможно при оптимальном сочетании следующих показателей: надежности, назначения, технологичности, транспортабельности, стандартизации и унификации, безопасности. Кроме того, учитывают эргономические, эстетические, патентно-правовые экологические и экономические показатели.

Специфические условия работы химического оборудования, характеризующиеся часто высокими рабочими параметрами (температурой, давлением,

концентрацией и коррозионной активностью рабочих сред), определяют следующие требования к машинам и аппаратам химической промышленности. " Техническая прочность, определяющая способность конструкции выдерживать рабочие нагрузки, — основной показатель безопасной эксплуатации оборудования (обеспечивают соблюдением при конструировании соответствующих расчетных нормативов).

2. Устойчивость — способность конструкции сохранять в рабочем состоянии свою первоначальную форму (обеспечивают учетом при прочностных расчетах силовых факторов, способствующих потере устойчивости, например изгибающего момента от ветровых нагрузок для вертикальных аппаратов, установленных на открытых площадках).

3. Срок службы аппарата или машины — продолжительность его эксплуатации (обычно принимают равным 10 ... 15 годам).

Для обеспечения долговечности при определении исполнительной толщины s стенки элемента к его расчетной толщине s_p добавляют сумму прибавок c :

$$s = s_p + c;$$
$$c = c_1 + c_2 + c_3, \quad (1.2)$$

где c_1 — прибавка для компенсации коррозии и эрозии; c_2 — прибавка для компенсации минусового допуска по толщине листа, из которого изготавливают данный элемент (c_3 определяют по [9, табл. 2,22] или по стандарту на листовую прокат); c_3 — технологическая прибавка, учитывающая утонение элемента при его изготовлении (штамповке, вытяжке и др.)-

$$c_1 = \pi \tau, \quad (1.3)$$

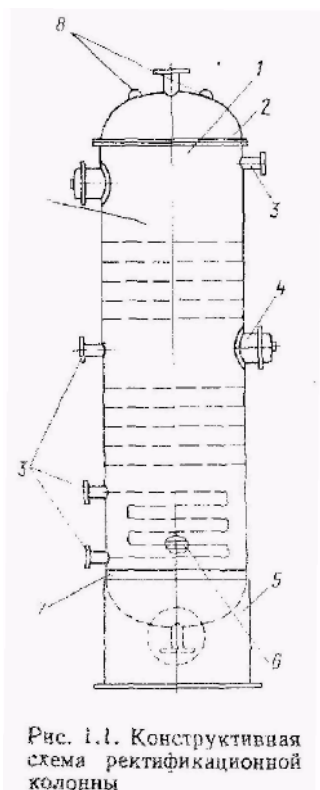
где π —• проникаемость, т. е, скорость поверхностной коррозии, конструкционного материала, мм/год (принимают в зависимости от рабочей среды) [9, *гл*, 9]; τ — срок службы аппарата.

При $\pi \leq 0,05$ мм/год принимают $c_1 =$

— 1 мм. Прибавки c_2 и c_3 учитывают, если их сумма превышает 5% s_p .

4. Герметичность — способность конструкции машины или аппарата не пропускать находящуюся в них под давлением среду, так как ее утечка может привести к аварии или отравлению персонала; достигают изготовлением цельносварных конструкций или установкой уплотнений в разъемных соединениях,

5. Конструктивное совершенство — простота устройства, обслуживания, ремонта, соответствие эргономическим, экологическим,



логическим, эстетическим и патентно-правовым показателям; безопасность при эксплуатации.

Технологичность конструкции — простота и невысокая трудность изготовления, применение в конструкции стандартных и унифицированных элементов.

7 Надежность — свойство аппарата сохранять во времени функциональные возможности при требуемых параметрах.

8 Функциональная эффективность — высокие производительность и КПД. возможность проведения высокоинтенсивных процессов в условиях непрерывного автоматизированного производства.

9 Транспортабельность — возможность транспортирования оборудования комплектно или блоками с завода-изготовителя к месту монтажа. Железнодорожным транспортом можно перевозить только габаритное оборудование (ГОСТ 9238—83). По согласованию с МПС допускают к перевозке аппараты следующих массы M_7 диаметра D и длины L (не более):

M , т	400	240	120	120	120
D , мм	4380	3900	4000	3800	3200
L , м	11	22	21	37	48

10. Экономичность — минимальная стоимость проектирования, изготовления и эксплуатации; низкие удельные энерго- и металлоемкость; быстрая окупаемость.

11. Конкурентоспособность — хороший товарный вид и соответствие требованиям мировых стандартов.

Указанные требования взаимосвязаны, поэтому необходимо их оптимальное сочетание.

Основными параметрами, по которым выбирают конструкционный материал для изготовления аппаратов и выполняют прочностной расчет их элементов, являются давление, температура, а также вид и концентрация рабочей среды. Различают рабочее, расчетное, условное и пробное давления.

Рабочее давление — максимальное внутреннее избыточное или наружное давление при нормальном протекании процесса (без учета гидростатического давления и допускаемого повышения давления при срабатывании предохранительных устройств). Рабочее давление определяется технологическим режимом.

Расчетное давление — максимально допускаемое при эксплуатации рабочее давление, на которое производят прочностные расчеты элементов; обычно его принимают равным рабочему давлению (подробные рекомендации). Давление p_v — избыточное рабочее давление в аппарате (изделии) при температуре 20 °С (без учета гидростатического давления ГОСТ 9493-80 (СТ СЭВ 1327-78) устанавливает стандартный ряд значений p_v от 0,1 до 100 МПа.

Пробное давление $P_{пр}$ — максимальное давление, при котором аппарат (изделие) испытывают на прочность и плотность после его изготовления, а также периодически (1 раз в восемь лет) в процессе эксплуатации. Значения $p_{пр}$ принимают по данным [9, 13].

Рабочая температура — температура среды, соприкасающейся с поверхностью аппарата при нормальном протекании в нем технологического процесса.

Расчетная температура — наибольшая температура стенки аппарата при работе. Этот параметр используют для определения физико-механических характеристик конструкционных материалов и расчета допускаемых напряжений. При положительных температурах расчетную температуру принимают равной

максимальной температуре стенки, при отрицательных — равной 20 °С;

Подробные рекомендации приведены в работе [10, с. 8]. ;

Для серийно изготавливаемых теплообменных аппаратов, трубопроводной арматуры и некоторых других изделий их эксплуатационные рабочие параметры (давление, температура) заранее не известны, поэтому их проектируют на определенные температурный интервал и условное давление. В стандартах на эти изделия имеются таблицы, позволяющие по рабочей температуре и известному условному давлению определить предельное (максимальное) рабочее давление. При выборе некоторых элементов аппаратов (штуцеров, фланцев, люков-лазов и др.) наоборот, по рабочим температуре и давлению по указанным таблицам определяют условное давление. Например: 1) для кожухотрубчатого теплообменника типа Н, изготовленного на $p_y = 1,6$ МПа, при рабочей температуре $t = 300$ °С предельное рабочее давление $p = 1,2$ МПа [8, табл. 11;

2) для выбора фланца, изготовленного из углеродистой стали' обыкновенного качества по заданным рабочей температуре ($t = 300$ °С) и рабочему давлению ($p = 1,2$ МПа), можно определить по ГОСТ 356—80 (табл. 2) условное давление $p_y = 1,6$ МПа, по которому выбирают тип фланца.

Для выполнения прочностных расчетов элементов аппаратов должны быть известны значения их базовых диаметров. Для аппаратов (их элементов), изготавливаемых из листовых материалов, базовым является внутренний диаметр D , изготавливаемых из труб — наружный диаметр D_H . ГОСТ 9617—76 устанавливает следующие ряды значений базовых диаметров, мм:

для аппаратов, изготавливаемых из стальных листов и поковок ($\sigma_{0.2}$) — 400; (450); 500; (550); 600; (650); 700; 800; 900; 1000; (1100); 1200; (1300); 1400; (1500); 1600; (1700); 1800; (1900); 2000; 2200; 2400* 2500; 2600; 2800; 3000; 3200; 3400; 3600; 3800; 4000; 4500; 5000; (5500); 5600; 6300; (6400); 7000; 7500; 8000; 8500; 9000; 9500; 10 000; 11 000; 12 000; 14 000; 16 000; 18 000; 20 000;

для аппаратов, изготавливаемых из цветных металлов и сплавов ($\sigma_{0.2}$) — 200; 250; 300; 350; 400; 450; 500; 550; 600; 650; 700; 800; 900; 1000; 1100; 1200; 1300; 1400; 1500; 1600; 1700; 1800; 1900;

2000- 2200; 2400; 2500; 2600; 2800; 3000; 3200; 3400; 3600; 3800;

^{400°} а аппаратов, изготавливаемых из стальных труб (D_H) — 159 168 219; 273; 325; 377; 426; 480; 530; 630; 720; 820; 920; 1026-П20; 1220; 1320; 1420.

Для выбора фланцев, штуцеров, трубной арматуры, труб принят так называемый условный проход $\xi >_y$, т. е. внутренний номинальный диаметр присоединительных частей изделия. Он может совпадать и не совпадать с фактическим внутренним диаметром; например, для чугунных труб эти диаметры равны, а для стальных — различны, так как последние изготавливают по наружному диаметру, а внутренний диаметр зависит от толщины стенки. Установлен следующий ряд D_y , мм: 3; 6; 10; 15; 20; 25; 32- 40- 50- 65; 80; 100; 125; 150; 200; 250; 300; 350; 400; 500; 600; 800; 1000; 1200; 1400; 1600; 2000; 2400; 3000; 3400; 4000.

ГОСТ 13372—78 устанавливает ряд номинальных объемов корпусов сосудов и аппаратов, изготавливаемых из металлических материалов и пластических масс, m^3 : 0,01; 0,016; 0,025; 0,040; 0,063; 0,100; 0,125; 0,160; 0,200; 0,25; 0,32; 0,40; 0,50; 0,63; 0,80; 1,0; 1,25; 1,6; 2,0; 2,5; 3,2; 4,0; 5; 6,3; 8,0; 10,0; 12,5; 16; 20; 25; 32; 40; 50; 63; 80; 100; 125; 160; 200; 250; 320; 400; 500. Под номинальным объемом понимают внутренний объем аппарата без учета объемов штуцеров, люков-лазов, футеровки, внутренних устройств; внутренний объем отъемных крышек также входит в номинальный объем аппарата.

НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ДОКУМЕНТАЦИЯ ДЛЯ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Машины и аппараты проектируют, изготавливают, испытывают и эксплуатируют в соответствии с единой нормативно-технической документацией, к которой относятся:

«Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением» (сокращенно Правила Госгортехнадзора);

государственные стандарты (ГОСТы) — документы, устанавливающие комплексы норм, правил и требований, единых и обязательных для всех предприятий и организаций страны;

отраслевые стандарты (ОСТы) — документы, действие которых распространяется на конкретную отрасль (например, ОСТ 26 291 – 87. Сосуды и аппараты стальные сварные. Технические требования);

Стандарты предприятия (СТП) — ограничительные, дополняющие или оригинальные документы, обязательны для данного предприятия;

Республиканские стандарты (РСТ) - документы, действие которых распространяется на предприятия(объединения) данной союзной республики;

отраслевые нормалы (ОН) — обычно временно действующие документы, обязательные для предприятий и организаций отрасли; руководящие технические материалы отрасли (РТМ; РД РТМ); технические условия (ТУ).

Правила Госгортехнадзора определяют требования к устройству, изготовлению, испытаниям, монтажу, эксплуатации и обслуживанию сосудов и аппаратов, работающих под давлением. Эти правила распространяются на: сосуды и аппараты, работающие под давлением пара или газа свыше 0,07 МПа; сосуды и аппараты, работающие под давлением воды с температурой выше 115 °С или другой жидкости с температурой, превышающей температуру кипения при давлении 0,07 МПа; баллоны, предназначенные для транспортирования и хранения сжатых, сжиженных и растворенных газов под давлением свыше 0,07 МПа; цистерны и бочки для транспортирования и хранения сжиженных газов, давление паров которых при температуре до 50 °С превышает 0,07 МПа.

За правильность конструкции и расчета аппарата, качество его изготовления, монтажа, эксплуатации, испытаний и соответствие Правилам Госгортехнадзора несет ответственность исполнитель соответствующих работ, оформляемых документально. Рассмотрим основные требования Правил Госгортехнадзора. Требования к конструкции. При конструировании аппарата предусматривают возможность его осмотра, очистки, промывки, продувки и ремонта. Для этого аппараты, подведомственные Госгортехнадзору, с внутренним диаметром более 800 мм снабжают люками овальной или чаще круглой формы с диаметром «в свету» не менее 400 мм. Люк — это устройство, обеспечивающее доступ во внутреннюю полость аппарата и состоящее чаще всего из штуцера и фланцевой крышки. Аппараты с внутренним диаметром 800 мм и менее следует снабжать смотровыми лючками диаметром не менее 80 мм. Крышки люков должны быть отъемными. При массе крышек более 20 кг их обеспечивают поворотными или подъемно-поворотными устройствами. Для аппаратов, снабженных съёмными крышками или штуцерами, обеспечивающими возможность внутреннего осмотра, такие люки не требуются.

Внутренние устройства аппаратов, препятствующие их внутреннему осмотру, изготовляют съёмными. Рубашки, выполняемые снаружи для обеспечения заданного температурного режима в аппарате, разрешается выполнять съёмными или приварными.

Аппарат снабжают штуцерами и бобышками. для установки контрольно-измерительных приборов, регуляторов, предохранительных клапанов и запорной арматуры (задвижек, вентилей, кранов), необходимых для ведения технологического процесса, проведения испытаний и автоматического контроля и регулирования параметров.

Для подъема и установки аппарата его обеспечивают строповыми устройствами.

Разрешается использовать для этих целей элементы аппарата (горловины, штуцера и др.) при соответствующей их прочности.

Сварные швы в корпусе, днищах и крышках должны быть стыковыми и доступными для контроля и осмотра. Тавровые сварные соединения допускаются для приварки плоских днищ, фланцев, трубных решеток, штуцеров. Вырезы под штуцера, люки и другие элементы располагают вне сварных швов. Применяют днища (крышки) эллиптические, полусферические или тарельчатые. Допускается применение конических днищ половина угла при вершине неотбортованных конических днищ должна быть не более 45° . Применение приварных плоских днищ разрешено для аппаратов с внутренним диаметром не более 500 мм. Это ограничение не распространяется на плоские отбортованные днища и трубные решетки.

Аппараты изготовляют из конструкционных материалов, соответствующих требованиям прил. 5 Правил Госгортехнадзора и обладающих хорошей свариваемостью, необходимыми прочностными характеристиками.

Требования к изготовлению. Аппараты выпускают на предприятиях, обеспечивающих по организационному и техническому состоянию качественное изготовление в полном соответствии с требованиями Правил Госгортехнадзора и указанной выше нормативно-технической документации.

Проект аппарата и ТУ на его изготовление должны быть согласованы и утверждены в установленном порядке. Аппараты изготовляют по заранее разработанной технологии с соблюдением предельных отклонений размеров, указанных в чертежах. Завод-изготовитель производит контроль и испытание качества сварных швов согласно нормативно-технической документации.

Каждый аппарат поставляют заказчику комплектно и снабжают паспортом установленной формы, а также инструкцией по монтажу и безопасной эксплуатации. В паспорте указывают: регистрационный номер; разрешение на изготовление аппарата; сведения об основных элементах и комплектующих

изделиях; данные о проведенных испытаниях; сведения о местонахождении аппарата при эксплуатации; фамилию ответственного за исправное состояние; сведения об установке аппарата, замене и ремонте его основных элементов; результаты периодического освидетельствования.

К корпусу аппарата прикрепляют фирменную табличку с указанием следующих паспортных данных: наименование завода-изготовителя; заводской номер аппарата; год изготовления; рабочее давление; пробное давление; допускаемую температуру стенок . аппарата.

Требования к испытанию и эксплуатации. После монтажа, до пуска, аппарат следует зарегистрировать, для чего в местную инспекцию Госгортехнадзора должны быть представлены: письменное заявление администрации предприятия-заказчика; паспорт аппарата; акт, подтверждающий, что монтаж и установка аппарата выполнены в соответствии с проектом и Правилами Госгор-технадзора; схема включения аппарата. О регистрации аппарата делают отметку в паспорте. Аппараты, подведомственные Госгортехнадзору, подвергают техническому освидетельствованию после изготовления и периодически в процессе эксплуатации. Техническое освидетельствование заключается в проведении наружного и внутреннего осмотра и гидравлического испытания.

Осмотр для исследования состояния внутренних и наружных поверхностей и влияния среды на стенки аппарата выполняют не реже 1 раза в два—четыре года [13, табл. 10—15].

Гидравлическое испытание с предварительным внутренним осмотром проводят не реже 1 раза в восемь лет. Оно состоит в следующем. После заполнения аппарата водой и его герметизации доводят давление до пробного, при котором аппарат выдерживают определенное время. Пробное давление:

для сварных аппаратов

$$p_{пр} = 1,25p [\sigma]_{20}/[\sigma],$$

для аппаратов и элементов из литья

$$p_{пр} = 1,5p [\sigma]_{20}/[\sigma],$$

где p — расчетное давление; $[\sigma]_{20}$, $[\sigma]$ — допускаемые напряжения для материала аппарата и его элементов соответственно при температуре 20 °С и расчетной.

Время выдержки аппарата под пробным давлением принимают: 10 мин при толщине стенки $s < 50$ мм; 20 мин при $s = 50 \dots 100$ мм; 30 мин при $s > 100$ мм; 60 мин для литых и многослойных аппаратов независимо от толщины стенки.

Затем давление снижают до рабочего, при котором тщательно осматривают все сварные соединения. Аппарат считают выдержавшим гидравлическое испытание, если нет признаков разрыва, не выявлены течи сварных соединений, нет видимых остаточных деформаций.

После проведения гидравлического испытания в табличке, закрепленной на аппарате, или непосредственно на корпусе указывают несмываемой краской следующие данные: регистрационный номер; разрешенное давление; дату (месяц, год) следующего внутреннего осмотра и гидравлического испытания.

При невозможности проведения гидравлического испытания аппарата (большие напряжения от массы воды, наличие внутренней футеровки) выполняют пневматические испытания воздухом при том же пробном давлении. Это допускается только при положительных результатах тщательного внутреннего осмотра и прочностных расчетов. При испытании аппарат должен находиться под пробным давлением в течение 5 мин; затем давление снижают до рабочего и осматривают аппарат с проверкой плотности сварных швов и разъемных соединений мыльным раствором. Остукивание сварных швов аппарата под давлением запрещается. Аналогично проводят пневматическое испытание аппаратов, работающих с горючими, взрывоопасными или токсичными средами; при этом пробное давление принимают равным рабочему.

Качество приварки укрепляющих колец, патрубков, штуцеров и уплотнительных поверхностей фланцев, облицованных листовой коррозионно-стойкой сталью, проверяют пневматическим испытанием при давлении 0,4 ... 0,6 МПа с предварительным смачиванием швов мыльным раствором.

Пуск, остановку и испытание в зимнее время аппаратов, установленных на открытом воздухе, проводят в соответствии со специальным регламентом, определяющим допускаемые рабочие давления в зависимости от температуры воздуха, а также скорость повышения или снижения рабочей температуры (ОСТ 26 291—87, с. 226).

Стандартизация и унификация в химическом машиностроении. Нормативно-техническая документация устанавливает: типы, параметры, конструкции, размеры и расчетные нормативы химического оборудования; марки и сортамент применяемых конструкционных материалов; типовые технологические процессы для серийно изготавливаемых машин и аппаратов; правила приемки; методы контроля (испытаний, анализа, измерений); правила маркировки, упаковки, транспортирования, эксплуатации и ремонта. Это — результат проводимой в

отрасли работы по стандартизации, т. е. установлению и применению единых правил для упорядочения деятельности по определенным направлениям. Кроме того, уделяют внимание опережающей и комплексной стандартизации. Всю конструкторскую и техническую документацию выполняют в соответствии с требованиями стандартов единых систем: конструкторской (ЕСКД) и технологической (ЕСТД) документации, допусков и посадок (ЕСПД), технологической подготовки производства (ЕСТПП), защиты от коррозии и старения изделий (ЕСЗКС), системы стандартов безопасности труда (ССБТ) и др.

Унификация, т. е. рациональное сокращение многообразия типов и размеров изделий и их элементов, позволяет создавать различное оборудование из одних и тех же элементов. Это облегчает и ускоряет проектирование, подготовку производства и изготовление машин и аппаратов.

Аналогичное значение имеют агрегатирование и специализация. Агрегатирование – создание машин, аппаратов и других изделий из ограниченного числа стандартных или унифицированных деталей и сборочных единиц, обладающих геометрической и функциональной взаимозаменяемостью. Специализация — сосредоточение предприятий выпуска ограниченного числа типов изделий.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ПО ПРОЕКТИРОВАНИЮ ХИМИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Основные этапы разработки конструкторской документации.

1. **Техническое задание.** По исходным данным заказчика исполнитель определяет назначение проектируемого изделия и требования к нему, разрабатывает техническое задание с учетом показателей качества изделия, согласует его с заказчиком и утверждает в вышестоящей организации.
2. **Техническое предложение** (обозначают буквой П). Подобрал и изучив необходимый информационный материал, исполнитель обосновывает технико-экономическую возможность создания изделия, разрабатывает техническое предложение, которое затем рассматривают и утверждают.
3. **Эскизный проект** (обозначают буквой Э). Исполнитель разрабатывает конструкторскую документацию, содержащую принципиальные конструкторские решения, пояснения устройства и принципа работы изделия, основные его параметры, выполняет основные схемы, чертежи общего вида,

ответственных сборочных единиц и наиболее важных деталей. Эскизный проект рассматривают и утверждают.

4. **Технический проект** (обозначают буквой Т) — совокупность конструкторских документов, которые содержат окончательные технические решения, дают полное представление о конструкции изделия, учитывают все предъявляемые к нему требования и показатели качества в их оптимальном сочетании, включают необходимые расчеты и исходные данные для разработки рабочей конструкторской документации.

5. **Рабочая документация** (обозначают буквой О). Для опытного образца изделия исполнитель разрабатывает конструкторскую документацию, необходимую для изготовления всех деталей и сборки изделия, т. е. рабочие чертежи и спецификации. По результатам изготовления и испытания образца исполнитель корректирует конструкторские документы. Для серийного или массового производства исполнитель также корректирует конструкторские документы (обозначают буквой Б) по результатам изготовления головной серии.

Конструкторские документы на изделия единичного производства, т. е. для одnorазового изготовления одного или нескольких изделий, обозначают буквой И. Процесс проектирования современного химического оборудования и подготовка рабочей документации для его изготовления длительны и очень трудоемки. Применение систем автоматизированного проектирования (САПР) повышает качество проектирования, уменьшает сроки и материальные затраты, сокращает число инженерно-технических работников.

Последовательность проектирования химических аппаратов. В техническом задании на проектирование аппарата (установки)

обычно указывают следующие данные: тип или вид аппарата; вид и рабочие параметры процесса; физико-химические свойства перебатываемых и получаемых продуктов, производительность.

Каждый вид аппарата проектируют по конкретной методике, но последовательность проектирования для большей части химических аппаратов следующая.

1. Составление уравнения (или системы уравнений) материального баланса по общему принципу, т. е. с учетом количеств исходных, промежуточных и конечных продуктов. Решая это уравнение, определяют расход неизвестного материального потока который является исходным параметром для дальнейшего расчета. Например, при проектировании ректификационной колонны из

составленной системы двух уравнений материального баланса вычисляют количества дистиллята и кубового остатка.

2. Составление и решение уравнения теплового баланса для аппаратов, в которых проведение технологического процесса сопровождается выделением или поглощением теплоты. Уравнение составляют в соответствии с законом сохранения энергии, т. е. с учетом всех статей тепловых потоков. При его решении определяют количество передаваемой теплоты, а затем расход теплоносителя (греющего пара, охлаждающей воды и др.).

3. Выполнение конструктивного расчета, т. е. определение основных размеров аппарата (диаметра, длины, высоты) и площади теплообменной поверхности с последующей компоновкой ее в конструкцию. Конструктивный расчет проводят по конкретной для данного типа аппарата методике. Вычисленные размеры округляют до стандартных значений, принимаемых из приведенных выше рядов. Рассчитывают диаметры штуцеров. Выбор по стандартам или каталогам аппарата, наиболее близкого к рассчитанному по размерам и параметрам. Составление конструктивной схемы аппарата.

5. Выполнение гидравлического расчета аппарата для определения сопротивления материальным потокам и сравнения с нормой.

Выбор конструкционных материалов с соответствующими механическими характеристиками при рабочих параметрах.

Расчет на прочность основных элементов аппарата (обечаек, днищ, крышек, фланцевых соединений и др.) с учетом их рабочих нагрузок. Округление полученных размеров до стандартных значений; выбор элементов и обозначение по соответствующим стандартам.

Выполнение чертежа общего вида аппарата в рабочем положении с разрезами и сечениями, позволяющими наиболее полно показать его конструкцию.

9. Выполнение рабочих чертежей деталей и сборочных единиц. Большое значение имеет умение составлять алгоритмы перечисленных расчетов, позволяющие решать проектно-конструкторские задачи с помощью ЭВМ.

Проектные и проверочные расчеты на прочность. В зависимости от практических целей выполняют проектные и проверочные расчеты на прочность элементов машин и аппаратов.

При проектных расчетах в основном определяют размеры элементов (толщины стенок корпусов, днищ, крышек и др.)* Проектные расчеты проводят при

проектировании новых машин и аппаратов. Их выполнение, как правило, сочетают с элементами конструирования, т. е. выбором для деталей и сборочных единиц определенной конфигурации; некоторыми размерами, определение которых нецелесообразно, задаются конструктивно.

При проверочных расчетах определяют фактически возникающие в элементах напряжения и сравнивают их с допускаемыми при заданной температуре.

Проверочные расчеты предназначены для проверки возможности использования предварительно выбранного аппарата в конкретных условиях эксплуатации.

Напряжения, возникающие в элементах машин и аппаратов. В зависимости от конструкции и вида действующих силовых факторов в элементах машин и аппаратов возникают различные напряжения.

1. В соответствии с безмоментной теорией прочностных расчетов стенки аппаратов, нагруженных внутренним избыточным давлением, представляют собой оболочки, в которых действуют меридиональные σ_m и кольцевые (тангенциальные) σ_{θ} напряжения, а также изгибающие моменты. Упрощая, можно отметить, что под действием внутреннего давления в стенках аппаратов возникают напряжения растяжения σ .

2. Под действием наружного давления, действующего на поверхность аппарата, в его стенке возникают напряжения сжатия σ_c . Возможны два варианта такого состояния аппарата:

аппарат работает под вакуумом, следовательно, его обечайка, крышка, днище подвергаются действию атмосферного давления;

аппарат снабжен наружной рубашкой, и его корпус, находящийся под рубашкой, подвергается действию наружного давления среды, находящейся в рубашке.

Напряжения сжатия возникают также в кольцевых сечениях обечаек вертикальных аппаратов и в их опорах от веса аппарата с его содержимым.

3. В горизонтальных и вертикальных аппаратах под действием изгибающих моментов, возникающих соответственно от весовой и ветровой нагрузок, появляются напряжения изгиба σ_{θ} .

4. Во вращающихся корпусах (барабанные сушилки, кристаллизаторы и др.) и валах машин от действия крутящего $M_{кр}$ и изгибающего M_{θ} моментов возникают напряжения кручения $\tau_{кр}$ и изгиба σ_{θ} .

При проектировании необходимо учитывать, что в рабочих условиях на корпус аппарата и его элементы, как правило, действует несколько силовых факторов

(внутреннее или наружное давление, продольное сжимающая или растягивающая сила F от весовых нагрузок, изгибающий момент M , поперечная сила Q и др., поэтому расчеты на прочность выполняют с их учетом. Учитывают также, что нагрузки могут быть статическими и динамическими.

Допускаемые напряжения $[\sigma]$ — напряжения, при которых обеспечивается прочность аппарата с расчетным запасом и минимальным расходом конструкционного материала.

Допускаемое напряжение при расчете по предельным нагрузкам аппаратов, работающих при статических нагрузках и выполненных из стали:

углеродистой и низколегированной

$$[\sigma] = \eta \min \left(\frac{\sigma_T \text{ или } \sigma_{0,2}}{n_T}; \frac{\sigma_B}{n_B}; \frac{\sigma_{10^6}}{n_D}; \frac{\sigma_{1/10^6}}{n_{II}} \right);$$

аустенитной

$$[\sigma] = \eta \min \left(\frac{\sigma_{1,0}}{n_T}; \frac{\sigma_B}{n_B}; \frac{\sigma_{10^6}}{n_D}; \frac{\sigma_{1/10^6}}{n_{II}} \right),$$

где η — поправочный коэффициент ($\eta = 1$ для стальных отливок; $\eta = 0,8$ для отливок, подвергаемых индивидуальному контролю неразрушающими методами; $\eta = 0,7$ — для стальных отливок); σ_T , $\sigma_{0,2}$, σ_B — минимальные значения при расчетной температуре соответственно предела текучести, условного предела текучести (напряжение, при котором остаточное удлинение составляет 0,2%) и временного сопротивления (предела прочности), МПа; σ_{10^6} — средний предел длительной прочности за 10^6 ч при расчетной температуре, МПа; $\sigma_{1/10^6}$ — средний предел ползучести при Допуске на деформацию 1% за 10^5 ч при расчетной температуре, $\sigma_{1/10^6}$ — минимальный условный предел текучести при расчетной температуре (напряжение, при котором остаточное удлинение составляет 1%), МПа; n_T , n_B , n_D , n_{II} — коэффициенты запаса прочности соответственно по пределу текучести, временному сопротивлению, пределу длительной прочности и пределу ползучести.

Допускаемые напряжения выбирают в зависимости от марки материала и расчетной температуры t стенки аппарата или рассчитывают по приведенным формулам. Необходимые справочные данные приведены в ГОСТ 14249—89 и в составленном на его основе приложении к данному пособию. Например, необходимо выбрать допускаемое напряжение для расчета обечайки 1-6Л18Н10Т при расчетной температуре 100°C .

Методы снижения себестоимости химического оборудования:

использование при проектировании машин, аппаратов и другого оборудования систем автоматизированного проектирования (САПР);

применение прогрессивных конструкционных материалов, снижающих металлоемкость выпускаемого оборудования;

стандартизация, унификация, агрегатирование, специализация;

внедрение прогрессивных технологических процессов изготовления оборудования, в том числе типовых процессов на базах специализированных участков;

*

совершенствование технической документации для использования ее в условиях автоматизированного, быстро переналаживаемого, производства;

использование прогрессивных технологий, упрощающих конструкцию и работу химического оборудования.

ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА КОНСТРУКЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Требования к конструкционным материалам. Специфические условия эксплуатации химического оборудования, характеризующиеся широким диапазоном рабочих давлений и температур при коррозионном воздействии среды, определяют следующие требования к конструкционным материалам: высокая коррозионная стойкость материалов в рабочих пределах при рабочих параметрах;

высокая механическая прочность при заданных рабочих давлении, температуре и дополнительных нагрузках, возникающих при гидравлических испытаниях и эксплуатации аппаратов

хорошая свариваемость материалов с обеспечением высококачественных механических характеристик сварных соединений;

относительно низкая стоимость и недефицитность материалов.

конструкционные материалы, применяемые в химическом машиностроении. При проектировании и изготовлении химического оборудования в качестве конструкционных материалов применяют черные металлы и сплавы (стали, чугуны); цветные металлы и сплавы; неметаллические материалы (пластмассы, материалы на основе каучука, керамику, графит и силикатные материалы). По химическому составу и механическим свойствам материалы должны удовлетворять требованиям соответствующих государственных стандартов, технических условий и ОСТ 26 291—87.

Качество и характеристики материалов должен подтверждать завод-поставщик в соответствующих сертификатах.

1, Стали наиболее часто применяют в химическом машиностроении, так как они лучше других материалов удовлетворяют перечисленным требованиям.

Сталь углеродистую обыкновенного качества (ГОСТ 380—88) применяют для изготовления обечаек, днищ, крышек, фланцев, люков, штуцеров, опор и других элементов машин и аппаратов, работающих в интервале температур от —20 до +425 °С и давлении до 5 МПа.

Выпускают сталь марок: Ст0, Ст1кп, Ст1пс, Ст1сп, Ст2кп, Ст2пе, Ст2сп, Ст3кп, Ст3пс, Ст3сп, Ст3Гпс, Ст3Гсп, Ст4кп, Ст4пс, Ст4сп, Стбпс, Ст5сп, СтБГпс, Стбпс, Стбсп.

Сортамент

Марка стали	Цвета маркировки
Ст0	Красный, зеленый
Ст1	Желтый, черный
Ст2	Желтый
Ст3	Красный
Ст3Гпс	Красный, коричневый
Ст3Гсп	Синий, коричневый
Ст4	Черный
Ст5	Зеленый
Стбпс	Зеленый, коричневый
Ст6	Синий

этой стали маркируют следующим образом:

Поставляют сталь следующего сортамента: сталь тонко- и толстолистовую; трубы электросварные прямошовные из сталей Ст2кп, Ст3сп, Ст3пс; поковки из стали Стбсп (ГОСТ 8479—70), ³сталей Ст3, Ст4, Ст5, Стб; сталь угловую равнополочную

и неравнополочную (ГОСТ 8509—86 и ГОСТ 8510—86); прокат горячекатаный квадратный (ГОСТ 2591—88) и др.

Сосуды и аппараты, работающие под давлением с инертными средами рекомендуется изготавливать из стали: СтЗсп, СтЗпс, в интервале температур — 20 ... + 425 °С при давлении до 5 МПа); СтЗсп, СтЗпс, СтЗГпс (при температуре 0 ... +200 °С и Давлении до 5 МПа);

Лекция 19

9. ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ

Обще-технологическая схема включает следующие процессы:

- двухстадийное измельчение до крупности 95 % - 74мкм (первая стадия - полусамоизмельчение, вторая - шаровое измельчение);
- сгущение измельченной руды и цианирование в одну стадию в течение 72ч;
- отмывку продуктов выщелачивания в четырех стадиях цикла противоточной декантации;
- выделение благородных металлов из продуктивных растворов цементацией на цинке в цикле Меррилл-Кроу;
- обезвреживание хвостов выщелачивания перед складированием в хвосто-хранилище методом щелочного хлорирования с дообезвреживанием железным купоросом.

Сгущение, выщелачивание и противоточная декантация

Слив гидроциклонов измельчения будет проходить через щепоудерживающий грохот и затем поступать на сгущение в сгуститель типа High Compression фирмы Outokumpu диаметром 13м. Для ускорения процесса осаждения в сгуститель будет подаваться раствор флокулянта.

Слив сгустителя будет направляться в емкость оборотных растворов, из которой насосом будет подаваться в цикл измельчения.

Нижний продукт сгустителя плотностью 33% твердого будет поступать в первую из семи емкостей выщелачивания диаметром 10м и высотой 12м. Для поддержания кинетики выщелачивания в емкость будет подаваться раствор цианида, для поддержания уровня защитной щелочности (рН 11-12) - раствор

каустика, а также раствор ацетата свинца в качестве ускорителя процесса выщелачивания серебра. Продолжительность процесса цианирования составляет 72ч.

Из емкости в емкость пульпа перетекает самотеком. Перемешивание пульпы в емкости осуществляется механическими лопастными перемешивателями, а также непрерывной подачей сжатого воздуха низкого давления в количестве приблизительно $400 \text{ м}^3/\text{ч}$ в каждую емкость.

Пульпа из последней емкости цианирования насосом подается на отмывку в цикл противоточной декантации (ПТД) для отделения растворенных благородных металлов. Цикл ПТД состоит из четырех последовательно установленных сгустителей типа High Compression фирмы Outokumpu диаметром 15м.

Слив сгустителя I стадии ПТД - богатый раствор - направляется на цементацию в цикл Меррилл-Кроу, сгущенный продукт - на II стадию ПТД. Слив сгустителя II стадии поступает на I стадию ПТД и в цикл выщелачивания, сгущенный продукт - на III стадию ПТД. Слив сгустителя III стадии поступает на II стадию ПТД, сгущенный продукт - на IV стадию ПТД. Основная часть слива сгустителя IV стадии (приблизительно 85%) поступает на III стадию ПТД и ~15% - в емкость оборотных растворов, сгущенный продукт - на обезвреживание.

В питание каждого сгустителя будет подаваться раствор флокулянта для ускорения процесса сгущения.

9.1. РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

9.1.1. Материальный баланс стадии цианирования

Годовая производительность – 300000 т/год

Исходя из годовой производительности рассчитаем часовую производительность:

$$Q = \frac{300000}{365 \cdot 24 \cdot 0.85} = 40.3 \text{ т/час}; \quad (5.1)$$

Исходные данные по руде:

1. Минеральный состав руды, % масс:

- Аргентит (Ag_2S)- 0.0527%;
- Золото (Au)- 0.00037%;
- Пирит (FeS_2)- 7.5%;
- Халькопирит(CuFeS_2)-6,1%;
- Гидрооксид железа ($\text{Fe}(\text{OH})_2$)- 2%;
- Сфалерит(ZnS)- 6%;
- Кварц(SiO_2)- 55%;
- Карбонат никеля(NiCO_3)-0.9%;
- Кальцит(CaCO_3)- 22%;
- Диоксид титана(TiO_2)-0.24693%;
- Следы других минералов- 0,2%;

Элементный состав, % масс:

- Ag- 0.0459%,
- Au- 0.00037%,
- Fe- 6.580%,
- Cu- 2.115%,
- Zn- 4.003%,
- CO_3^{-2} - 12.655%,
- S- 9.75873%,

- TiO_2 - 0.240%,
- Ca- 8.8%,
- Ni- 0.445%,
- SiO_2 - 55%,
- OH-0.157%,

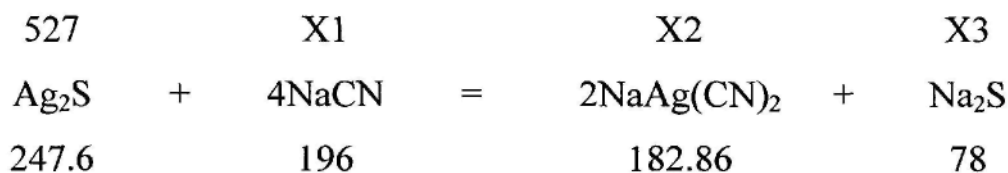
- Остальные примеси- 0,2%;

Раствор NaCN- 0,5% , pH>10;

Далее, вычислим количество NaCN, необходимого для перевода серебра, зо-

лота в раствор, количество воды, кислорода и образовавшихся веществ (начальный расчет будем вести для 1 тонны руды) по реакциям:

- 1) Кварц (SiO_2) 55% - не реагирует с NaCN;
- 2) Халькоперит (CuFeS_2) 6.1%- не реагирует с NaCN;
- 3) Пирит (FeS_2) 7.5%- не реагирует с NaCN;
- 4) Диоксид титана (TiO_2) 0.24%- не реагирует NaCN;
- 5) Примеси 0,2% (примем)- не реагируют с NaCN;
- 6) Аргентит(Ag_2S) 0,0527%- реагирует на 93,6% с NaCN:

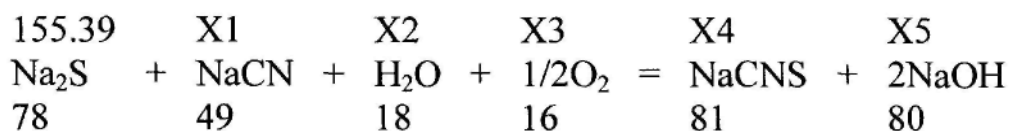


Количество:

$$\text{NaCN } X1 = \frac{493,227 \cdot 196}{247,6} = 390,47 \text{ г/м},$$

$$\text{NaAg(CN)}_2 X2 = \frac{493,272 \cdot 182,86 \cdot 2}{247,6} = 728,59 \text{ г/м},$$

$$\text{Na}_2\text{S } X3 = \frac{78 \cdot 493,196}{247,6} = 155,39 \text{ г/м},$$



Количество:

$$\text{NaCN } X1 = \frac{155,39 \cdot 49}{78} = 97,62 \text{ г/м},$$

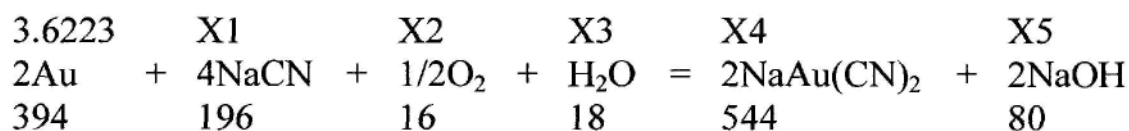
$$\text{H}_2\text{O } X2 = \frac{155,39 \cdot 18}{78} = 35,86 \text{ г/м},$$

$$\text{O}_2 X3 = \frac{155,39 \cdot 16}{78} = 31,87 \text{ г/м},$$

$$\text{NaCNS } X4 = \frac{155,39 \cdot 81}{78} = 161,37 \text{ г/м},$$

$$\text{NaOH } X5 = \frac{80 \cdot 155,39}{78} = 159,37 \text{ г/м};$$

7) Золото (Au) 0.00037% реагирует на 97,9% с NaCN:



Количество:

$$\text{NaCN } X1 = \frac{3,6223 \cdot 196}{394} = 1,82 / m,$$

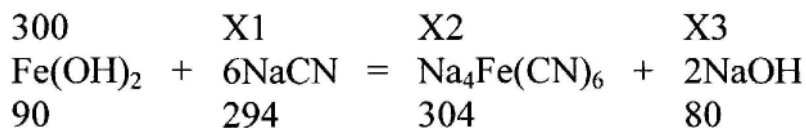
$$\text{O}_2 \quad X2 = \frac{3,6223 \cdot 16}{394} = 0,1472 / m,$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad X3 = \frac{3,6223 \cdot 18}{394} = 0,1652 / m,$$

$$\text{NaAu}(\text{CN})_2 \quad X4 = \frac{3,6223 \cdot 544}{394} = 5,002 / m,$$

$$\text{NaOH} \quad X5 = \frac{3,6223 \cdot 80}{394} = 0,7352 / m;$$

8) Гидроксид железа (FeOH)₂ 2% - реагирует на 1,5% с NaCN:



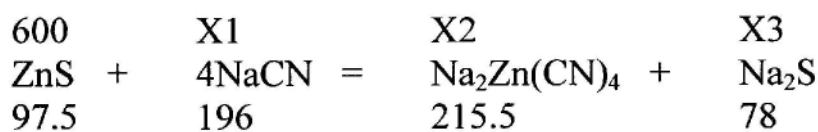
Количество:

$$\text{NaCN } X1 = \frac{300 \cdot 294}{90} = 980,0 \text{ г/м},$$

$$\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{ } X2 = \frac{304 \cdot 300}{90} = 1013,3 \text{ г/м},$$

$$\text{NaOH } X3 = \frac{300 \cdot 80}{90} = 266,667 \text{ г/м};$$

9) Сфалерит (ZnS) 6%- реагирует на 1% NaCN:

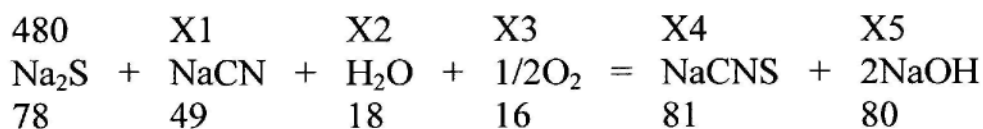


Количество:

$$\text{NaCN } X1 = \frac{600 \cdot 196}{97,5} = 1206,15 \text{ г/м},$$

$$\text{NaZn}(\text{CN})_4 \text{ } X2 = \frac{600 \cdot 215,5}{97,5} = 1326,15 \text{ г/м},$$

$$\text{Na}_2\text{S } X3 = \frac{600 \cdot 78}{97,5} = 480 \text{ г/м};$$



Количество:

$$\text{NaCN } X1 = \frac{49 \cdot 480}{78} = 301,54 \text{ г/м},$$

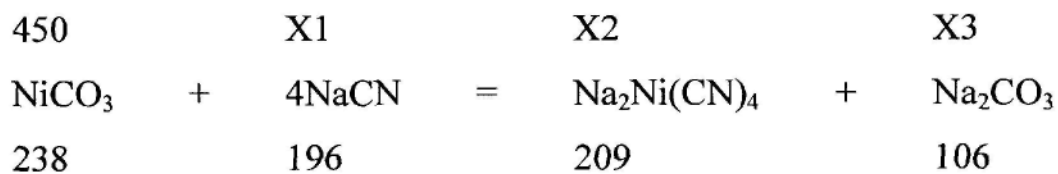
$$\text{H}_2\text{O } X2 = \frac{480 \cdot 18}{78} = 110,77 \text{ г/м},$$

$$\text{O}_2 \text{ X3} = \frac{480 \cdot 81}{78} = 498,462 / m,$$

$$\text{NaCNS} \text{ X4} = \frac{480 \cdot 81}{78} = 498,462 / m,$$

$$\text{NaOH} \text{ X5} = \frac{480 \cdot 80}{78} = 492,312 / m;$$

10) Карбонат никеля (NiCO_3) 0.9%- реагирует на 5% с NaCN :

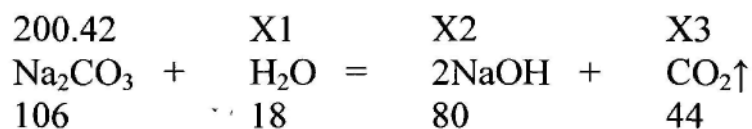


Количество:

$$\text{NaCN} \text{ X1} = \frac{450 \cdot 196}{238} = 370,592 / m,$$

$$\text{Na}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \text{ X2} = \frac{450 \cdot 209}{238} = 395,172 / m,$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ X3} = \frac{450 \cdot 106}{238} = 200,422 / m;$$



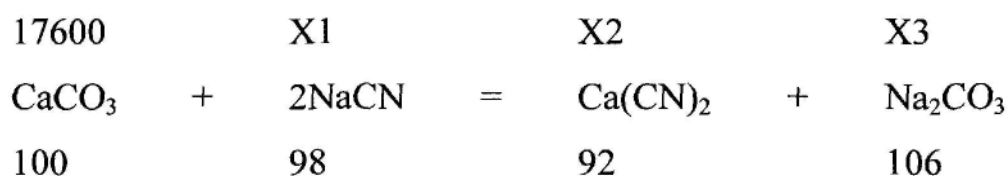
Количество:

$$\text{H}_2\text{O} \quad X1 = \frac{200,42 \cdot 18}{106} = 34,032 / m,$$

$$\text{NaOH} \quad X2 = \frac{80 \cdot 200,42}{106} = 151,262 / m,$$

$$\text{CO}_2 \quad X3 = \frac{44 \cdot 200,42}{106} = 83,192 / m;$$

11) Кальцит (CaCO_3) 22%- реагирует на 8% NaCN:

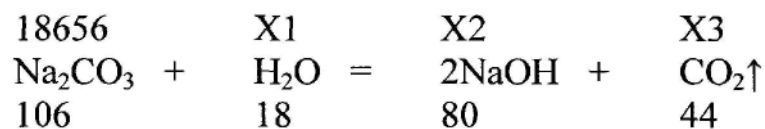


Количество:

$$\text{NaCN} \quad X1 = \frac{17600 \cdot 98}{100} = 172482 / m,$$

$$\text{Ca}(\text{CN})_2 \quad X2 = \frac{17600 \cdot 92}{100} = 16192,88462 / m,$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \quad X3 = \frac{17600 \cdot 106}{100} = 186562 / m;$$



Количество:

$$\text{H}_2\text{O} \quad X1 = \frac{18656 \cdot 18}{106} = 3168 \text{г} / \text{м},$$

$$\text{NaOH} \quad X2 = \frac{18656 \cdot 80}{106} = 14080 \text{г} / \text{м},$$

$$\text{CO}_2 \quad X3 = \frac{18656 \cdot 44}{106} = 7744 \text{г} / \text{м};$$

Сложим полученные данные:

$$\sum \text{NaCN} = 20.59617 \text{кг};$$

$$\sum \text{O}_2 = 0,130477 \text{кг};$$

$$\sum \text{NaOH} = 15.150342 \text{кг};$$

$$\sum \text{CO}_2 = 7,82719 \text{кг};$$

$$\sum \text{NaCNS} = 0.65983 \text{кг};$$

Считаем с учетом воды пошедшей на приготовление раствора:

$$\sum \text{H}_2\text{O} = 10301,43383 \text{кг};$$

В таблицу 5.1 внесем данные с пересчетом на часовую производительность фабрики по руде - 40,3т/час.

Таблица 5.1-Материальный баланс стадии цианирования.

Приход			Расход		
Статьи	т, кг/ч	%	Статьи	т, кг/ч	%
Твердые:			Твердые:		
<i>Ag₂S</i>	21,2381	0,0159	<i>Ag₂S</i>	1,3592	0,001094
<i>Au</i>	0,1491	0,00012	<i>Au</i>	0,0031	2,52·10 ⁻⁶
<i>FeS₂</i>	3022,5	2,43	<i>FeS₂</i>	3022,5	2,43
<i>ZnS</i>	2418	1,95	<i>ZnS</i>	2393,82	1,93
<i>Fe(OH)₂</i>	806	0,65	<i>Fe(OH)₂</i>	793,91	0,64
<i>CuFeS₂</i>	2458,3	1,98	<i>CuFeS₂</i>	2458,3	1,98
<i>SiO₂</i>	22165	17,84	<i>SiO₂</i>	22165	17,85
<i>CaCO₃</i>	8866	7,13	<i>CaCO₃</i>	8157,72	6,56
<i>NiCO₃</i>	362,7	0,29	<i>NiCO₃</i>	344,565	0,28
<i>TiO₂</i>	99,512	0,08	<i>TiO₂</i>	99,512	0,08
<i>Примеси</i>	80,6	0,06	<i>Примеси</i>	80,6	0,065
Сумма:	40300	32,426	Сумма:	39517,29016	31,82
Жидкие:			Жидкие:		
<i>NaCN</i>	830,0256	0,67	<i>NaAg(CN)₂</i>	29,3621	0,02
<i>H₂O</i>	83137,5227	66,9	<i>NaAu(CN)₂</i>	0,2015	0,000162
Сумма:	83967,5484	67,57	<i>Na₄Fe(CN)₆</i>	40,8359	0,03
Газообразные:			<i>NaZn(CN)₄</i>	53,4438	0,04
<i>O₂</i>	5,2582	0,004	<i>Na₂Ni(CN)₄</i>	15,9253	0,01
			<i>Ca(CN)₂</i>	652,5732	0,53
			<i>NaOH</i>	611,5587	0,49
			<i>NaCNS</i>	28,6146	0,02
			<i>H₂O</i>	83007,565	66,79
			Сумма:	84440,08064	67,95
			Газообразные:		
			<i>CO₂</i>	315,4357	0,25
Итого:	124272,8066	100	Итого:	124272,8066	100

9.1.2. Материальный баланс стадии противоточной декантации

На стадии противоточной декантации (промывки), будем считать, что эффективность промывки для всех элементов, растворенных в растворе NaCN одинакова, и составляет $E = 99,3\%$.

Таблица 5.2-Материальный баланс стадии цианирования

Приход			Расход		
Статьи	т, кг/ч	%	Статьи	т, кг/ч	%
Жидкие:			Хвосты:		
			Жидкие		
NaAg(CN) ₂	29,3621	0,024	NaAg(CN) ₂	0,2055	0,00017
NaAu(CN) ₂	0,2015	0,00016	NaAu(CN) ₂	0,0014	1,13 · 10 ⁻⁶
Na ₄ Fe(CN) ₆	40,8359	0,03	Na ₄ Fe(CN) ₆	0,2858	0,0002
NaZn(CN) ₄	53,4438	0,04	NaZn(CN) ₄	0,3741	0,0003
Na ₂ Ni(CN) ₄	15,92535	0,01	Na ₂ Ni(CN) ₄	0,1114	8,99 · 10 ⁻⁵
Ca(CN) ₂	652,5732	0,053	Ca(CN) ₂	4,5681	0,004
NaOH	611,5587	0,49	NaOH	272,93	0,22
NaCNS	28,6146	0,02	NaCNS	9,538	0,01
H ₂ O	83007,565	67	H ₂ O	41503,5	33,48
Сумма:	84440,0802	68,120	Сумма:	41791,5143	33,7
Твердые:			Твердые:		
Ag ₂ S	1,3592	0,001	Ag ₂ S	1,3592	0,001
Au	0,0031	2,5 · 10 ⁻⁶	Au	0,0031	2,5 · 10 ⁻⁶
FeS ₂	3022,5	2,44	FeS ₂	3022,5	2,44
ZnS	2393,82	1,93	ZnS	2393,82	1,93
Fe(OH) ₂	793,91	0,64	Fe(OH) ₂	793,91	0,64
CuFeS ₂	2458,3	1,98	CuFeS ₂	2458,3	1,98
SiO ₂	22165	17,88	SiO ₂	22165	17,88
CaCO ₃	8157,72	6,58	CaCO ₃	8157,72	6,58
NiCO ₃	344,565	0,28	NiCO ₃	344,565	0,28
TiO ₂	99,512	0,08	TiO ₂	99,512	0,08
Примеси	80,6	0,06	Примеси	80,6	0,07
Сумма:	39517,29	31,88	Сумма:	39517,29	31,88
			На осаж-		
			дение		
			Жидкие:		
			NaCNS	19,0766	0,02
			H ₂ O	41504,06	33,48
			NaOH	338,6287	0,27
			NaAg(CN) ₂	29,156642	0,02
			NaAu(CN) ₂	0,20009	0,0002
			Na ₄ Fe(CN) ₆	40,550138	0,03
			NaZn(CN) ₄	53,069738	0,04
			Na ₂ Ni(CN) ₄	15,81376	0,01
			Ca(CN) ₂	648,005247	0,52
			Сумма	42648,5609	34,41
Итого	123957,371	100	Итого	123957,371	100

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрамов, Александр Алексеевич. Переработка, обогащение и комплексное использование твердых полезных ископаемых. Ч. 1, Обогащительные процессы и аппараты : учебник / А. А. Абрамов. — М. : Изд-во Московского гос. горного ун-та, 2001. — 472 с. : ил. — Библиогр.: с. 467.
2. Рахманкулов, Миргит Мирзагитович. Metallургия стратегических металлов и сплавов / М. М. Рахманкулов. — М. : Теплотехник, 2008. — 504 с. : ил. — Библиогр.: с. 500-502.
3. Тарасов, Андрей Владимирович. Metallургия титана : учебное пособие / А. В. Тарасов. — М. : Академкнига, 2003. — 328 с. : ил. — (Учебник для вузов) . — Библиогр.: с. 326-327.
4. Производство тетрахлорида и двуокиси титана / Н. А. Байтенов [и др.] ; Академия наук Казахской ССР (АН КазССР) ; Институт металлургии и обогащения. — Алма-Ата : Наука Каз.ССР, 1974. — 254 с. : ил. — Библиогр.: с. 234-251.
5. Фадеев, Василий Иванович. Современное оборудование для дробления и измельчения руд / В. И. Фадеев. — Л., 1959. — 242 с. : ил. — (Труды Всесоюзного научно-исследовательского и проектного института механической обработки полезных ископаемых "Механобр" ; вып. 123) .
6. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. 2 : учебное пособие / И. В. Шахно [и др.] ; под ред. К. А. Большакова. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Высшая школа, 1976. — 359 с. : ил. — Библиогр.: с. 356-359.
7. Зеликман, Абрам Наумович. Теория гидрометаллургических процессов : учебное пособие для вузов / А. Н. Зеликман, Г. М. Вольдман, Л. В. Белявская. — М. : Metallургия, 1975. — 504 с. : ил. — Библиогр. в конце гл. — Предметный указатель: с. 500-504.
8. Ягодин, Геннадий Алексеевич. Технология редких металлов в атомной технике : учебное пособие / Г. А. Ягодин, О. А. Синегрибова, А. М. Чекмарев. — М. : Атомиздат, 1974. — 344 с. — Список лит.: с. 334-337. — Предм. указ.: с. 338-340.
9. Криворот, Александр Савельевич. Конструкции и основы проектирования машин и аппаратов химической промышленности : учебное пособие для средних специальных учебных заведений / А. С. Криворот. — М. : Машиностроение, 1992. — 400 с. : ил. — (Для техникумов) . — Библиогр.: с. 398.

10. Роговой, Михаил Исаакович. Расчеты и задачи по теплотехническому оборудованию предприятий промышленности строительных материалов : учебное пособие / М. И. Роговой, М. Н. Кондакова, М. Н. Сагановский. — М. : Стройиздат, 1975. — 320 с. : ил. — Библиогр.: с. 302-304.
11. Шишков, Николай Андронович. Безопасность эксплуатации автоклавов / Н. А. Шишков. — М. : Стройиздат, 1978. — 219 с. : ил. — Библиогр.: с. 215-216.
12. Хинт, И. О некоторых основных вопросах автоклавного изготовления известково-песчаных изделий / И. Хинт. — Таллин : Эстонское государственное издательство, 1954. — 79 с. : ил. — Библиогр.: с. 76-77.
13. Смирнов, Николай Николаевич. Химические реакторы в примерах и задачах : учебное пособие / Н. Н. Смирнов, А. И. Волжинский. — Л. : Химия, 1977. — 259 с. : ил.
14. Тимонин, Александр Семенович. Основы конструирования и расчета химико-технологического и природоохранного оборудования : справочник : учебное пособие / А. С. Тимонин ; Московский государственный университет инженерной экологии. — 2-е изд., перераб. и доп. — Калуга : Изд-во Н. Бочкаревой, 2002-.

Интернет ресурсы

1. www.elibrary.ru
2. www.nglib.ru
3. www.window.edu.ru
4. www.zr-hf.ru
5. www.phido.ru
6. www.5ballov.ru
7. www.lib.tpu.ru
8. www.google.com
9. www.bing.com

Thank you for evaluating AnyBizSoft PDF Splitter.

A watermark is added at the end of each output PDF file.

To remove the watermark, you need to purchase the software from

<http://www.anypdftools.com/buy/buy-pdf-splitter.html>